

0.050 g der Substanz, in 5 ccm Pyridin-Alkohol gelöst, besaßen im 0.5-dm-Rohr das Drehungsvermögen von -0.23° .

Also auch diese Pentose schien der Carnose ähnlich zu sein.

Die Hefe-Nucleinsäure. — 80 g der käuflichen Nucleinsäure wurden mit 1 Liter 2-prozentiger Schwefelsäure am Rückflußkühler im Ölbade 4 Stunden lang gekocht. Die Purinbasen wurden mittels Silbersulfat entfernt. Aus dem Filtrat wurden die Zwischenprodukte der Hydrolyse mittels Silber- und Barytlösung entfernt und das Filtrat dieses Niederschlages von Silber und Barium befreit. Die so erhaltene Lösung wurde auf 220 ccm eingedampft. 1.5 ccm reduzierten 0.0874 g Kupfer, enthielten also etwa 0.052 g Zucker. Die totale Ausbeute an Zucker betrug etwa 7.5 g.

80 ccm der ursprünglichen Lösung wurden mit einer Lösung von 10 g Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbade erhitzt. Das Osazon wurde aus wenig Wasser, welches pyridinhaltig war, umkrystallisiert und zur Analyse gebracht. Es wurde zuerst im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure und dann bei 108° unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet. Schmp. 162° .

0.0688 g Sbst.: 0.1578 g CO_2 , 0.0398 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_5$. Ber. C 62.20, H 6.09.

Gef. » 62.55, » 6.47.

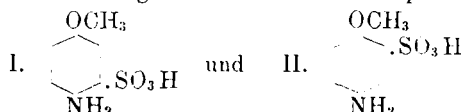
0.2000 g Sbst. wurden in einem Gemisch von 5 ccm Alkohol und 4 g Pyridin gelöst. Im 0.5-dm-Rohre drehte die Lösung -0.42° .

311. Rudolph Bauer: Zur Kenntnis der 1-Methoxy-4-amidobenzol-2-sulfosäure.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. Mai 1909.)

Bei der in der nachfolgenden Abhandlung: »Über Oxalsäureimid-chloride. II.«¹⁾ beschriebenen Untersuchung habe ich eine *p*-Anisidin-sulfosäure erhalten, deren Konstitution aufzuklären war. Von den beiden theoretisch möglichen Sulfosäuren des *p*-Anisidins:

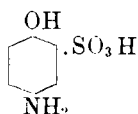


ist die erstere erwähnt in dem Patent 146 655 der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation²⁾. Ihre Eigenschaften sind aber so

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2111 [1909].

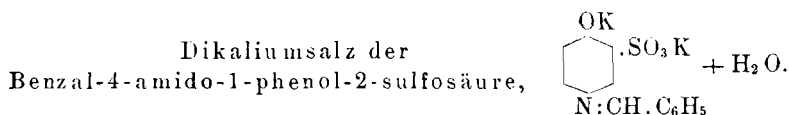
²⁾ Friedlaender, Fortschr. d. Teerfarben-Fabr. VII, 452.

wenig charakteristisch, daß es nicht möglich ist, sie mit dem von mir erhaltenen Präparat nach dieser Beschreibung zu identifizieren. Da es wahrscheinlicher war, daß meine Anisidinsulfosäure die Konstitution II haben würde, so habe ich die 1-Methoxy-4-amido-benzol-2-sulfosäure, die in der Literatur noch nicht beschrieben ist, dargestellt.



Das Ausgangsmaterial zu dieser Säure bildet die 4-Amido-1-phenol-2-sulfosäure nebenstehender Formel, die Post¹⁾ zuerst darstellte, und deren Konstitution er bewiesen hat. Man erhält sie am besten, indem man 10 g *p*-Amido-phenol in 30 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure in der Kälte einträgt, dann auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles gelöst ist und das Gemisch anfängt, trüb zu werden, und hierauf auf Eis gießt. Ausbeute 16 g = 92% der Theorie.

Diese Amidophenolsulfosäure wird in die entsprechende Anisidinsulfosäure übergeführt nach dem Verfahren zur Darstellung von Amidophenoläthern, welches im Patent 69 006 der Höchster Farbwerte²⁾ beschrieben ist. Man stellt aus ihr in alkalischer Lösung die Benzalverbindung her und methyliert diese mittels Dimethylsulfat. Aus der so gewonnenen Benzalanisidin-sulfosäure erhält man beim Ausäuern die 1-Methoxy-4-amido-benzol-2-sulfosäure.



