

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{12}O_4$  (Trioxy-phenylnaphtylketon).

Procente: C 72.86, H 4.20.

Ber. für  $C_{17}H_{10}O_3$  (Oxyxanthon).

Procente: C 77.86, H 3.86.

Gef. » » I. 75.65, » I. 3.94.

» » II. 75.77, » II. 3.95.

Ein Versuch,  $\beta$ -Oxynaphtoësäure mit Brenzcatechin zu condensiren, verlief resultatlos, wie die meisten Condensationen mit diesem Phenol.

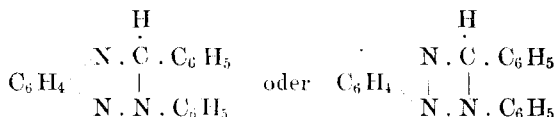
Alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen, mit Ausnahme von V, sind gelbe Beizfarbstoffe.

Bei Ausführung dieser Arbeit (1894) war uns das Höchster D. R. P. 72446 noch unbekannt, welches gleichfalls die Ketone I und III beschreibt. Der dort für das Keton I angegebene Schmp.  $145^0$  ist der Punkt, bei welchem der Körper (s. o.) sein Krystallwasser verliert; er wird jedoch wieder fest und schmilzt dann bei  $192-193^0$ . Für das Keton III giebt das Patent den Schmp.  $202^0$  an, wir fanden ihn bei  $199^0$ .

Mülhausen i/E. Chemieschule.

464. E. Noeltig und F. Wegelin: Ueber einige Triazin-Derivate des Chrysoïdins und des *o*-Amidoazotoluols. (Eingeg. am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Wie Goldschmidt und Rosell<sup>1)</sup> gefunden haben, reagirt Benzaldehyd mit *o*-Amidoazoverbindungen in der Weise, dass ausser der Condensation noch eine Umlagerung eintritt, sodass Körper von der Formel



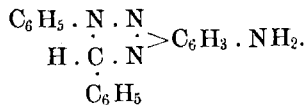
entstehen.

Es erschien nun von Interesse, diese Reaction auf zweifach amidirte Azokörper anzuwenden, da die dann nicht reagirende Amido-gruppe weiter diazotirbar bleiben musste, und die Körper zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden konnten.

Die Versuche wurden in Gemeinschaft mit Dr. W. Herzberg begonnen und mit F. Wegelin zu Ende geführt. Sämmtliche Analysen sind von dem Letzteren ausgeführt worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 487.

## I. Chrysoïdin und Benzaldehyd,



248.5 Theile (1 Mol.) käufliches Chrysoïdinchlorhydrat werden mit 2000 Theilen Methylalkohol auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erhitzt, und dann etwas mehr als 1 Mol. (etwa 115 Theile) reiner Benzaldehyd und etwa 100 Theile concentrirte Salzsäure zugegeben. Man kocht am Rückflusskühler, bis die rothe Farbe der Lösung in schmutzig-braun umgeschlagen ist. Das Ende der Reaction wird am besten daran erkannt, dass eine mit Wasser verdünnte Probe der Lösung ein Stückchen tannirter Baumwolle nur noch unmerklich anfärbt. Man giesst nun die alkoholische Lösung unter gutem Umrühren in eiskaltes Wasser. Hierbei scheidet sich eine harzige Masse ab, deren Menge beim Abkühlen noch zunimmt. Nach 1—2 Stunden filtrirt man, und kocht das bräunliche Filtrat, welches das Chlorhydrat des Triazins enthält, mit Thierkohle auf; nach dem Filtriren kühlt man mit Eis und fällt die Base, indem man mit 2—3 Theilen Wasser verdünntes Ammoniak sehr langsam bis zur alkalischen Reaction zufügt. Die häufig etwas schmierige Base wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Reinigung geschieht am besten durch Ueberführung in das ziemlich schwer lösliche Sulfat: die ungetrocknete Base trägt man in einen grossen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure ein, kocht mit Thierkohle auf, und filtrirt heiss. Während der Krystallisation thut man gut, umzurühren, da sonst die Mutterlauge aus dem Krystallbrei sehr schwer zu entfernen ist. Nach 24 Stunden filtrirt man das Sulfat ab, das noch ein zweites Mal aus verdünnter Schwefelsäure krystallisirt wird. Für die Analyse wurde das Salz in verdünntem Alkohol gelöst und mit absolutem Alkohol ausgefällt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Procente: S 8.04.

