

selbe bildet ein fast farbloses Pulver, welches aus mikroskopischen, meist zu Büscheln vereinigten Blättchen oder Spiessen besteht. Es schmilzt beim raschen Erwärmen gegen  $135^{\circ}$  unter stürmischer Gasentwicklung, giebt die Liebermann'sche Reaction und unterscheidet sich von dem Nitrosomethylharnstoff sowohl durch den höheren Schmelzpunkt wie durch die geringere Löslichkeit in Alkohol. Ob schon die Verbindung nicht analysirt wurde, glauben wir doch aus ihrer leichten und glatten Bildung den Schluss ziehen zu dürfen, dass das Methylbiuret eine Imidogruppe enthält und mithin die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  hat.

Leider ist es uns bisher nicht gelungen, das Methylbiuret mit dem Biuret selbst in Beziehung zu bringen und dadurch alle Zweifel an der Richtigkeit unserer Auffassung zu beseitigen.

Schliesslich sagen wir Hrn. Dr. Hübner für die Hülfe, welche er bei vorstehenden Versuchen geleistet hat, besten Dank.

#### 466. C. Ris und C. Simon: Ueber *p*-Dinitrodibenzyl-disulfosäure.

(Eingegangen am 11. November.)

F. Bender berichtet<sup>1)</sup> über einen wenig intensiv gelb gefärbten Körper, den er als Nebenproduct aus der Mutterlauge der gelben Farbstoffe isolirt hat, welche durch Einwirkung von Natronlauge auf *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure entstehen. Die Analyse des Kaliumsalzes, sowie die Verschiedenheit des Reductionsproductes von der Diamidostilbendisulfosäure veranlassten Bender, die Substanz als Kaliumsalz der *p*-Dinitrodibenzyl-disulfosäure anzusprechen.

Es ist nun auf einem anderen Wege gelungen, die *p*-Dinitrodibenzyl-disulfosäure resp. deren Salze als Hauptproduct zu erhalten, und es erwies sich dieselbe als nicht ganz identisch mit dem von Bender erhaltenen und so benannten Körper. *p*-Dinitrodibenzyl-disulfosaures Natrium ist nämlich in reinem Zustande vollständig farblos und löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure farblos auf. Da dasselbe sich durch Natronlauge leicht in zunächst nur wenig intensiv gefärbte Producte verwandelt, so wird vermuthlich in Bender's Substanz ein derartiges primäres Umwandlungsproduct vorliegen. Die Einwirkung von Natronlauge auf *p*-dinitrodibenzyl-disulfosäure Salze ist in der Weise sehr complicirt, dass je nach der Concentration, der Temperatur und der Zeitdauer ganz verschiedene Producte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28. 422.

entstehen, deren Färbung von grünlichgelb bis orange variirt. Vermuthlich liegen dabei complicirte Gemenge von Nitro-, Nitroso-, Azo- und Azoxy-Farbstoffen vor.

Zur Darstellung des dinitrodibenzylsulfosauren Natriums lässt man am besten Natriumhypochlorit und Natronlauge bei etwa 70° auf *p*-nitrotoluol-*o*-sulfosaures Natrium einwirken. Bei Anwesenheit einer genügenden Menge des Hypochlorits unterbleibt die Bildung der bekannten gelben Stilbenfarbstoffe vollständig, und es entsteht farbloses *p*-dinitrodibenzylsulfosaures Natrium in nahezu der berechneten Menge. An Stelle des Hypochlorits können auch Hypobromite oder Persulfate als Oxydationsmittel dienen, doch ist hierbei die Reaction weniger glatt und muss zur Erzielung eines farblosen Productes ein grosser Ueberschuss an diesen Oxydationsmitteln verwendet werden.<sup>1)</sup>

