

0.7800 g Subst. verlor bei 100—130° 0.0988 g H₂O. — 2.4099 g Subst. verlor bei 100—130° 0.3167 g H₂O.

Ber. 2 Mol. H₂O 12.90. Gef. H₂O 12.68, 13.14.

0.2157 g Subst.: 0.3887 g CO₂, 0.1054 g H₂O. — 0.1883 g Subst.: 10.2 ccm N (21.5°, 758 mm).

C₁₀H₁₃NSO₄. Ber. C 49.38, H 5.35, N 5.76.

Gef. » 49.15, » 5.43, » 6.10.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen der *p*-Säure analog. Das Baryumsalz der Säure, mittels Baryumcarbonat hergestellt, ergab eine syrupöse Lösung, die erst bei längerem Eindampfen fest wurde. Durch Umsetzen mit Soda kann aus dem Baryumsalz leicht das Natriumsalz in Form eines weissen Pulvers gewonnen werden.

In analoger Weise gelang es, aus Acet-*o*-toluid eine in feinen, weissen Nadeln krystallisierende Sulfonsäure, aus Acet-*p*-toluid eine in weissen Blättchen krystallisierende Sulfonsäure zu gewinnen. *p*-Acetanilinsulfonsäure endlich wurde in Form feiner, verfilzter Nadeln erhalten. Alle diese Verbindungen sind mit Ausnahme der Letzteren in reinem Zustande gut haltbar. Auch aus den Benzoylverbindungen der Xylidine wurden auf dem gleichen Wege reine Sulfonsäuren erhalten. Nach Beendigung der Untersuchung soll über diese Körper eingehender berichtet werden.

Charlottenburg, April 1900. Technisch-Chemisches Laboratorium der kgl. Techn. Hochschule.

220. Alfred Junghahn und Max Neumann: Ueber Amidoazobenzoltrisulfosäure.

(Eingegangen am 3. Mai.)

Die durch Behandlung des Amidoazobenzolchlorhydrats mit rauchender Schwefelsäure nach dem Verfahren von Graessler¹⁾ erhaltene Amidoazobenzol-Monosulfosäure und -Disulfosäure sind seit Langem bekannt, und die Constitution dieser Verbindungen ist von Griess²⁾ und Eger³⁾ erforscht und aufgeklärt worden. Indem wir das bei der Darstellung oben genannter Säuren eingeschlagene Verfahren in geeigneter Weise abänderten, gelang es uns, eine Amidoazobenzoltrisulfosäure zu erhalten.

Man verfährt hierbei, wie folgt:

100 g salzsaures Amidoazobenzol werden in kleineren Portionen ziemlich schnell in 400 g rauchender Schwefelsäure von 33 pCt. Anhydridgehalt eingetragen. Hierbei steigt die Temperatur bald auf etwa

¹⁾ D. R.-Patent No. 4186.

²⁾ Diese Berichte 15, 2187.

³⁾ Diese Berichte 22, 849.

100°. Das weitere Eintragen des Salzes muss nun so schnell erfolgen, dass jedesmal unter starkem Blasenwerfen Salzsäure entweicht. Hierzu gehört allerdings einige Uebung, da es vorkommt, dass bei zu schnellem Eintragen eine zu starke Erhitzung und theilweise Zersetzung der Masse eintritt. Die Anwendung eines Thermometers schliesst jedoch diese Gefahr aus. Meistens ist dann ein weiteres Erwärmen der Masse nicht nothwendig. Den Endpunkt der Reaction erkennt man daran, dass ein Theil der grünlich-schillernden Flüssigkeit mit gleichviel Wasser versetzt, keine oder nur wenige Nadeln von Amidoazobenzoldisulfosäure abscheidet. Ist die Reaction noch nicht beendigt, so erwärmt man noch 3—4 Stunden auf 100°, am besten unter Anwendung eines Rührers. Die nach der Sulfonirung erhaltene, grünlich schimmernde Flüssigkeit wird noch warm (da sie anderenfalls fest wird) in die zweifache Menge Eiswasser gegossen.