Gef. » » 8.25.

Zur Darstellung der Base trägt man das Sulfat in concentrirtes Ammoniak ein und erhitzt auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln. Dann filtrirt man, wäscht mit heissem Wasser, und trocknet das Triazin auf Thontellern. Zur vollständigen Reinigung löst man es in gewöhnlichem Alkohol, entfärbt möglichst mit Thierkohle, und verdampft den Alkohol zur Hälfte. Die Base scheidet sich dann in schlecht ausgebildeten Krystallen ab. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation schmilzt die Base bei  $223^\circ$ , unter Zersetzung, wie alle Triazine. In reinem Zustande bildet sie ein gelbliches Pulver. Ob dieses wirklich aus Krystallen besteht, ist

selbst unter dem Mikroskop nicht zu unterscheiden; alle Versuche, die Base in deutlich krystallinischem Zustande zu erhalten, schlugen fehl. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol und Xylol, schwer in Chloroform, unlöslich in Ligroin. Die Lösungen werden an der Luft rasch braun.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{16}N_4$ .

Procente: C 76.00, H 5.33, N 18.67.

Gef. » » 75.89, » 5.54, » 18.93.

Acetylderivat. Man erhitzt 6 g der reinen Base mit 20 g Eisessig und 2 g Acetanhydrid am Rückflusskühler, bis eine in Wasser gegossene Probe, mit Nitrit behandelt, keine Diazoreaction mehr zeigt. Man giesst dann in kaltes Wasser, wobei sich der Acetylkörper in weissen Flocken abscheidet. Um noch vorhandenes Acetanhydrid zu zerstören, kocht man unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol auf. Nach dem Filtriren löst man die Substanz in möglichst wenig Alkohol, kocht ein bis zwei Mal mit Thierkohle, und fügt nach dem Erkalten so lange tropfenweise Wasser zu, bis die jedesmal entstehende Trübung nur noch eben verschwindet. Diese Lösung lässt man langsam, und vor allen Dingen in der Kälte verdunsten. Nur so gelingt es, den Körper einigermaassen krystallinisch zu erhalten. In trockenem Zustande bildet er ein weisses Pulver, das in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich ist. In Aceton, Benzol und Chloroform ist der Acetylkörper schwerer löslich, als die Base, unlöslich in Ligroin. Gegen  $188^{\circ}$  wird er dunkel und schmilzt vollständig bei  $216^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{15}N_4 \cdot C_2H_3O$ .

Procente: N 16.37.

Gef. » » 16.60.

Benzoylderivat. 6 g Base werden mit 100 ccm Wasser, enthaltend 20 ccm *n*-Natronlauge, unter allmählichem Zusatz von 3 g Benzoylchlorid gut geschüttelt. Nach Beendigung der Reaction kocht man die schwach angesäuerte Lösung, bis keine Benzoësäure mehr wahrnehmbar ist. Man filtrirt, wäscht mit heissem Wasser und krystallisirt 2—3 Mal aus Alkohol. Der Körper bildet ein weisses Pulver, das löslich ist in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aceton, Ligroin und Toluol. Er beginnt bei  $208^{\circ}$  sich zu schwärzen, und schmilzt vollständig bei  $221^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{15}N_4 \cdot C_7H_5O$ .

Procente: C 77.22, H 4.95, N 13.86.

Gef. » » 77.32, » 4.85, » 13.99.

