

einander Geruch an, welcher ihm eigenthümlich zu sein scheint. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer und giebt mit ammoniakalischer Silberlösung ein weisses, in der Hitze beständiges Silbersalz. Permanganat bleibt in der Kälte ohne Einwirkung. Die Knorr'sche Pyrazolreaction giebt die Verbindung nicht.

171. E. Eger: Ueber einige Derivate der Paranitrometamidobenzolsulfosäure und die Constitution des Echtgelbs.

(Eingegangen am 26. März.)

Bei der Nitrirung von Acetylmetamidobenzolsulfosäure erhält man, wie ich in diesen Berichten ¹⁾ bereits mitgetheilt habe, eine Paranitrometamidobenzolsulfosäure und durch Reduction derselben eine Paraphenylendiaminsulfosäure. Inzwischen habe ich letztere Säure näher untersucht und auch einige Derivate der Nitrosäure dargestellt, deren Beschreibung hier folgen möge.

Um zu der Diazoverbindung der Paranitrometamidobenzolsulfosäure zu gelangen, wurden 6.6 g derselben in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und die gut gekühlte Lösung mit 4.2 ccm einer 49 procentigen Natriumnitritlösung versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich unter schwachem Erwärmen hellgelb und nach mehrstündigem Stehen hatte sich daraus eine beträchtliche Menge hellgelber, langer Nadeln ausgeschieden, welche abgesaugt und mit Alkohol und Aether ausgewaschen wurden. Beim Erwärmen auf dem Platinblech giebt die Diazoverbindung unter heftigem Verpuffen ihren Stickstoff ab, und sie wurde daher bloss im Luftpumpenexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur bis zu constantem Gewicht getrocknet und analysirt.

Berechnet		Berechnet		Gefunden		
für $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} N=N \\ SO_3 \\ NO_2 \end{array} \right.$		für $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} N=N \\ SO_3 \\ NO_2 \end{array} \right. + H_2O$		I.	II.	III.
C ₆	31.44	C ₆	29.15	29.07	—	— pCt.
H ₃	1.31	H ₅	2.02	2.12	—	— „
N ₃	18.34	N ₃	17.00	—	17.30	17.32 „
S	13.97	S	12.96	—	—	— „
O ₅	34.94	O ₆	38.87	—	—	— „
	100.00		100.00			

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2579.

Es ergibt sich aus vorstehenden Zahlen ein Krystallwassergehalt für die untersuchte Verbindung, welcher allerdings auf directem Wege in Folge der explosiven Eigenschaften derselben nicht nachweisbar war. Das vorhandene Wasser könnte nun wohl als integrierender Bestandtheil des Moleküls aufgefasst werden; es liegt indessen, namentlich auch in Berücksichtigung der Eigenschaften dieser Substanz keine Veranlassung vor, dieselbe als eine Ausnahme von der bisher bei allen Diazosulfosäuren und Diazocarbonsäuren beobachteten Bildung innerer Anhydride zu betrachten; das Wasser kann somit nur als Krystallwasser berücksichtigt werden.

Die Bestimmung des Stickstoffs der Diazogruppe wurde ausserdem noch in der Weise vorgenommen, dass die Substanz mit Wasser gekocht und der sich entwickelnde Stickstoff wie gewöhnlich über Kalilauge im Eudiometer aufgefangen wurde.

	Berechnet				
für C_6H_3	}	$N=N$	}	+ H_2O	Gefunden
		$S O_3$			
		$N O_2$			
N_2		11.34			11.52 pCt.

Die Diazobenzolnitrosulfosäure liefert mit der Schäffer'schen β -Naphtolsulfosäure ein sehr lebhaft gefärbtes Orange, das aber nicht näher untersucht wurde; dagegen habe ich den Azofarbstoff mit β -Naphtol in grösserer Menge dargestellt.

Zu 1.4 g β -Naphtol, in verdünnter Natronlauge gelöst, wurde die diazotirte Lösung von 2.2 g Nitroamidobenzolsulfosäure unter guter Kühlung hinzugefügt, und es entstand dabei sogleich eine rubinrothe Färbung. Der Farbstoff löst sich mit violetter Farbe in Natronlauge und fällt auf Zusatz von verdünnter Essigsäure wieder aus. Er wurde so mehrere Male gereinigt und darauf in prachtvoll grün und roth schillernden dichroischen Blättchen erhalten. Die Substanz ist hygroskopisch; sie wurde bei 120—130° getrocknet; die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden					
für C_6H_3	}	SO_3Na						
		$N=N. C_{10}H_6.OH$						
		NO_2						
C_{16}	48.61	48.33	—	—	—	—	—	pCt.
H_{10}	2.53	2.88	—	—	—	—	—	>
N_3	10.63	—	10.92	—	—	—	—	>
S	8.10	—	—	8.48	8.17	—	—	>
Na	5.83	—	—	—	—	5.94	—	>
O_6	24.30	—	—	—	—	—	—	>
	100.00							

Zur Reduction der Paranitrometamidobenzolsulfosäure zu Paraphenyldiaminsulfosäure wurden 2.2 gr der ersteren mit 8 gr Zinn-

chlorür und 6 gr Salzsäure (sp. Gew. 1.19) auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schied sich alsbald eine weisse Masse ab, die abfiltrirt und auf Thonplatten getrocknet wurde. Dieses Reductionsproduct wurde mehrere Male aus Wasser unter Zusatz von wenig Schwefelsäure umkrystallisirt und darnach in Form von weissen, schönen Nadeln erhalten, die sich an der Luft und noch mehr beim Trocknen in höherer Temperatur leicht grün färbten.

