

97. M. Claaß: Über Sulfazonfarbstoffe¹⁾.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 5. März 1912.)

Als Sulfazon bezeichne ich, in Verfolg einer früher angekündigten Versuchsreihe²⁾, das innere Anhydrid, das Lactam der *o*-Amidobenzol-sulfoessigsäure der Formel I, welches wohl richtiger durch die tautomeren Formeln II und III wiederzugeben ist.



Heterocyclische Verbindungen mit einem Sulfurylradikal als Ringglied sind nur vereinzelt bekannt, unbekannt sind solche in der Chinolinreihe. Das Ketoderivat eines solchen Sulfurylchinolins oder eines Benzosulfazins stellt das Sulfazon dar.

Der aktivierende Einfluß der Sulfuryl-Gruppen in aliphatischer Bindung ist bekanntlich lange fraglich gewesen.

Während es Michael gelang, den Phenyl-sulfon-essigester, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, zu dialkylieren, konnten Kötzt und Harzer³⁾ dasselbe am Phenylsulfon-aceton, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, nachweisen. Letztere zeigten weiter, daß das Radikal SO_2 in der aliphatischen Gruppierung $SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2$ nicht aktivierend, in der Gruppierung $SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ aber weit geringer aktivierend wirkt als die Gruppe CO .

In aromatischer Bindung scheinen die Verhältnisse, soweit es die Gruppierung im Sulfazon betrifft, ganz anders zu liegen. Im Sulfazon sind die Methylenwasserstoffe derart beweglich, daß sie zu den verschiedensten Austauschreaktionen befähigt werden. Über diese Reaktionsvorgänge soll im Zusammenhange später berichtet werden.

Zunächst ist die Reaktivität gegenüber Diazoniumsalzen und damit die Verwendbarkeit als Azokomponente studiert worden.

Während das dem Sulfazon analog gebaute Thiazon (an Stelle der Sulfogruppe nur Schwefel) mit Diazoniumsalzen nicht kuppelt, entstehen aus dem Sulfazon in alkalischer oder neutraler Lösung momentan Azofarbstoffe. Diese Klasse von Farbstoffen, für welche

¹⁾ Das Herstellungsverfahren dieser Farbstoffklasse ist am 12. Januar 1912 zum Patent angemeldet worden.

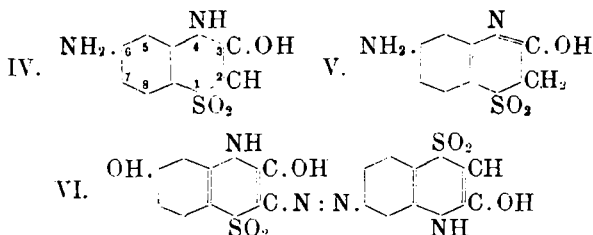
²⁾ Claaß, A. 380, 304 [1911]. ³⁾ J. pr. [2] 60, 96 [1899].

⁴⁾ Dissertation Göttingen: Über die Reaktivität des Sulfuryls, ein Beitrag zur Kenntnis der sogenannten negativen Radikale.

ich die Bezeichnung »Sulfazon-Farbstoffe« vorschlage, unterscheidet sich von analogen Azofarbstoffen durch ihre apparten Nüancen. Je nach der Wahl der aktiven Komponente sind Farbtöne von gelb, braun, orange, rotbraun, bordeaux usw. zu erhalten.

Von den gewöhnlichen Azokomponenten, (Phenolen, Naphtholen, Aminen) unterscheidet sich das Sulfazon durch seine Sonderheit der Bindung im Pyridinkern. Gegenüber der normalen konjugierten Ringbindung weist das Sulfazon chinoide Bindungen auf (Formel II und III), von denen der Hydrazoform der Farbstoffe wohl die der Formel III zukommen dürfte.

Die Anzahl der Sulfazon-Farbstoffe wird noch um ein Beträchtliches vermehrt, wenn das Sulfazon durch Einführung einer Amidogruppe (Formel IV und V) zu einer aktiven Kupplungskomponente umgewandelt wird. So gewonnene Farbstoffe ziehen auf Baumwolle substantiv, in Farbe und Nüance abhängig von der passiven Komponente.



Der Umstand, daß das Amido-sulfazon sowohl diazotierbar als auch kupplungsfähig ist, läßt die Möglichkeit von Disazo-, Trisazo- und Tetrazo-Farbstoffen zu, wodurch die Zahl der Sulfazon-Farbstoffe einen sehr großen Umfang annimmt.

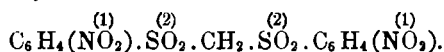
Wird diazotierte Amidosulfazon-Lösung mit Alkali übersättigt, so kuppelt das Sulfazon in sich, und es entsteht nach dem Verkochen der restlichen Diazogruppe ein saurer Woll-Farbstoff von gelbgrünbrauner Nuance (Formel VI).

