

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Verbindung gegen Säuren. Wenn man ihre wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so erhält man, ohne dass sich Stickoxyde entwickelten, einen flockigen, brannen Niederschlag. Wird jetzt Natronlauge bis zu alkalischer Reaction zugefügt, so geht die Fällung mit prachtvoll rother Farbe in Lösung. Man kann den Versuch beliebig oft wiederholen. Der Niederschlag scheint in Wasser löslich zu sein, zerfällt jedoch, wenn man ihn damit erhitzt. Abfiltrirt und auf Thon getrocknet, verglimmt er beim Erhitzen unter Ausstossung einer dicken Wolke von Stickoxyden.

#### Kalium-*p*-kresylpurpurat und salpetrige Säure.

5 g Purpurat wurden in 400 ccm Wasser aufgelöst, 4.4 g Natriumnitrit hinzugefügt und unter Eiskühlung in 4 Stdn. 50 ccm zehnpromcentige Essigsäure dazugerührt. Dann wurde mit einem Ueberschuss verdünnter Salpetersäure versetzt, von ausfallendem Harz abfiltrirt und eingetrocknet. Dem Salzrückstand liess sich durch Alkohol eine organische Substanz entziehen, die aber nicht krystallisiren wollte. Sie wurde daher mit Wasser aufgenommen, etwas Salpetersäure und Silbernitratlösung hinzugegeben. Es schied sich ein voluminöser Niederschlag ab, der aus rothgelben, mikroskopischen Krystallnadelchen bestand. Da er in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich war, wurde er nur gut ausgewaschen, getrocknet und analysirt.

0.2042 g Sbst.: 0.1455 g CO<sub>2</sub>, 0.0222 g H<sub>2</sub>O. — 0.1684 g Sbst.: 0.1211 g CO<sub>2</sub>, 0.0117 g H<sub>2</sub>O. — 0.1266 g Sbst.: 14.9 ccm N (23°, 746 mm). — 0.1764 g Sbst.: 21.5 ccm N (24°, 750 mm). — 0.2042 g Sbst.: 0.0816 g Ag. — 0.1117 g Sbst.: 0.0443 g Ag.

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>9</sub>N<sub>5</sub>Ag<sub>2</sub>.

Ber. C 19.89, H 0.92, N 12.93, Ag 39.75.

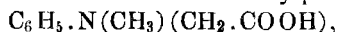
Gef. » 19.45, 19.62, » 1.19, 0.81, » 13.02, 13.26, » 39.96, 39.66.

Ueber die Constitution der dem Silbersalz zu Grunde liegenden Säure vermögen wir bis jetzt nichts Näheres anzugeben.

#### 84. J. Mai: Azofarbstoffe aus Methylphenylglycin.

(Eingegangen am 27. Januar 1902.)

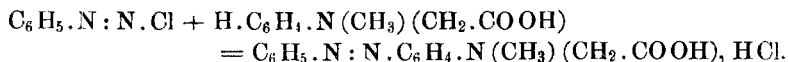
R. Kahn und W. Heimann haben auf meine Veranlassung das dem Dimethylanilin so nahe verwandte Methylphenylglycin,



mit verschiedenen Diazoverbindungen combinirt und dabei zum Theil wohlcharakterisirte Farbstoffe erhalten, die sich in Folge der anwesenden Carboxylgruppe durch grössere Wasserlöslichkeit und Seifenechtheit von denjenigen unterscheiden, welche aus dem Dimethyl-

anilin gewonnen werden. Es sei hier in aller Kürze über derartige Verbindungen referirt. Da, wie wir nachweisen konnten, das Methylphenylglycin schon bei längerem Stehen der kalten, salzsauren Lösungen Kohlensäure langsam abspaltet, kann es mit Vortheil nur zu Reactionen benutzt werden, die in verhältnissmässig kurzer Zeit verlaufen, da sich sonst nur die bekannten Abkömmlinge des Dimethylanilins bilden. Zu unseren Versuchen wurde das rohe Chlorhydrat verwendet, welches durch mehrmaliges Waschen mit Alkohol von anhaftendem Dimethylanilin befreit war.