Das Triazin ist leicht diazotirbar. Um das Diazochlorid in krystallinischem Zustande zu erhalten, verfährt man folgendermaassen: Man löst 9 g der Base in 40 ccm Wasser und 9 g concentrirter Salzsäure und fügt unter gutem Umrühren in der Kälte eine möglichst

concentrirte Lösung von 2.1 g Nitrit hinzu. Das Diazosalz fällt als braunes Oel aus, dessen Menge man durch Zusatz gesättigter Kochsalzlösung noch vermehren kann. Nach einiger Zeit wird das Salz krystallinisch und kann filtrirt und auf Thontellern vorsichtig getrocknet werden. Ausbeute 63 pCt. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft der Körper wie Diazosulfanilsäure. Mit Phenolen und Aminen combinirt sich die Diazoverbindung zu Azofarbstoffen, von denen die beiden mit  $\beta$ -Naphthol und Resorcin rein dargestellt wurden.

**Kuppelung mit  $\beta$ -Naphthol.** Man löst 6 g der Base in 200 ccm Wasser und 6 g concentrirter Salzsäure, und lässt bei ca. 20–20 ccm *n*-Nitrit zutropfen. Diese Diazolösung giesst man unter mässiger Kühlung in eine Lösung von 2.9 g  $\beta$ -Naphthol in 40 ccm *n*-Natronlauge und 50 ccm Wasser. Nach Zusatz von Natriumacetat lässt man kurze Zeit stehen, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser. Krystallinisch kann man den schön rothen Farbstoff erhalten, indem man seine alkoholische Lösung bis fast zur Trockne verdampfen lässt.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{21}N_5O$ .

Procente: N 15.39.

Gef. » » 15.30.

**Kuppelung mit Resorcin.** Die wie oben bereitete Diazolösung wird in eine Lösung von 2.2 g in 60 ccm *n*-Natronlauge und 50 ccm Wasser gegossen. Die Aufarbeitung geschieht wie oben. Der Farbstoff ist gelber, als der vorige.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{19}N_5O_2$ .

Procente: N 16.62.

Gef. » » 16.40.

**Sulfosäuren.** Wird das aus Chrysoïdin und Benzaldehyd erhaltene Triazin mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so erhält man ein Gemenge von Sulfosäuren, deren Salze die interessante Eigenschaft besitzen, ausserordentlich süss zu schmecken. Eine weitere bemerkenswerthe Eigenschaft des Körpers ist die, Azofarbstoffe zu liefern, welche, Dank den vorhandenen Sulfogruppen, wasserlöslich und somit technisch verwendbar sind. So hat der Azofarbstoff mit Salicylsäure unter dem Namen »Chromechtgelb« Eingang in die Technik gefunden; er sowie der Süsstoff, das Natriumsalz der Sulfosäuren, werden von der Berliner »Actiengesellschaft für Anilinfabrication« dargestellt, woselbst Hr. Herzberg die Darstellungsmethoden im Grossen ausgearbeitet hat.

**Analyse des Süsstoffs:** Eine gewisse Menge des Süsstoffs (welches wir der ebengenannten Fabrik verdanken) wird in heissem destillirtem Wasser gelöst. Die Lösung, welche sich an der Luft rasch braun färbt, wird mit Thierkohle möglichst entfärbt und sorgfältig filtrirt. Dann fällt man die freien Säuren kochend mit schwach verdünnter Salzsäure. Man filtrirt den fein krystallinischen Körper

und wäscht mit kochendem Wasser die Salzsäure vollständig heraus. Hierauf wäscht man mit Alkohol und Aether und erhitzt auf 100—110°, da bei langsamerem Entweichen des Wassers der Körper sich leicht verändert. Er ist ausserordentlich hygroskopisch, jedoch fast unlöslich in Wasser, sodass der süsse Geschmack erst bei den Salzen hervortritt.

Analyse:

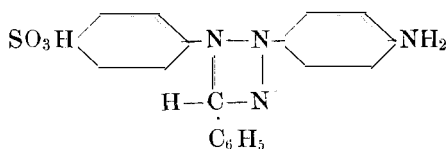
Ber. Procente: S f. Mono-sulfosäure 8.43, Disulfosäure 13.93, Trisulfosäure 17.79.  
Gef. » » » » — » — 14.7.