Diese Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden		
für $C_6H_3(NH_2)_2SO_3H$		I	II	III
C ₆	38.30	38.46	—	— pCt.
H ₅	4.25	4.66	—	— »
N ₂	14.90	—	14.93	— »
S	17.02	—	—	16.95 »
O ₃	25.53	—	—	— »
<hr/>				
100.00				

Die Paraphenylendiaminsulfosäure krystallisirt ohne Krystallwasser. Sie ist ziemlich löslich in Wasser, schwer löslich in verdünntem, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Aether und Benzol lösen die Säure gar nicht; dagegen löst sie sich leicht in Salzsäure.

Es lag nun nahe, da nur eine Paraphenylendiaminmonosulfosäure möglich ist, diese auf anderem Wege darzustellen, namentlich auch die von Griess¹⁾ bereits erwähnte aber nicht näher beschriebene »Diamidobenzolsulfosäure« mit der von mir erhaltenen zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke ging ich vom »Säure- oder Echtgelb« aus. Dasselbe wird bekanntlich erhalten als ein Gemenge von Amidoazobenzolmono- und -disulfosäure bei der Sulfirung von Amidoazobenzol nach dem von Grässler²⁾ im Jahre 1878 entdeckten Verfahren. Sowohl das Kalksalz der Monosulfosäure wie diese selbst ist schwer löslich in Wasser im Gegensatz zur Disulfosäure, worauf die Trennung beider Sulfosäuren in dem fabrikmässig dargestellten Farbstoff beruht. Zur Darstellung der Diamidobenzolsulfosäure benutzte ich eine annähernd reine, technische Amidoazobenzolsulfosäure der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, welche mir von Herrn Dr. Witt zur Verfügung gestellt worden war. Durch einmaliges Krystallisiren aus Wasser wurde dieselbe ganz rein in Form von schönen, violetten Nadeln erhalten.

Zur Reduction der Amidoazobenzoldisulfosäure wurden 7.8 gr derselben mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure auf

¹⁾ Diese Berichte XV, 2187.

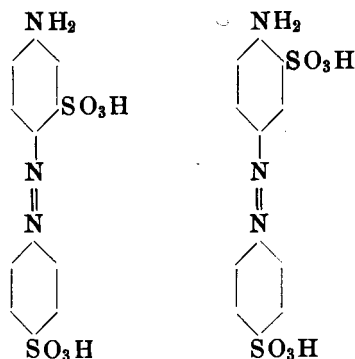
²⁾ D. R.-P. No. 4186.

dem Wasserbade erwärmt. Die weisse Reaktionsmasse wurde darauf in Wasser gelöst und filtrirt. Aus der eingedampften Lösung krystallisirte ein Gemenge von weissen Blättchen und Nadeln, welche durch fractionirte Krystallisation von einander getrennt wurden.

Die Blättchen, der schwerer lösliche Theil des Reductionsgemisches, sind Sulfanilsäure, denn in der Lösung derselben erzeugt Bromwasser eine Ausscheidung von weissen Krystallen, die an ihrem Schmelzpunkt von 118° als Tribromanilin erkannt wurden.

Die Nadeln waren bei weitem löslicher als die Blättchen und wurden als identisch mit der Paraphenyldiaminsulfosäure erkannt; sie zeigten sowohl die Indaminreaction beim Zusatz von Metatoluyldiamin und neutralem Eisenchlorid als auch die Indophenolbildung beim Zusatz von α -Naphtholnatrium. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei der beschriebenen Diaminsulfosäure und an der Luft wie beim Trocknen färben sich auch diese Nadeln grün in Folge von Oxydation.

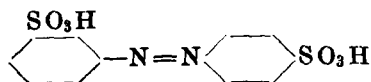
Wenn somit, wie zu erwarten war, die von Griess beobachtete Diamidobenzolsulfosäure auch zweifellos die einzige mögliche Mono-sulfosäure des Paraphenyldiamins ist, so bleiben dennoch für die Stellung der zweiten in das Amidoazobenzol bei der Sulfirung eingetretenen Sulfogruppe zwei Möglichkeiten, je nachdem dieselbe sich neben die Azo- oder die Amidogruppe lagerte:



Zur Beantwortung der Frage, welche von diesen beiden Formeln die den Thatsachen entsprechende sei, wurde das Echtgelb nach dem auch von Griess¹⁾ angewandten Verfahren diazotirt und die mit Kochsalz ausgefällte und auf Porzellan getrocknete Diazoverbindung mit Alkohol gekocht; es wurde so eine Azobenzoldisulfosäure in Gestalt eines rothbraunen, in Wasser sehr leicht löslichen Pulvers erhalten. Dieselbe wurde mit den ihrer Stellung nach bereits bekannten sechs

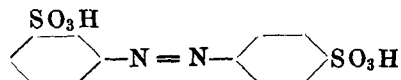
¹⁾ Diese Berichte XV, 2187.