100 g *p*-nitrotoluolsulfosaures Natrium werden in 600 ccm heissem Wasser gelöst, mit 800 ccm einer 2 pCt. unterchlorige Säure enthaltenden Lösung von Natriumhypochlorit, sowie mit 500 g Natronlauge von 40° Bé. versetzt; dann erhitzt man unter stetem Rühren auf 70°, wobei der anfangs ganz dicke Brei von *p*-nitrotoluolsulfosaurem Natrium immer dünner wird und in einen weissen oder schwach gelblich gefärbten, feinkrystallinischen Niederschlag übergeht. Nach wenigen Minuten ist die Reaction beendet; man kühlt dann die Masse rasch auf ca. 30° ab, am besten durch Einwerfen von Eisstücken. Erwärmt man zu lange, so bilden sich bereits gelb gefärbte Umwandlungsproducte. Nach kurzem Stehenlassen ist die Ausscheidung des neuen Körpers vollständig geworden, worauf man ihn abfiltrirt. Behufs Reinigung krystallisirt man das zuerst mit etwas Salzsäure neutralisirte Product unter Zusatz von Thierkohle mehrmals aus heissem Wasser um und erhält es so in farblosen glänzenden Blättchen oder Nadelchen. Bei langsamerem Erkalten und entsprechender Concentration der Lösung können auch grössere derbe Krystalle erhalten werden.

Die Analyse der bei 180° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_2O_{10}S_2Na_2$ .

Procente: C	35.29,	H	2.10,	S	13.44,	Na	9.66.
Gef.	»	»	35.27, 35.20,	»	2.46, 2.43,	»	13.50, » 9.56.

In kaltem Wasser ist das Salz schwerer löslich, als *p*-nitrotoluolsulfosaures Natrium, von heissem Wasser wird es sehr leicht aufgenommen. Versetzt man eine kalte wässrige Lösung mit etwas

<sup>1)</sup> Das Verfahren wurde von der Firma J. R. Geigy & Co. in Basel zum Patent angemeldet.

Natronlauge und giebt eine geringe Menge eines organischen Reducionsmittels, z. B. Phenylhydrazin oder Pyrogallol hinzu, so tritt Rothfärbung ein, während *p*-Nitrotoluolsulfosäure unter diesen Umständen keine Reaction giebt. Der Körper zersetzt sich erst weit über 300° unter schwacher Verpuffung. Auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässrigen Lösung fällt ein schwerlösliches krystallinisches Baryumsalz aus. Bemerkt sei noch, dass in der ersten Krystallisationsmutterlauge sich noch ein Körper befindet, der bei der oben angeführten Reaction statt einer rothen Färbung zunächst eine intensiv blaue zeigt, die allmählich in Roth übergeht.

Durch Einwirkung von sauren Reducionsmitteln entsteht die schon von Bender angeführte schwerlösliche Amidosäure, die zum Unterschied von der Diamidostilbendisulfosäure Tetrazofarbstoffe liefert, welche nur eine sehr geringe Affinität zur Pflanzenfaser besitzen. Dieselbe besitzt die Zusammensetzung einer Diamidodibenzyl-disulfosäure.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{16}N_2S_2O_6$ .

Procente: S 17.2.

Gef. » » 17.4.

Sie ist auch in kochendem Wasser fast unlöslich.

Basel. Laboratorium der Fabrik von J. R. Geigy & Co.

#### 467. F. Kehrmann und W. Schaposchnikoff:

Ueber Salze des Phenylphenazoniums und Phenylnaphtophenazoniums sowie über die Einwirkung von Alkalien und Aminen auf dieselben.

(Eingegangen am 4. November.)

##### Allgemeiner Theil.

Wir haben bereits in einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> einige Salze des Phenylphenazoniums und Phenylnaphtophenazoniums beschrieben. Heute möchten wir zunächst das damals mitgetheilte Beobachtungsmaterial in einigen Punkten ergänzen, sodann aber im Speciellen auf die Wirkungsweise der Alkalien und Aminbasen auf die betreffenden Azoniumsalze näher eingehen.

Es wurde schon mitgetheilt<sup>2)</sup>, dass die genannten Stoffe in der Weise auf einander einwirken, dass Wasserstoffatome des Kernes in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2967.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2316. Inzwischen haben auch Fischer und Hepp diesbezügliche Beobachtungen mitgetheilt.