Danach würde ein Gemenge von Di- und Trisulfosäuren vorliegen. Zum selben Resultat führten Aciditäts-Bestimmungen, die in der Weise ausgeführt wurden, dass die Sulfosäure in Alkali gelöst und der Alkali-Ueberschuss mit Oxalsäure zurücktitirt wurde. Auf S umgerechnet, ergaben die Analysen:

Procente S: I. 15.16, II. 14.73, III. 15.08.

Zwei Stickstoff-Bestimmungen ergaben 10.92 und 10.96 pCt. Da der Bisulfosäure 12.17, der Trisulfosäure 10.37 pCt. Stickstoff zukommen, so folgt auch hieraus das obige Resultat.

Es erschien nun interessant zu untersuchen, ob der süsse Geschmack durch die Anwesenheit der Amido-Gruppe bedingt sei. Die Amidogruppe wurde deshalb nach Sandmeyer durch Jod ersetzt: der Geschmack blieb. Ebenso zeigte es sich, dass bei Anwesenheit einer Sulfogruppe der Geschmack bereits entwickelt ist. Es wurden drei isomere Triazinmonosulfosäuren aus sulfonirten Chrysoïdinen dargestellt, die alle drei den süssen Geschmack zeigten; eine vierte, nur in geringer Menge aus Chrysoïdin und *m*-Sulfobenzaldehyd erhalten, scheint dagegen bitter zu schmecken. Dieselbe soll noch näher untersucht werden.



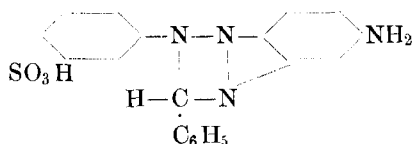
2.9 g *p*-Sulfochrysoïdin — dargestellt aus Diazosulfanilsäure und *m*-Phenylendiamin — werden in möglichst wenig Salzsäure gelöst, und nach Zusatz von etwas mehr, als 1 g Benzaldehyd bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade erhitzt. Das Triazin scheidet sich in kleinen gelben Krystallen aus, die abfiltrirt und mit Wasser gewaschen werden. Zur Reinigung löst man den Körper in wenig überschüssiger Natronlauge, entfärbt mit Thierkohle, und säuert das Filtrat in der Hitze mit Essigsäure schwach an. Bei genügender Verdünnung krystallisirt der Körper in ziemlich gut ausgebildeten Nadeln aus. Zur Analyse wurden die zuletzt krystallisirenden Parthieen benutzt, welche weisser sind, als die zuerst sich ausscheidenden.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{16}N_4SO_3$ .

Procente: C 60.00, H 4.21, N 14.73.

Gef. » » 59.80, » 4.52, » 15.05.

Die freie Säure schmeckt in Folge ihrer geringen Wasserlöslichkeit nur schwach süß, die Salze ebenso stark, wie die der Polysulfosäuren.

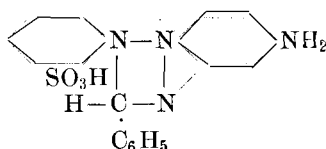


2.9 g Chrysoïdin-*m*-sulfosäure — aus Diazometanilsäure und *m*-Phenylendiamin — werden in 20 g Methylalkohol und 1 g Salzsäure gelöst. Nach Zusatz von 1.1 g Benzaldehyd kocht man bis zum Verschwinden der Rothfärbung. Man giesst dann in Wasser, entfärbt mit Thierkohle, und lässt aus dem neutralen Filtrat die Triazinsulfosäure auskrystallisiren. Sie wird wie die vorige gereinigt, nachdem man harzige Bestandtheile mit kochendem Alkohol entfernt hat. Die Condensation verläuft weniger glatt als bei der *o*- und *p*-Sulfosäure.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{16}N_4SO_3$ .

Procente: N 14.73.

Gef. » » 14.96.



