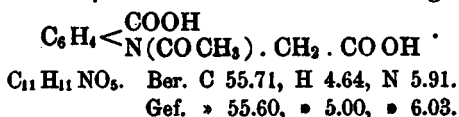


Acetindoxylsäureester, Diacetindoxyl<sup>1)</sup> u. A., welche z. B. mit gewöhnlicher 95-procentiger Schwefelsäure beim Erhitzen und auch mit Alkalilauge bei Zimmertemperatur Indoxyl bezw. Indigo geben.

Durch Verseifung des Esters mit Alkalien gewinnt man Acetphenylglycincarbonsäure; weisse Krystalle aus Wasser oder Methylalkohol. Schmp. etwa 210° unter Zersetzung.



Die Säure hat Hr. Walther Meusel mit der aus Acet-*o*-tolylglycin dargestellten Acetphenylglycincarbonsäure<sup>2)</sup> verglichen; beide sind identisch.

Die Acetylsäure verwandelt sich ebenso leicht wie der Acetdiäthylester beim Erhitzen auf 100° mit rauchender Schwefelsäure (mehr als 99.3 pCt. Schwefelsäure enthaltend) in Indigosulfosäuren, dagegen fehlt die Fähigkeit zur Condensation mit kochender, verdünnter Alkalilauge. Beim Erhitzen mit ätzendem Alkali auf höhere Temperatur entsteht Indoxyl oder Indoxylsäure, wie aus Phenylglycincarbonsäure<sup>3)</sup>, so auch aus den Derivaten derselben, aus Estern und Estersäuren, aus Acetylestern und Acetylsäure u. A.

Eine ausführliche Abhandlung über die Indigo-Synthesen aus Phenylglycincarbonsäure wird später in Liebig's Annalen erscheinen.

### 83. Richard Willstätter und Rudolf Lessing: Ueber Benzolsulfamide primärer Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Aus dem heute in München eingetroffenen Heft Nr. 2 der »Berichte« ersehen wir, dass auf der Tagesordnung der dieswöchentlichen Sitzung der chemischen Gesellschaft eine Mittheilung von P. Duden stand, betitelt: »Ueber Benzolsulfamide primärer Basen und die Benutzung der Hinsberg'schen Reaction zu Constitutionsbestimmungen«. Da es uns nicht überflüssig erscheint, wenn von ver-

<sup>1)</sup> Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (B. Heymann) Franz. u. Amerik. Pat.; Chem.-Zeit. 1899, 9 u. 128.

<sup>2)</sup> Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (B. Heymann) D. R.-P. 102893; Chem.-Centr.-Bl. 1899, II, 462.

<sup>3)</sup> K. Heumann, diese Berichte 23, 3431; Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R.-P. Nr. 56273 und 85071.

schiedenen Seiten Erfahrungen hinsichtlich der wichtigen Methode von Hinsberg veröffentlicht werden, wollen wir die Mittheilung einiger Beobachtungen nicht aufschieben, die wir bei Versuchen mit Terpenbasen gesammelt haben.

Es hat sich gezeigt, dass Benzolsulfochlorid mit einigen primären Basen der Terpengruppe, z. B. Dihydrocarvylamin und Dihydroencarvylamin, unter Bildung von Amidien reagirt, welche, im Widerspruch mit der Hinsberg'schen Regel, alkalionlöslich sind.

Die Diagnose primärer und secundärer Amine auf Grund des Verhaltens ihrer Benzolsulfamide gegen Alkali beanstandete zum ersten Mal W. Ssolonina<sup>1)</sup> im vorigen Jahre, als er alkalionlösliche Verbindungen aus *n*-Heptylamin, *i*-Undecylamin und  $\alpha$ -Camphylamin entstehen sah. Seinen Angaben konnte aber vor einem Monat W. Marckwald<sup>2)</sup>, der sich (gemeinsam mit C. C. Howard) bei der Aufklärung des Dimethylen- und Trimethylen-Imins auf die Reaction von Hinsberg gestützt hatte<sup>3)</sup>, mit dem Nachweis entgegentreten, dass in der unlöslichen Verbindung, die aus Heptylamin und Benzolsulfochlorid entsteht, das schwer lösliche Natriumsalz des Benzolsulfoheptylamids vorliegt. Daraus folgerte Marckwald, dass es sich auch in den anderen, von der Regel abweichenden Fällen lediglich um Bildung schwer löslicher Alkalisalze der Sulfamide handle.