#### Methylphenylglycin und Diazobenzolchlorid,

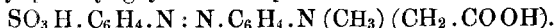


Die in sorgfältigster Weise eingeleitete Reaction lieferte stets leicht verharzende Abscheidungen, welche mit Sodalösung ausgezogen wurden. Aus dem Filtrat fielen durch Aussalzen mit Kochsalz goldschimmernde Kryställchen nieder. Die Ausbeute an Natriumsalz ist jedoch sehr gering; die Verbindung scheint sehr unbeständig zu sein, indem nach und nach Kohlensäure austritt. Die Krystalle werden bald braun und sind alsdann in Wasser resp. Alkalien nur theilweise löslich. Durch Behandlung mit Salzsäure entsteht die freie Säure, welche mit Kochsalz gefällt und aus heisser Chlornatriumlösung umkrystallisirt werden kann. Analysirt wurde das Baryumsalz, welches sich aus der ammoniakalischen Lösung in Gestalt von goldroth fluorescirenden Krystallen gewinnen lässt.

0.1288 g Sbst.: 0.0441 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>Ba. Ber. Ba 20.35. Gef. Ba 20.10.

#### Methylphenylglycin und *p*-Diazobenzolsulfosäure,



5 g Diazobenzolsulfosäure werden unter Eiskühlung in eine Auflösung von 1.5 g Natron in 20 ccm Wasser eingetragen und die Flüssigkeit langsam zur concentrirten Lösung von 4.5 g Methylphenylglycin gegeben. Hat die schwache Gasentwicklung, die kaum zu vermeiden ist, aufgehört, so setzt man unter gutem Umrühren einen starken Ueberschuss von concentrirter Salzsäure hinzu und lässt 2—3 Stunden unter Eiskühlung stehen. Der dunkelblaue, körnige Niederschlag des Chlorhydrats kann zur Reinigung in concentrirter Natronlauge gelöst und mit concentrirter Salzsäure gefällt werden:

0.2795 g Sbst.: 27.1 ccm N (21°, 767 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Cl. Ber. N 10.89. Gef. N 11.14.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das Chlorhydrat mit wenig Wasser überschichtet und mit der berechneten Menge concen-

trirter Natronlauge erwärmt. Aus der Lösung krystallisirt die Säure in braunvioletten, goldfluorescirenden Kryställchen, die sich in Wasser sehr leicht lösen, in Alkohol wenig löslich und unlöslich in Aether und Benzol sind. Sie reducirt langsam Kupfer- und Silber-Lösungen. Trägt man sie in die berechnete Menge Natriumalkoholat ein, so fällt nach mehrmaligem Aufkochen das Natriumsalz aus.

0.1354 g Sbst.: 0.0504 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3\text{SNa}_2$ . Ber. Na 11.70. Gef. Na 12.03.

Das gelb gefärbte Salz ist durch eine geradezu hygroskopische Wasserlöslichkeit ausgezeichnet und unterscheidet sich dadurch von dem sonst sehr ähnlichen Helianthin. Ein Tropfen Wasser genügt, um relativ beträchtliche Mengen des Salzes zu verflüssigen. Die Lösung zeigt ein prächtiges Goldbraun.

Aus der concentrirten, ammoniakalischen Lösung der Säure lässt sich in geringer Menge das ebenfalls leicht lösliche Baryumsalz als hellgelb gefärbter, feinkörniger Niederschlag gewinnen.

0.1238 g Sbst.: 0.0590 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3\text{SBa}$ . Ber. Ba 28.18. Gef. Ba 27.95.

Methylphenylglycin und *m*-Diazobenzolsulfosäure,

$\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})$ .

Metanilsäure wird auf dem bekannten Wege mit salpetriger Säure behandelt und die Diazoverbindung zur concentrirten Lösung des salzsauren Methylphenylglycins gegeben. Bald scheidet sich das Combinationsproduct ab, das durch das Lösen in Ammoniak und Fällen mit concentrirter Salzsäure gereinigt wird.

0.189 g Sbst.: 19 ccm N (20°, 748 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3\text{SCl}$ . Ber. N 10.89 Gef. N 11.31.