Von *o*-Sulfochrysoïdin ausgehend (aus *o*-Sulfanilsäure und *m*-Phenylendiamin) gelangt man zu diesem Körper ganz analog wie zur *m*-Sulfosäure.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{16}N_4SO_3$ .

Procente: N 14.73.

Gef. » » 14.84.

Alle drei Isomeren sind unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Wasser. Sie sind fähig, sowohl mit Basen, als mit Säuren leichtlösliche Salze zu bilden, von denen die Alkalisalze einen hervorragend süßen Geschmack besitzen.

## II. Chrysoïdin und Nitrobenzaldehyde.

Die drei nitrirten Benzaldehyde condensiren sich leicht mit Chrysoïdin zu Nitrotriazinen, die durch Reduction in Amidotriazine übergehen.

*o*-Nitrobenzaldehyd und Chrysoïdin. Zu einer Lösung von 24.9 g käuflichem Chrysoïdinchlorid in 200 g Methylalkohol fügt man 50 g Salzsäure und 15.1 g *o*-Nitrobenzaldehyd und erhitzt zum Sieden, bis die rothe Farbe in schmutzigbraun umgeschlagen ist. Man kocht mit Thierkohle, verjagt ungefähr den dritten Theil des Alkohols, und giesst in Wasser. Die wässrige Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt und rasch mit viel Aether ausgezogen. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Alkohol erhält man das Triazin in gut ausgebildeten, gelben Tafeln, die in den meisten Lösungsmitteln, ausser Ligroïn, löslich sind. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 118—119°.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{15}N_5O_2$ .

Procente: N 20.29.

Gef. » » 20.31.

Zur Reduction löst man 13.8 g Nitrotriazin in 50 g Wasser und 5 g Salzsäure. Diese Lösung giesst man heiss in 32 g Salzsäure, in die man 14.4 g granulirtes Zinn geworfen hat. Anfangs muss man die Reaction durch Abkühlen mässigen; sobald die Lösung beginnt, sich zu entfärben, kocht man bis zur vollständigen Lösung des Zinns. Man verdünnt mit Wasser, setzt Alkali bis zur Wiederauflösung des ausgefallenen Zinns zu, und filtrirt das Diamin ab. Nach vollständigem Trocknen auf Thon kocht man, um Reste von Zinnoxid zu entfernen, mehrere Male mit Alkohol aus; die vereinigten Laugen werden bis zur beginnenden Krystallisation eingeeengt. Trotz mehrmaligen Umkrystallisirens aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle ist der Körper nicht völlig farblos zu erhalten, da er sich an der Luft leicht oxydirt. Er beginnt bei 200° sich zu zersetzen, und schmilzt bei 204° vollständig. Er ist löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroïn, Benzol und Chloroform. Die alkoholische Lösung bräunt sich rasch an der Luft.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{17}N_5$ .

Procente: N 22.22.

Gef. » » 22.49.

*m*-Nitrobenzaldehyd und Chrysoïdin. Die Darstellung ist ebenso, wie beim *o*-Derivat, nur thut man gut, wegen der geringeren Löslichkeit 50—100 g Methylalkohol mehr anzuwenden. Man giesst dann die ganze Menge in Wasser, und neutralisirt, nachdem man mit Thierkohle entfärbt hat, mit Ammoniak. Das Triazin scheidet sich hierbei aus. Mehrmals aus Alkohol krystallisirt, schmilzt es unter Zersetzung bei 204—205°. Es bildet gelbe Krystalle, die in Alkohol, Aceton, Benzol und Toluol löslich sind; im Letztgenannten unter geringer Zersetzung.

Es mag hier bemerkt werden, dass die Schmelzpunkte aller hier untersuchten Triazine in der Weise bestimmt wurden, dass bis etwa

180° mit grosser Flamme, von da an langsam erhitzt wurde. Da alle Körper dieser Art sich leicht zersetzen, scheint es nothwendig, sich über die Art der Schmelzpunkt-Bestimmung zu verständigen. Dagegen verbrennen die Triazine sehr schlecht; die Substanzen müssen mit viel Bleichromat, unter Zusatz von etwas Kaliumbichromat gemischt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{15}N_5O_2$ .