Nach kurzer Zeit hat sich die schwer lösliche Amidoazobenzolmonosulfosäure und der grösste Theil der Amidoazobenzoldisulfosäure ausgeschieden. Sie werden durch Absaugen entfernt, und das Filtrat wird in der Wärme mit Kalkmilch gesättigt. Durch Einleiten von Kohlensäure wird alsdann der in Lösung befindliche Kalk niedergeschlagen und ebenso durch längeres Kochen mit Baryumcarbonat der gelöste Gyps. In Lösung befindet sich nun noch amidoazobenzoltrisulfosaures Calcium und amidoazobenzoldisulfosaures Calcium, neben geringen Verunreinigungen. Zur weiteren Trennung führte man die Calciumsalze in die Kaliumsalze über. Das amidoazobenzoltrisulfosaure Kalium ist schwerer löslich und krystallisirt zuerst in grossen, monoklinen, orangeröthen Krystallen aus. Die weitere Reinigung geschieht durch Umkrystallisiren aus Wasser und Kochen mit Thierkohle. Noch vollkommener gelingt die Reinigung und Trennung von den letzten Spuren Amidoazobenzoldisulfosäure, wenn man die heisse concentrirte Lösung des Kaliumsalzes mit dem zweifachen Volumen Salzsäure versetzt. Nach dem Erkalten ist dann die Amidoazobenzoltrisulfosäure als einfach-saures Kaliumsalz in stahlblauen Blättchen und die Amidoazobenzoldisulfosäure als solche in Nadeln fast vollständig auskrystallisirt. Man filtrirt ab und entfernt die Amidoazobenzoldisulfosäure durch Auskochen mit Alkohol. Das ungelöst gebliebene saure Kaliumsalz der Amidoazobenzoltrisulfosäure wird wieder in das neutrale Salz übergeführt und umkrystallisirt.

Es ergibt sich von selbst, dass die Durchführung des oben eingeschlagenen Weges im Laboratorium recht unbequem ist, da man stets mit grossen Niederschlägen und Flüssigkeitsmengen zu arbeiten hat. Wenn man auf gute Ausbeute verzichtet, kommt man bequemer und schneller zum Ziel, wenn man wie folgt arbeitet:

Man giesst das nach der Sulfurirung erhaltene Product in $\frac{3}{4}$ Vol. Eiswasser. Nach kurzer Zeit hat sich dann die Amidoazobenzoldisulfosäure ausgeschieden; man filtrirt die noch warme Lösung ab und lässt sie einen Tag lang im Eisschrank stehen. Meistens hat sich dann die Amidoazobenzoltrisulfosäure in silberglänzenden Blättchen abgeschieden und lässt sich leicht von der Mutterlauge durch Absaugen trennen. Die weitere Reinigung kann dann leicht, wie oben angegeben, erfolgen.

Ist nur wenig oder gar keine Trisulfosäure auskrystallisirt, so kann man sie auch in Form ihres Natriumsalzes durch Aussalzen und nachheriges Abpressen erhalten.

Die freie Amidoazobenzoltrisulfosäure kann nur schlecht als solche gereinigt werden. Sie ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus letzterem Lösungsmittel lässt sie sich durch Aether fällen, und es gelang schliesslich auf diesem Wege unter grossen Verlusten ein reines Product zu erhalten.

0.2120 g Sbst.: 0.0470 g H₂O, 0.2540 g CO₂. — 0.1912 g Sbst.: 0.3004 g BaSO₄.

C₁₂H₁₁O₉S₃N₃. Ber. C 32.95, H 2.52, S 21.90.

Gef. » 32.70, » 2.46, » 21.52.

Da sich die freie Säure nur sehr schwer in grösseren Mengen rein erhalten liess, wurde zu allen weiteren Arbeiten das gut krystallisirende und daher leicht rein zu erhaltende Kaliumsalz verwendet.

Kaliumbestimmung: 0.3101 g Sbst.: 0.1470 g K₂SO₄.

(NH₂)(KSO₃)₂C₆H₂.N₂.C₆H₄.SO₃K. Ber. K 21.23. Gef. K 21.25.

Bei der Führung des Stellungsnachweises muss in Betracht gezogen werden, dass sich die Amidoazobenzoltrisulfosäure leicht durch weiteres Sulfuriren der Amidoazobenzoldisulfosäure erhalten lässt, zumal bei Gegenwart von Salzsäure. Die Stellung zweier Sulfosäure-Gruppen kann nach Eger als bekannt vorausgesetzt werden. Es bleibt also nur noch übrig, die Stellung der dritten Sulfogruppe festzulegen.