Diese Verallgemeinerung ist indessen nicht ganz gerechtfertigt.

Das Benzolsulfodihydrocarvylamid und die analoge Verbindung des Dihydroencarvylamins bilden keine Spur Alkalisalz beim Digeriren mit verdünnter oder concentrirter Natronlauge oder Kalilauge.

In der Gruppe dieser Terpenbasen, in der wir uns zur Zeit mit der Charakterisirung einiger secundärer Glieder beschäftigen, ist die Methode von Hinsberg für die Trennung und Unterscheidung der Amine nicht brauchbar und weiterhin schränken diese erwiesenen Ausnahmen die Anwendung der Reaction für Constitutionsermittlungen ein.

Benzolsulfodihydrocarvylamid,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$ .

Beim Schütteln von Dihydrocarvylamin mit dem Sulfochlorid ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) und überschüssiger Natronlauge scheidet sich das Amid als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel ab; das Filtrat von demselben liefert beim Ansäuern nur noch eine ganz minimale Ausscheidung.

Das Sulfamid ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und in Aceton sehr leicht, in Ligroin warm leicht, kalt schwer löslich;

<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 640. Chem. Centralbl. 1899, II, 867.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 3512. <sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 2031 und 2026.

aus alkoholischer Lösung mit Wasser ausgespritzt und aus Lignoïn umkrystallisirt, bildet es farblose Nadelchen vom Schmp. 132°.

0.1079 g Sbst.: 4.5 ccm N (8.2°, 711 mm). — 0.1643 g Sbst.: 0.1300 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. N 4.78, S 10.93.

Gef. » 4.71, » 10.88.

Eine Probe des Amids enthielt nach dem Digeriren mit concentrirter Natronlauge und raschem Waschen mit wenig Wasser 0.001 pCt. Natrium.

Benzolsulfodihydroeucarvylamid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.SO<sub>2</sub>.NH.C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>.

Aus dem Isomeren des Dihydrocarvylamins, dem Dihydroeucarvylamin von Baeyer's<sup>1)</sup>, entsteht das Benzolsulfamid als quantitative Fällung, sodass die alkalische Lauge sich beim Ansäuern nicht einmal trübt.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol; er bildet quadratische und längliche Tafelchen, welche bei 103—105° schmelzen.

0.1681 g Sbst.: 7.3 ccm N (11.5°, 708.5 mm). — 0.1450 g Sbst.: 0.1174 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. N 4.78, S 10.93.

Gef. » 4.81, » 11.13.

#### 84. Ferd. Tiemann: Ueber das Methyl-2-hepten-4-on-6 und die Synthese einer aliphatischen Isogeraniumsäure.

(Veröffentlicht von H. Tigges.)

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Ausser dem natürlichen Methylheptenon, dessen Constitution durch Wallach's<sup>2)</sup> Untersuchungen, ferner durch den von Tiemann und Semmler<sup>3)</sup> bewirkten Abbau, sowie von Barbier und Bouveault<sup>4)</sup> einerseits und Verley<sup>5)</sup> andererseits durch Synthesen sicher bestimmt ist, kennt man zur Zeit noch zwei Isomethylheptenone, welche sich von jenem durch die Lage der doppelten Bindung unterscheiden.

Das eine Isomethylheptenon vom Sdp. 163° wurde von Tiemann und Krüger<sup>6)</sup> durch saure Condensation von Isovaleraldehyd

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3487.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 258, 326; diese Berichte 24, 1571.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 2128.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 122, 1423.

<sup>5)</sup> Bull. soc. chim. 17, 122.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 28, 2120.