Procente: C 66.09, H 4.35, N 20.29.

Gef. » » 66.49, » 4.58, » 20.57.

Darstellung und Eigenschaften des Amidoderivates stimmen mit denen des *o*-Derivates im Allgemeinen überein. Aus Alkohol krystallisirt. schmilzt der Körper bei 187°, beginnt jedoch schon bei 170° sich zu zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{17}N_5$ .

Procente: C 72.38, H 5.39, N 22.22.

Gef. » » 72.70, » 5.64, » 22.50.

*p*-Nitrobenzaldehyd und Chrysoïdin. Die Darstellung geschieht wie beim *o*-, die Isolirung wie beim *m*-Derivat. Das *p*-Nitrotriazin bildet hübsche rothe Krystalle, die unter Zersetzung bei 211° schmelzen. Die Löslichkeit in allen Lösungsmitteln ist beträchtlich geringer, als beim *o*-Derivat.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{15}N_5O_2$ .

Procente: N 20.29.

Gef. » » 20.46.

Das Amidoderivat wird genau wie die Isomeren dargestellt, mit denen es auch in seinen Eigenschaften übereinstimmt. Es beginnt bei 170° sich zu zersetzen, und schmilzt vollständig bei 200°.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{17}N_5$ .

Procente: N 22.22

Gef. » » 22.31.

Von den Azofarbstoffen, die von diesen drei isomeren Diamidotriazinen deriviren, wurden die drei aus Amidonaphtolsulfosäure G ( $NH_2 : OH : SO_3H = 2 : 8 : 6$ ) und die drei aus Amidonaphtoldisulfosäure H ( $NH_2 : OH : SO_3H : SO_3H = 1 : 8 : 3 : 6$ ) näher untersucht. Es bestätigte sich die allgemeine Erfahrung, dass mit der Entfernung der Azogruppen unter einander die Farbkraft zunimmt: die *o*-Derivate sind die schwächsten, die *p*-Derivate die stärksten. Die Kuppelungen wurden in alkalischer Lösung ausgeführt. Die erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle ohne Beize violett bis blau, jedoch wenig säureecht.

Auf die den oben beschriebenen Diamidotriazinen isomeren Körper, die durch Condensation von Benzaldehyd mit den aus den drei Nitranilinen erhaltenen Chrysoïdinen und nachherige Reduction erhalten werden, und die nur oberflächlich studirt wurden, werden wir an anderer Stelle zurückkommen.



III. Triazinderivate des *o*-Amidoazotoluols.

*o*-Amidoazotoluol und *o*-Nitrobenzaldehyd. 22.5 g *o*-Amidoazotoluol (aus *p*-Toluidin) werden mit 15 g *o*-Nitrobenzaldehyd in Eisessig-Lösung gekocht. Bei genügender Concentration krystallisirt das Triazin bald aus, das nach dem Erkalten abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen wird. Hierdurch wird ein leichtlöslicher rothbrauner Farbstoff entfernt, der sich stets gleichzeitig bildet. Das Triazin krystallisirt aus verdünntem Alkohol, Aceton und Eisessig in gelben Nadeln, die bei 230° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{18}N_4O_2$ .

Procente: N 15.64.

Gef. » » 15.96.

*o*-Amidoazotoluol und *m*-Nitrobenzaldehyd. Das Triazin, ganz analog dem vorigen dargestellt, bildet schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 228°, die weniger löslich sind, als das *o*-Derivat.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{18}N_4O_2$ .

Procente: N 15.64.

Gef. » » 15.84.

*o*-Amidoazotoluol und *p*-Nitrobenzaldehyd. Die Löslichkeit des analog den beiden vorigen dargestellten Triazins ist sehr gering. Aus absolutem Alkohol oder Xylol krystallisirt, schmilzt es bei 264°.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{18}N_4O_2$ .

Procente: C 70.39, H 5.03, N 15.64.