Es lag nahe, zu diesem Zweck den von Eger eingeschlagenen Weg zu betreten. Wir gaben also zu einer heissen, concentrirten Lösung des amidoazobenzoltrisulfosauren Kaliums soviel von einer Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 g concentrirter Salzsäure, bis Entfärbung eintrat. Die Zugabe muss möglichst rasch erfolgen, da sich sonst ein Theil als saures Kaliumsalz der Amidoazobenzoltrisulfosäure ungespalten ausscheidet. Sofort nach eingetretener Entfärbung krystallisirt ein weisser Körper in seidenglänzenden Blättchen aus. Man lässt erkalten und saugt die zu einem krystallinischen Brei erstarrte Masse ab. Dann löst man wieder in wenig kaltem Wasser, wobei ein Theil sich als schwer löslich erweist. Derselbe wird ab-

filtrirt und, wie zu erwarten war, durch die für Sulfanilsäure charakteristische Bromreaction als solche erkannt. Die Lösung wird durch Eindampfen concentrirt und dann mit concentrirter Salzsäure versetzt. Sofort fällt wieder der nunmehr als *p*-Phenylendiamindisulfosäure zu bezeichnende Körper in weissen Blättchen aus. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens kann man diese *p*-Phenylendiamindisulfosäure leicht rein erhalten. Die sehr fest anhaftende Salzsäure lässt sich durch mehrstündiges Trocknen bei 100° entfernen.

Stickstoffbestimmung. 0.3657 g Sbst.: 0.0379 g N.

$C_6H_2(NH_2)_2(SO_3H)_2$. Ber. N 10.44. Gef. N 10.39.

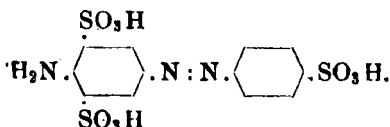
Da sich die so erhaltene Phenylendiamindisulfosäure als nicht bekannt erwies, musste, um zu einer bekannten Verbindung zu gelangen, ein weiterer Abbau versucht werden.

Eine Amidogruppe lässt sich leicht diazotiren, doch erwies sich das erhaltene Diazoprodukt als äusserst beständig. Selbst beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 150° gelang es nicht, die Diazogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen. Auch der von S. Haller vorgeschlagene Weg, die Diazogruppe durch Behandlung mit alkalischer Zinnchlorür-Lösung durch Wasserstoff zu ersetzen, führte zu keinem Resultate. Die Ueberführung in das entsprechende Hydrazin erwies sich ebenfalls als unmöglich, und es musste also auch der von Baeyer vorgeschlagene Weg verlassen werden. Wir mussten damit leider auf eine Beweisführung in dieser Richtung verzichten.

Der Beweis der Stellung der dritten Sulfogruppe gelang endlich dadurch, dass wir versuchten, die *p*-Phenylendiamindisulfosäure zu nitriren. Uebergiesst man dieselbe mit rauchender Salpetersäure, so findet sofort unter starker Wärmeentwicklung eine heftige Reaction statt, und es resultirt Pikrinsäure, was sich wohl leicht, wie folgt, erklären lässt: Eine Amidogruppe, welche, wie schon angeführt, leicht diazotirt werden kann, wird auch durch die in der rauchenden Salpetersäure vorhandene salpetrige Säure diazotirt und sofort durch Hydroxyl ersetzt. Die zweite Amidogruppe wird zu einer Nitrogruppe oxydirt und die beiden Sulfogruppen werden durch 2 Nitrogruppen ersetzt. Der *p*-Phenylendiamindisulfosäure kommt die Constitution:

$C_6H_2(NH_2)_2(SO_3H)_2 [NH_2:NH_2:SO_3H:SO_3H = 1:4:2:6]$

zu. Damit ist nun weiter bewiesen, dass die Amidoazobenzoltrisulfosäure nur die folgende Structur haben kann:



Salze der Amidoazobenzoltrisulfosäure.

Secundäres Kaliumsalz. Wie bereits angeführt wurde, liefert das tertiäre Kaliumsalz beim Versetzen mit einem Ueberschuss von rauchender Salzsäure nicht die freie Säure, sondern ein saures Salz, welches in dunkelblauen, grossen Blättchen krystallisirt.

0.2775 g Sbst.: 0.0960 g K_2SO_4 .

$(NH_2)(SO_3K)_2C_6H_2.N_2.C_6H_4.SO_3H$. Ber. K 15.20. Gef. K 15.49.

Baryumsalze. Das tertiäre Baryumsalz krystallisirt nur schwer in gelben Nadeln. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Durch Fällen der Lösung desselben mit concentrirter Salzsäure erhält man das in stahlblauen Blättchen krystallisirende secundäre Salz.

0.1400 g Sbst.: 0.0562 g $BaSO_4$.

$(NH_2)[(SO_3)_2Ba].C_6H_2.N_2.C_6H_4.SO_3H$. Ber. Ba 23.95. Gef. Ba 23.59.

Ammoniumsalz (tertiär). Das Ammoniumsalz krystallisirt in gelben Blättchen; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diazo-azobenzoltrisulfosäure.