Azobenzoldisulfosäuren verglichen; von diesen kommt hier nur die von **H. Limpricht**¹⁾ und **P. Roddatz**²⁾ dargestellte in Betracht, welche der erstere als β -Säure bezeichnet und der er die Constitution

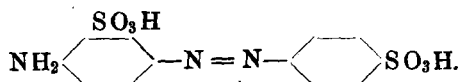


gibt. Diese Säure wurde von **Limpricht** und **Roddatz** beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr in *Para*- und *Meta*amido-benzolsulfosäure zerlegt und so ihrer Stellung nach erkannt. Andererseits ist dieselbe scharf charakterisirt durch ihr bei 120° schmelzendes Chlorür, und ich behandelte nun die aus dem *Echtgelb* erhaltene Azobenzoldisulfosäure mit Phosphorpentachlorid. 3 g der Säure wurden mit der berechneten Menge Pentachlorid auf dem Oelbade erwärmt und die Reactionsmasse zwei mal aus Petroleum (Siedepunkt $100\text{--}140^\circ$) und noch einmal aus Benzol unkrystallisirt. Das Chlorid wurde in Form von rothen Kryställchen erhalten, die den Schmelzpunkt 121° zeigten.

Die aus dem *Echtgelb* entstandene Azobenzoldisulfosäure ist also identisch mit der von **Limpricht** dargestellten und es kommt ihr die Constitution



zu. Damit steht zugleich fest, dass in der Amidoazobenzoldisulfosäure die zweite Sulfogruppe sich in der *Meta*stellung zur Azogruppe befindet und dass das *Echtgelb* folgende Stellung hat:



Die genannte Azobenzoldisulfosäure durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in zwei Amidobenzolsulfosäuren zu zerlegen, ist mir nicht gelungen; denn in dem Reductionsproduct liess sich weder Sulfanilsäure noch *Meta*amidobenzolsulfosäure nachweisen; dasselbe bestand vielmehr aus einer einheitlichen, neuen Amidosulfosäure. Es ist somit wahrscheinlich, dass hier eine moleculare Umlagerung, ähnlich der des Azobenzols in Benzidin, vor sich gegangen und eine Diphenylindisulfosäure entstanden ist. Wenigstens lassen einzelne Reactionen des Reductionsproductes darauf schliessen. Diazotirt und mit Naphtol versetzt, giebt es einen in Wasser sehr schwer löslichen Farbstoff, der entschieden roth färbt, während die Azofarbstoffe aus Amidobenzolsulfosäuren orange färben. Jener giebt mit concentrirter

¹⁾ Diese Berichte XV, 1155.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 213—217.

Schwefelsäure ein tiefes Violett, diese dagegen geben eine bläulich-
rothe Lösung. Mit Naphtylamin giebt die diazotirte Lösung der neuen
Säure eine intermediäre Diazoverbindung, die mit Naphtol eine roth-
violette, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Verbindung einging,
ähnlich wie dies die sämmtlichen Diphenylbasen und ihre Sulfosäuren
thun. Es gelang aber nicht, das Reductionsproduct mit einer durch
Sulfuren von Diphenylin erhaltenen Diphenylindisulfosäure zu identi-
ficiren; bei den geringen Mengen der mir zu Gebote stehenden Sub-
stanzen habe ich indessen diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin,
im März 1889.

172. H. v. Pechmann: Ueber das Diphenyltriketon.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu
München.)

(Eingegangen am 27. März.)

Kürzlich habe ich eine allgemeine Methode angegeben, um
1.2-Diketone aus Nitrosoketonen darzustellen. Die Möglichkeit,
auf analogem Wege zu 1.2.3-Triketonen, welche die Gruppe
— CO — CO — CO — enthalten, zu gelangen, veranlasste mich, das
Nitrosodibenzoylmethan, einen gut krystallisirenden, bei 146°
schmelzenden Körper, in der angedeuteten Richtung zu studiren, es ist
jedoch nicht gelungen, daraus die gesuchte Verbindung, das Diphe-
nyltriketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, zu gewinnen. Ich habe
mich daher nach anderen Methoden umgesehen, und nach manchen
vergeblichen Versuchen ist es geglückt, Dibenzoylmethan durch
Oxydation mittels Brom in das Triketon zu verwandeln.

Dibenzoylmethan liefert zwei Bromderivate, das Dibenzoyl-
methylbromid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$, (Schmp. 93°) und
das Dibenzoylmethylenbromid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$
(Schmp. 95°). Die bekannten Methoden zur Ueberführung der brom-
haltigen Gruppen in die Ketongruppe versagen fast vollständig. Ver-
wandelt man aber das Monobromid durch Kaliumacetat in das
Acetat des Dibenzoylcarbinols, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5O) \cdot$
 $CO \cdot C_6H_5$, (Schmp. 94°) und führt in letzteres wieder Brom ein, so