Gef. » » 70.00, » 5.03, » 15.91.

*o*-Amidoazotoluol und *m*-Oxybenzaldehyd. 2.25 g *o*-Amidoazotoluol werden mit 1.2 g *m*-Oxybenzaldehyd in 90-procentiger Essigsäure bis zur beginnenden Krystallisation am Rückflusskühler erhitzt. Nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol erhält man gut ausgebildete, weisse Nadeln vom Schmp. 265°.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{19}N_3O$ .

Procente: N 12.76.

Gef. » » 13.03.

*o*-Amidoazotoluol und *m*-Sulfobenzaldehyd. 2.25 g *o*-Amidoazotoluol werden mit 1.9 g Sulfobenzaldehyd (diese Berichte 15, 150) einige Minuten in alkoholischer Lösung gekocht. Das krystallinisch sich ausscheidende Triazin ist stets durch einen rothen Farbstoff verunreinigt, dessen Entfernung durch Kochen der alkalischen Lösung mit Thierkohle nur theilweise gelingt. Aus der verdünnten alkalischen Lösung wird das Triazin durch Salzsäure in fein krystallinischem Zustande ausgefällt.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{19}N_3SO_3$ .

Procente: N 10.68.

Gef. » » 10.36.

Schliesslich wurde noch die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid studirt, welches ja häufig ähnlich reagirt, wie Benzaldehyd. Man erhielt einen schön krystallisirenden Körper vom Schmp. 220°, dessen gelbe Farbe jedoch schon darauf hindeuten schien, dass kein Triazin vorlag; denn die nicht nitrirten Triazine sind farblos. Eine mit amylnalkoholischer Kalilauge ausgeführte Verseifung gab hierüber Gewissheit: aus der mit Wasser verdünnten Lösung wurde mit Aether Amidoazotoluol wiedergewonnen, während die angesäuerte Lösung an Aether Phtalsäure abgab. Es lag demnach ein einfaches Acidylderivat vor.  
Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

#### 465. Emil Fischer und Fritz Frank: Neuer Abbau des Theobromins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 5. November; vorgetragen in der Sitzung vom 26. Juli von Hrn. E. Fischer.)

Aehnlich dem Caffeïn und dem Xanthin wird das Theobromin durch Salzsäure und Kaliumchlorat, wie der Eine von uns vor längerer Zeit gezeigt hat, zum grösseren Theil in Monomethylalloxan und Monomethylharnstoff gespalten<sup>1)</sup>. Andererseits erhält man aus dem Caffeïn bei Ausschluss von Wasser, z. B. in Chloroformlösung, durch Einwirkung von Chlor fast ausschliesslich Chlorcaffein<sup>2)</sup>. Man hätte demnach erwarten sollen, dass bei dem homologen Theobromin unter den gleichen Bedingungen das entsprechende Chlorderivat entstehe. Der Versuch hat aber ganz andere Resultate ergeben. Bei andauernder Einwirkung von trockenem Chlor auf die in siedendem Chloroform suspendirte Base entsteht ein chlorreiches Product, welches aus der Chloroformlösung in prächtigen Krystallen ausfällt und so leicht zersetzlich ist, dass die Feststellung seiner Formel bisher nicht möglich war. Durch Wasser wird dasselbe ausserordentlich leicht angegriffen und in eine neue Säure,  $C_7H_8N_4O_3$ , verwandelt, welche drei Sauerstoffatome mehr, als das Theobromin enthält, und welche wir »Theobromursäure« nennen. Ihre Ester entstehen bei der gleichen Behandlung der Chlorverbindung mit Methyl- oder Aethyl-Alkohol und lassen sich auch aus der Säure selbst leicht bereiten.

Die Theobromursäure ist bisher ohne Analogie, und wir haben auch vergebens versucht, das entsprechende Product aus dem Caffeïn zu bereiten. Das beweist wieder, wie sehr die Verwandlung der Xanthinkörper und analoger Derivate des Purins von scheinbar

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 215, 304.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 221, 336.