10 g 4-Amido-1-phenol-2-sulfosäure werden in eine Lösung von 6.6 g Ätzkali in 30 ccm Wasser eingetragen. Sowie alles gelöst ist, fügt man 6 g Benzaldehyd und 90 ccm Sprit hinzu. Dabei entsteht eine dunkelgrüne Lösung, aus der sich allmählich grünlichgelbe Krystallblätter ausscheiden (14 g = 71.3% der Theorie). Auf Zusatz von viel absolutem Alkohol scheiden sich aus der Mutterlauge noch einige Gramm der Verbindung aus.

Das so entstandene Dikaliumsalz der Benzalamido-phenolsulfosäure ist außerordentlich leicht löslich in Wasser unter starker Abkühlung mit grünlicher Farbe und alkalischer Reaktion; in allen übrigen Lösungsmitteln löst es sich nicht. Es wird umkrystallisiert aus Wasser mit Sprit und bildet grünlichgelbe Nadeln und Blättchen ohne Schmelzpunkt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 205, 49 [1880].

²⁾ Friedlaender, Fortschr. d. Teerfarben-Fabr. III, 55.

0.6827 g Sbst. verlieren auf 110° im Vakuum erhitzt 0.0342 g Krystallwasser. — 0.2313 g wasserfreie Sbst.: 0.1493 g BaSO₄. — 0.1827 g wasserfreie Sbst.: 0.0888 g K₂SO₄.

C₁₃H₉O₄NSK₂ + H₂O. Ber. H₂O 4.86. Gef. H₂O 5.01.

C₁₃H₉O₄NSK₂. Ber. S 9.06, K 22.10.

Gef. » 8.86, » 21.83.

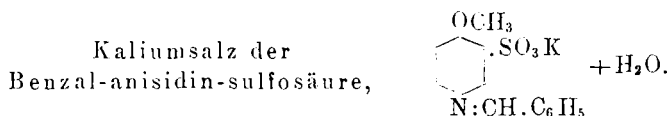
Leitet man in die wäßrige Lösung dieses Salzes Kohlensäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ein, so entfärbt sie sich und läßt das Monokaliumsalz, C₆H₅.CH:N.C₆H₃(OH).SO₃K, als gelblich-weißen Niederschlag ausfallen. Auf Zusatz eines Alkalis (auch Ammoniak) wird die Lösung wieder gelbgrün, wobei der Niederschlag verschwindet. Das Monokaliumsalz ist in Wasser viel schwerer löslich, als das Dikaliumsalz, in allen übrigen Lösungsmitteln wie dieses unlöslich. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man es in gelblich-weißen Prismen, die keinen Schmelzpunkt haben und kein Krystallwasser enthalten.

0.2676 g Sbst.: 0.0719 g K₂SO₄.

C₁₃H₁₀O₄NSK. Ber. K 12.38. Gef. K 12.06.

Beim Kochen der wäßrigen Lösung des Salzes tritt der Geruch von Benzaldehyd auf. Auf Zusatz von Eisenchlorid zu derselben tritt momentan violette Färbung ein, die sehr rasch in braun übergeht, wobei sich ein brauner flockiger Niederschlag ausscheidet.

Beide Benzalverbindungen sind nur als Salze beständig. Säuert man ihre Lösung, auch unter Eiskühlung, an, so trübt sie sich sofort unter starkem Geruch nach Benzaldehyd, während sich die Amidophenolsulfosäure krystallinisch ausscheidet.



25 g Dikaliumsalz der Benzal-amidophenolsulfosäure und 7 g Ätzkali werden in 140 ccm Wasser gelöst. Unter Umschütteln wird diese Lösung mit 10 g Dimethylsulfat in kleinen Portionen versetzt, worauf sich 5 g der methylierten Verbindung ausscheiden. Man filtriert diese ab und wiederholt die Zugabe von 10 g Dimethylsulfat in derselben Weise, wobei man darauf zu achten hat, daß die Reaktion der Flüssigkeit alkalisch bleibt; so erhält man noch 6 g der Methylverbindung, während auf nochmaligen Zusatz von Dimethylsulfat keine weitere Ausscheidung erfolgt.