Wird das Kaliumsalz der Trisulfosäure in üblicher Weise diazotirt, so färbt sich die anfangs rothe Lösung braunroth und es krystallisirt nach Zusatz von Kochsalzlösung das diazoazobenzoltrisulfosaure Kalium aus. Da sich in diesem Salz keine Salzsäure vorfindet, so ist anzunehmen, dass ein inneres Salz vorliegt.

Kaliumbestimmung: 0.2275 g Sbst.: 0.0762 g K_2SO_4 .

$(N:N.SO_3)C_6H_2(SO_3K).N_2.C_6H_4.SO_3K$. Ber. K 14.89. Gef. K 15.00.

Dieses Diazoderivat krystallisirt gut in braunen Nadeln. Es zersetzt sich leicht an der Luft, lässt sich aber in verschlossenen Gefässen gut aufbewahren. Beim Kochen mit Wasser spaltet es leicht Stickstoff ab. Das hierbei resultirende Product konnte nicht rein erhalten werden. Beim Kochen mit absolutem Alkohol spaltet es unter Bildung von Aldehyd Stickstoffgas, wenn auch langsam, ab, und es resultirt ein rothes Pulver, jedenfalls das

saure azobenzoltrisulfosaure Kalium.

Mit kohlen saurem Kalium gesättigt, giebt es ein gelbes, ebenfalls nur schlecht krystallisirendes Präparat. Das saure, ebenso wie das neutrale Kaliumsalz konnten nicht analysenrein erhalten werden, doch dürfte ihre Zusammensetzung kaum zweifelhaft sein.

Farbstoffe.

Die Amidoazobenzoltrisulfosäure hat einen ausgesprochenen Farbstoffcharakter. Sie färbt Seide und Wolle im sauren Bade echt gelb. Das Gelb ist reiner, als das mit dem käuflichen Echtgelb ausgefärbte. Im Uebrigen verhalten sich beide Farbstoffe vollkommen gleich.

Ich versuchte die mit der Amidoazobenzoldisulfosäure erhaltenen Combinationen auch mit der Amidoazobenzoltrisulfosäure zu erhalten. Resultate wurden jedoch nur mit Phenol, mit β -Naphtol und mit *p*-Tolyl- β -Naphtylamin erzielt. Die färberrischen Eigenschaften der erhaltenen Combinationen sind den analogen, vom Echtgelb sich ableitenden ausserordentlich ähnlich. Die Nuancen spielen indessen immer mehr in's Gelbliche oder Bräunliche.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass der Eine von uns (M. N.) einige weitere Derivate der Amidoazobenzoltrisulfosäure und der *p*-Phenylendiamindisulfosäure hergestellt und untersucht hat, worüber demnächst berichtet werden wird.

Charlottenburg, Technisch-Chemisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule, April 1900.

221. Wilhelm Traube: Ueber eine neue Synthese des Guanins und Xanthins.

[Aus der chemischen Abtheilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin.]
(Vorgetragen in der Sitzung am 9. April.)

Durch die classischen Untersuchungen, welche wir Emil Fischer verdanken, ist die Chemie der Xanthin- und Harnsäure-Gruppe im Wesentlichen zum Abschluss gekommen, nachdem es E. Fischer gelungen ist, alle dahin gehörenden Verbindungen synthetisch durch einfache Reactionen zu gewinnen, die Beziehungen der Körper zu einander aufzuklären und damit alle in dieses Gebiet fallenden Constitutionsfragen zu lösen.

Wie ich neuerdings gefunden habe, kann man das zu der Xanthingruppe zählende Guanin auch auf einem anderen, als dem von E. Fischer¹⁾ eingeschlagenen Wege durch Synthese bereiten, nämlich von der Cyanessigsäure aus.

Da weiterhin das Guanin sich bekanntlich leicht durch salpetrige Säure in Xanthin überführen lässt, so ist damit auch für dieses und für die aus ihm durch Methylierung direct darstellbaren Basen Theobromin und Caffein ein neuer Zugang gefunden.

Die Cyanessigsäure in Gestalt ihres Aethylesters condensirt sich mit Guanidin zu dem Cyanacetylguanidin, welches zum Theil freiwillig gleich weiter eine Veränderung erleidet, indem [es unter Ringschliessung in ein Pyrimidinderivat sich umlagert.

Diese Umwandlung, die auch durch Behandeln des Cyanacetylguanidins mit Alkalien bewirkt werden kann, beruht darauf, dass die

¹⁾ Diese Berichte 80, 2251.