Löst man dasselbe in heissem Wasser, so fällt beim Erkalten die freie Säure in braungefärbten Krystallen aus.

0.1800 g Sbst.: 20.2 ccm N (22°, 736 mm). — 0.1310 g Sbst.: 14.6 ccm N (22°, 736 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$ . Ber. N 12.03. Gef. N 12.30, 12.21.

0.1526 g des mittels Natriumalkoholat gewonnenen neutralen Natriumsalzes lieferten 0.0567 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3\text{SNa}_2$ . Ber. Na 11.70. Gef. Na 11.99.

Das Baryumsalz wird als schwerer, brauner Niederschlag gefällt.

0.2654 g Sbst.: 0.1286 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3\text{SBa}$ . Ber. Ba 28.30. Gef. Ba 28.48.

Von dem parasubstituirten Isomeren unterscheidet sich das Analogon des Metanilgelbs durch den geringeren basischen Charakter der freien Verbindung, da ja das Chlorhydrat schon durch heisses Wasser zerlegt wird. Auch sind die Metallsalze des *m*-Derivates weniger leicht löslich.

Methylphenylglycin und *p*-Diazobenzoësäure,  
 $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} (\text{CH}_3) (\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})$ .

Um zu den leicht löslichen, beiderseitig carboxylylirten Körpern zu gelangen, wurden die verschiedenen Diazobenzoësäuren als Ausgangsmaterialien gewählt. Bei der Paarung mit *p*-Diazobenzoësäure entsteht sofort eine rothbraune Fällung, die sich aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisiren lässt, wobei unter Abspaltung der Salzsäure die freie Aminosäure gebildet wird.

0.2185 g Sbst.: 25.2 ccm N ( $18^0$ , 732 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$ . Ber. N 13.41. Gef. N 12.82.

0.1976 g des Baryumsalzes lieferten 0.1031 g,  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3\text{Ba}$ . Ber. Ba 30.58. Gef. Ba 30.66.

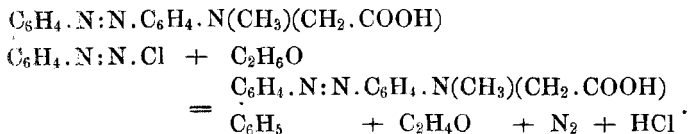
Die isomeren *m*- und *o*-Diazobenzoësäuren lassen sich ebenfalls combiniren, doch sind die Ausbeuten gering und die Producte nicht vollkommen analysenrein zu erhalten.

Methylphenylglycin und Tetrazodiphenylchlorid.

Salzsaures Methylphenylglycin wurde in wenig Wasser gelöst und mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumacetat versetzt. Hierzu wurde unter Kühlung die diazotirte Benzidinlösung gegeben. Der dunkelbraune Niederschlag wurde in heissem Alkohol gelöst und das Filtrat mit Wasser gefällt.

0.2413 g Sbst.: 26 ccm N ( $14^0$ , 745 mm) = 12.42 pCt. N.

Der geringe Stickstoffgehalt lässt sich erklären durch die Annahme, dass nur 1 Mol. Methylphenylglycin in Reaction getreten ist und das Combinationsproduct sich bei Behandlung mit Alkohol in bekannter Weise zersetzt hat:



$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ . Ber. N 12.17. Gef. N 12.42.

In der That konnte das Auftreten von Aldehyd bei der Behandlung mit Alkohol bestimmt nachgewiesen werden.

Im Anhang wurden zum Vergleich die analogen Abkömmlinge des Phenylglycins,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , dargestellt und näher untersucht.

Bei der Wichtigkeit, die das Phenylglycin wegen seiner nahen Beziehung zum Indigo besitzt, ist es wohl von Interesse, einige Modificationen bekannt zu geben, die wir an der Darstellungsmethode von Hausdörfer <sup>1)</sup> angebracht haben. Hausdörfer erhitzt die Mischung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1799 [1889].

von Chloressigsäure, Anilin und Natriumacetat 30—40 Minuten. Wir erhielten sowohl qualitativ als quantitativ die besten Resultate, wenn wir nicht länger als 25 Minuten erwärmten. In diesem Falle zeigte bereits das Rohproduct ein homogenes, weisses Aussehen und war in 80 ccm 10-procentiger Ammoniumcarbonatlösung innerhalb weniger Minuten leicht aufzulösen. Erhitzten wir länger, so erwies sich das Rohproduct stets von braunen bis schwarzen Beimengungen durchsetzt, aus denen bei einem Erwärmen von 40 Minuten oft mehr als ein Drittel der ganzen Ausbeute bestand. Dieses Product bedurfte der doppelten Menge des Lösungsmittels.