Das benzanisidinsulfosaure Kalium löst sich in Wasser, aus dem es in gelblich-weißen Blättern krystallisiert, in den übrigen Lösungsmitteln dagegen nicht.

0.8558 g lufttrockne Sbst. verlieren beim Erhitzen auf 115° im Vakuum 0.0449 g Wasser. — 0.2096 g wasserfreie Sbst.: 0.0530 g K_2SO_4 . — 0.2561 g wasserfreie Sbst.: 0.1864 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{12}O_4NSK + H_2O$. Ber. H_2O 5.19. Gef. H_2O 5.24.

$C_{11}H_{12}O_4NSK$. Ber. K 11.85, S 9.73.

Gef. » 11.35, » 9.99.

Auch diese Benzalverbindung ist nur als Kaliumsalz beständig und wird durch Säure momentan zerlegt.

1-Methoxy-4-amidobenzol-2-sulfosäure.

Eine Lösung des benzal-anisidin-sulfosauren Kaliums in Wasser wird mit Säure bis zur sauren Reaktion auf Kongo versetzt. Den ausgefallenen Krystallbrei, der mit Tropfen von Benzaldehyd durchsetzt ist, saugt man scharf ab und wäscht ihn mit Alkohol aus. Die so erhaltene Anisidinsulfosäure löst sich sehr schwer in Wasser, in den übrigen Lösungsmitteln nicht. Aus konzentrierter Lösung scheidet sie sich in farblosen Krystallkörnern ohne Krystallwasser ab, während aus verdünnter Lösung lange Prismen und Nadeln herauskommen, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten, welches sie bereits beim Liegen an der Luft verlieren. Aus diesem Grunde konnte ich bei der Krystallwasserbestimmung keine gut stimmenden Zahlen erhalten.

0.8092 g Sbst., welche durch Abpressen mit Filtrierpapier möglichst vom anhaftenden Wasser befreit war, verloren im Exsiccator 0.1326 g Wasser.

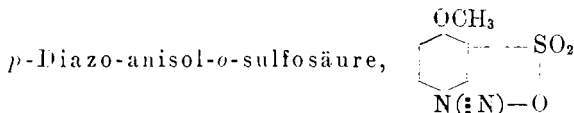
$C_7H_9O_4NS + 2H_2O$. Ber. H_2O 15.06. Gef. H_2O 16.39.

0.2876 g wasserfreie Sbst.: 0.4362 g CO_2 , 0.1175 g H_2O . — 0.2194 g wasserfreie Sbst.: 0.2514 g $BaSO_4$.

$C_7H_9O_4NS$. Ber. C 41.38, H 4.43, S 15.76.

Gef. » 41.36, » 4.54, » 15.73.

Die wäßrige Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid allmählich eine violette Färbung; sie oxydiert sich leicht an der Luft, weshalb es vorteilhaft ist, beim Umkrystallisieren schweflige Säure zum Wasser zuzusetzen. Sehr viel leichter oxydiert sich die alkalische Lösung, indem sie sich von der Oberfläche her sofort dunkelbraun färbt; ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte sofort reduziert, Fehlingsche Lösung allmählich, in der Wärme sofort. Die Anisidin-sulfosäure hat keinen Schmelzpunkt: von 320° an beginnt sie braun zu werden und verkohlt bei weiterem Erhitzen allmählich. Mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung gibt sie die beschriebene Benzalverbindung.



Die Anisidinsulfosäure wird am besten charakterisiert durch ihre Diazoverbindung, welche gut krystallisiert und einen scharfen Schmelzpunkt besitzt.

1.4 g Ätznatron, 3.5 g Anisidinsulfosäure und 1.4 g Natriumnitrit werden nach einander in 20 ccm Wasser zur Lösung gebracht. Dieses in Eis gekühlte Gemisch läßt man zu 30 ccm Schwefelsäure von 20%, die ebenfalls in Eis gekühlt ist, zutropfen. Bei längerem Stehen in Eiswasser scheiden sich 2.5 g des Diazokörpers in gelben Prismen aus. Derselbe löst sich schwer in Wasser, spurenweise in Eisessig und Ameisensäure, in den übrigen Lösungsmitteln nicht. Er ist außerordentlich empfindlich gegen Alkali, besonders gegen Ammoniak, mit dem er sich sofort unter Stickstoffentwicklung braun färbt. Auch seine Lösung in Wasser färbt sich beim Erwärmen braun. Man erhält ihn in fast farblosen, rechteckigen Tafeln und Prismen, indem man das feingepulverte Rohprodukt mit siedendem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, übergießt und auf dem Wasserbad weiter erwärmt, bis alles gelöst ist. Der Körper verpufft bei 191°, ohne vorher zu schmelzen, und enthält kein Krystallwasser. Mit β -Naphthol in alkalischer Lösung gibt er einen blutroten Farbstoff.

0.2488 g Sbst.: 0.3570 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.2558 g Sbst.: 30.4 ccm N (18°, 721 mm).

C₇H₆O₄N₂S. Ber. C 39.25, H 2.80, N 13.08.
Gef. » 39.13, » 2.97, » 13.01.

Sulfonierung des *p*-Anisidins.

Wenn es sich darum handelt, größere Mengen der 1-Methoxy-4-amido-benzol-2-sulfosäure darzustellen, so verfährt man am besten nach folgender Vorschrift.

10 g *p*-Anisidin werden in 20 ccm kalte, reine, konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Nachdem fast alles gelöst ist, fügt man 22 ccm rauchende Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt hinzu und erwärmt das Ganze 15—20 Minuten lang auf 55°. Hierauf gießt man auf Eis und saugt den Niederschlag ab. Ausbeute 13 g Anisidinsulfosäure, die durch wenig Amidophenolsulfosäure verunreinigt ist. Durch Umkrystallisieren aus Wasser trennt man beide. Ihre Identität mit der synthetischen Säure wurde durch Analyse und die oben beschriebenen Derivate nachgewiesen.

Führt man die Sulfonierung auf dem siedenden Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure aus, so erhält man zwar ebenfalls dieselbe Anisidinsulfosäure, aber nur in geringer Menge, daneben in

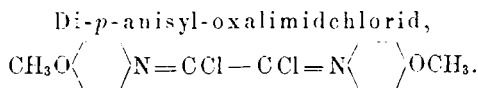
reichlicher Ausbeute die 4-Amido-1-phenol-2-sulfosäure. Letztere kann durch Krystallisation aus Wasser von geringen Mengen Anisidin-sulfosäure, welche sie hartnäckig zurückhält, nicht befreit werden. Die Trennung erfolgt aber leicht über die Benzalverbindungen der beiden Säuren. Daß die Äther des *p*-Amidophenols beim Sulfonieren zum Teil verseift werden, ist bereits von Cohn¹⁾ beobachtet worden, welcher beim Sulfonieren des Phenacetins die 4-Amido-1-phenol-2-sulfosäure neben anderen Körpern erhielt.

312. Rudolph Bauer: Über Oxalsäure-imidchloride. II.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 26. Mai 1909.)

In meiner ersten Abhandlung: »Über Oxalsäure-imidchloride«²⁾ habe ich beschrieben, wie aus dem Diphenyl- und den drei Di-tolyl-oxalimidchloriden durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure Isatin resp. Methyl-isatin entsteht. Durch Übertragung dieser Reaktion auf die Di-anisyl-oxalimidchloride hoffte ich, Methoxyisatin zu erhalten. Dieses entsteht jedoch aus dem Di-*o*-anisyl-oxalimidchlorid gar nicht und aus der entsprechenden *p*-Verbindung als Nebenprodukt nur in ganz geringer Menge, während man in beiden Fällen als Hauptprodukt Oxal-anisidid-di-sulfosäure erhält.



Das als Ausgangsmaterial dienende Oxal-*p*-anisidid wurde aus *p*-Anisidin und wasserfreier Oxalsäure durch Erhitzen auf 160° dargestellt. Schmp. 261° nach Umkrystallisieren aus Eisessig, wie Bischoff und Fröhlich³⁾ ihn angeben.

50 g Oxal-*p*-anisidid werden mit 200 ccm Benzol und 100 g Phosphorpentachlorid zusammengebracht und das Gemisch 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen in Eiswasser scheiden sich 38 g des Imidchlorids als gelbes Krystallpulver ab; aus der Mutterlauge können durch Eindunsten noch 5 g gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt demnach 43 g = 76.5 % der Theorie.

¹⁾ Ann. d. Chem. **309**, 235 [1899].

²⁾ Diese Berichte **40**, 2650 [1907].

³⁾ Diese Berichte **39**, 3975 [1906].