Zur schliesslichen Fällung des Phenylglycins neutralisirt Hausdörfer die salzsaure Lösung mit Ammoniak. Wir gaben jedoch nur so viel Ammoniak hinzu, bis eine leichte, in der ganzen Flüssigkeit suspendirte, bleibende Trübung entstanden war. Innerhalb weniger Minuten verdichtet sich dieselbe beim Reiben zu Krystallen, die regenartig zu Boden fallen. Zum Filtrat setzt man Ammoniak, bis Fuchsinpapier gerade nicht mehr entfärbt wird <sup>1)</sup>.

Phenylglycin und Diazobenzolchlorid,  
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ .

30 g Phenylglycin werden in einer Mischung von 20 g concentrirter Salzsäure und 150 ccm Wasser gelöst. Das aus 20 g Anilin erhaltene Diazobenzolchlorid lässt man hinzuffliessen und die Mischung unter Eiskühlung einige Tage stehen. Es scheidet sich das Chlorhydrat in Gestalt eines blaurothen, breiigen Niederschlages aus, der, abfiltrirt und mit Wasser gekocht, die freie Säure liefert. Sehr schöne, goldschimmernde Krystallblättchen erhält man durch Krystallisation aus Alkohol-Wasser (2 : 3). Schmp. 140°.

Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Eisessig, heissem Benzol. Fast unlöslich in Wasser.

0.1358 g Sbst.: 0.3270 g  $\text{CO}_2$ , 0.0710 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0913 g Sbst.: 13.8 ccm N (20°, 736 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ . Ber. C 65.88, H 5.09, N 16.47.

Gef. » 65.63, » 5.80, » 16.75.

Das Natriumsalz wurde mit Natriumalkoholat aus der alkoholischen Lösung der Säure gefällt. Gelbe Krystalle.

0.2739 g Sbst.: 37.8 ccm N (25°, 752 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3\text{Na}$ . Ber. N 15.16. Gef. N 15.22.

0.1874 g Baryumsalz: 0.0684 g  $\text{BaSO}_4$ .

$(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Ba}$ . Ber. Ba 21.24. Gef. Ba 21.45.

<sup>1)</sup> Nähere Angaben in der Dissertation von R. Kahn, Heidelberg 1898.

*p*-Diazotoluolchlorid lieferte bei der Paarung mit Phenylglycin ein Homologes,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , mit ähnlichen Eigenschaften. Analysirt wurden die Säure, das Natrium- und Baryum-Salz.

0.0873 g Sbst.: 12.5 ccm N (24°, 748 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ . Ber. N 15.61. Gef. N 15.69.

0.1156 g Sbst.: 0.0275 g  $\text{NaSO}_4$ . — 0.1566 g Sbst.: 0.0539 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{Na}$ . Ber. Na 7.9. Gef. Na 7.6.

$(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Ba}$ . » Ba 20.3. » Ba 20.2.

Phenylglycin und *p*-Diazobenzolsulfosäure,  
 $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ .

8 g Phenylglycin werden in einer Mischung von 75 ccm Wasser und 5.2 g concentrirter Salzsäure langsam gelöst und alsdann weitere 20 g concentrirter Salzsäure hinzugefügt. 10 g *p*-Diazobenzolsulfosäure werden unter Eiskühlung in eine Lösung von 3.5 g Aetzkali in 50 ccm Wasser eingetragen und in kleinen Parthien in die Phenylglycinslösung gegossen.

Nach kurzer Zeit fällt das Chlorhydrat als violetter Körper aus. Um die Anwendung der festen Diazosäure zu umgehen, arbeiteten wir mit einer frisch bereiteten Lösung von diazotirter Sulfanilsäure und erzielten damit ebenso gute Resultate. Das Salz kann aus stark verdünnter Salzsäure von 50° umkrystallisirt werden.

0.1482 g Sbst.: 0.2470 g  $\text{CO}_2$ , 0.0594 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1154 g Sbst.: 11.8 ccm N 23°, 751 mm). — 0.1394 g Sbst.: 13.8 ccm N (19°, 754 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_3\text{SCL}$ . Ber. C 45.22, H 3.76, N 11.30.

Gef. » 45.45, » 4.45, » 11.37, 11.26.

Behufs Isolirung der freien Aminosäure wird die Substanz mit etwas mehr als der berechneten Menge Natron versetzt, wobei ein deutlicher Farbenwechsel von violett nach olivengrün zu bemerken ist. Man erhitzt zum Kochen, lässt erkalten und krystallisirt aus heissem Wasser um. Das nebenbei entstehende, saure Natriumsalz kann durch Waschen mit heissem Alkohol entfernt werden.

0.2475 g Sbst.: 28.8 ccm N (23°, 753 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$ . Ber. N 12.53. Gef. N 12.98.

Die Säure zersetzt sich oberhalb 250°. Silber- und Kupfer-Lösungen werden durch dieselbe langsam reducirt. Analysirt wurden die beiden Natriumsalze und das Baryumsalz.

Zur Gewinnung des sauren Natriumsalzes wurde 1 g der freien Säure in einer Auflösung von 1.15 g reinem Natron in wenig Wasser bis zur Lösung erhitzt. Aus der erkalteten Lösung fallen broncefarbene Blättchen aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, folgenden Natriumgehalt ergaben.

0.1546 g Sbst.: 0.0295 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_3\text{SNa}$ . Ber. Na 6.44. Gef. Na 6.14.

Das neutrale Natriumsalz kann aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Kochsalz als ziegelrother, voluminöser Körper gefällt werden.

Zur Analyse wurde das Salz jedoch mittels Alkohol und Aether zur Fällung gebracht.

0.1196 g Sbst.: 12.1 ccm N (33°, 765 mm).

$C_{14}H_{11}O_5N_3SNa_2$ . Ber. N 11.08. Gef. N 10.78.

Das Baryumsalz ist hellgelb und von feinkörniger Structur.

0.2516 g Sbst.: 0.1255 g  $BaSO_4$ .

$C_{14}H_{11}O_5N_3S Ba$ . Ber. Ba 29.14. Gef. Ba 29.28.

### Phenylglycin und Diazo-Benzidin.

Die Paarung verlief genau wie beim Methylphenylglycin und lieferte, nach der Behandlung des Rohproductes mit Alkohol, einen Körper von der Formel



0.1103 g Sbst.: 12.1 ccm N (8°, 735 mm). — 0.124 g Sbst.: 13.8 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$ . Ber. N 12.68. Gef. N 12.75, 12.83.

Zur Ermittlung der Constitution des einfachsten Combinationsproductes wurden Versuche angestellt, den Körper durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Amidoazobenzol zu gewinnen. Aber weder Chloressigsäure, noch deren Ester oder Bromessigsäure liessen eine Reaction in dem gewünschten Sinne erkennen. Dagegen konnten wir mit Hilfe von Chlorkohlensäureestern mit Leichtigkeit die Carboxyalkylgruppe einführen. Man arbeitet in Benzollösung nach bekanntem Verfahren.

Der Methylester von der Formel  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COOCH_3$ , krystallisirt aus Alkohol-Wasser (1:1) in gelbrothen Nadeln.

0.1085 g Sbst.: 16.4 ccm N (25°, 738 mm). — 0.2605 g Sbst.: 38.9 ccm N (25°, 738 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ . Ber. N 16.47. Gef. N 16.35, 16.15.

Der Aethylester wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0.2050 g Sbst.: 28.6 ccm N (20°, 743 mm). — 0.1963 g Sbst.: 0.4855 g  $CO_2$ , 0.1090 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{15}O_2N_3$ . Ber. C 66.91, H 5.57, N 15.61.

Gef. « 67.45, » 6.16, » 15.59.

Bern, den 24. Januar 1902.