Zur Synthese des Sulfazons wurde zunächst versucht, die bereits beschriebene¹⁾ *o*-Nitrobenzol-sulfinsäure bzw. deren Natriumsalz mit Monochlor-essigsäure zu kondensieren und eine Sulfonessigsäure der Formel IX zu gewinnen. Es war aber infolge des stark acidifizierenden Einflusses der *ortho*-ständigen Nitrogruppe eine Umsetzung, wie sie bei nicht nitrierten Sulfinsäuren glatt gelingt, in der gewünschten Weise hier nicht zu ermöglichen. Ebenso reaktionslos verhielt sich auch die *o*-Amidobenzol-sulfinsäure²⁾ gegenüber

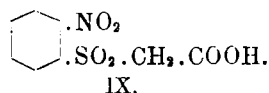
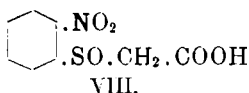
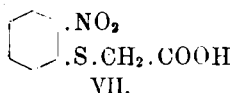
¹⁾ Claaß, A. 380, 312 [1911].

²⁾ Ibid. S. 309.

Chloressigsäure. Auch die Einwirkung von *o*-Nitrobenzol-sulfochlorid auf Natriummalonester führte nicht zur gesuchten *o*-Nitrophenyl-sulfoessigsäure; es entstand, wie man auch die Reaktion leiten mochte, stets infolge zweimaligen Eintritts des Sulfoestes in die Methylengruppe und der dadurch herbeigeführten Abspaltung beider Carboxyle das Dinitro-diphenyl-disulfo-methan der Formel



Relativ leicht und mit recht guten Ausbeuten gelingt dagegen die Synthese über das *o*-Nitro-thiophenol, das, in alkalischer Lösung mit Monochlor-essigsäure kondensiert, die Nitrophenyl-thioglykolsäure (Formel VII) bildet, die dann in Eisessiglösung mit



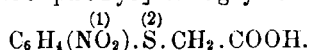
verdünntem Wasserstoffsperoxyd in die Thionylverbindung (Formel VIII) übergeht oder, mit Perhydrol behandelt, die Sulfon-essigsäure (Formel IX) liefert.

Mit sauren Reduktionsmitteln behandelt, erfolgt dann glatt Ringschluß zum Sulfazon (Formel I).

Geht man vom 1.3-Dinitro-4-thiophenol, das aus 1.3-Dinitro-4-chlor-benzol erhältlich ist, aus und verfolgt denselben Weg, so erhält man das braun gefärbte 6-Amino-sulfazon (Formel IV).

Experimenteller Teil.

[*o*-Nitro-phenyl]-thioglykolsäure,



30 g *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid¹⁾ werden am Rückfluß mit 100 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und in kleinen Anteilen mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 14 g Natriumsulfid und 8 g Ätznatron versetzt. Das Disulfid geht in kurzer Zeit mit dunkelrotbrauner Farbe als Mercaptid in Lösung. Die Lösung wird mit 1/2 l warmen Wassers verdünnt, gut durchgeschüttelt, abgekühlt und filtriert.

Das klare Filtrat wird mit einer mit 12 g Natriumcarbonat neutralisierten Lösung von 20 g Monochlor-essigsäure in ca. 100 g Wasser versetzt und auf dem Wasserbade kurze Zeit gelinde erwärmt, wobei ein Farbenumschlag nach gelbbraun bemerkbar wird. Nach

¹⁾ J. pr. [2] 66, 551 [1902].

dem Abkühlen wird die Thioglykolsäure mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Kongoreaktion gefällt und nach einigem Stehen abgenutscht. Zur Reinigung wird die Säure nochmals in Soda gelöst und das Filtrat abermals mit Säure gefällt. Die so gewonnene Säure ist zur Weiterverarbeitung rein genug. Ausbeute 25 g = 80 % der Theorie.

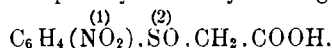
Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet die Säure gelbbraune, haarfeine Nadelchen vom Schmp. 163—164°.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Äther, löslich in Eisessig und Alkohol, schwer löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Ligroin. Von Soda wird sie mit intensiv gelber Farbe aufgenommen, durch Erwärmen mit Natronlauge schnell zersetzt.

0.1279 g Sbst.: 0.2120 g CO₂, 0.0403 g H₂O. — 0.1214 g Sbst.: 7.0 ccm N (18°, 760 mm).

C₈H₇O₄NS. Ber. C 45.07, H 3.28, N 6.57.
Gef. » 45.20, » 3.50, » 6.66.

o-Nitro-phenyl-thionyl-essigsäure,

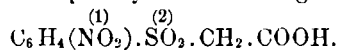


2 g *o*-Nitrophenyl-thioglykolsäure werden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 60—80 ccm 3-proz. Wasserstoffsperoxyd 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der eingedampften Lösung krystallisiert die Sulfoxyd-essigsäure nach längerem Stehen in schwach gelbgefärbten, harten, flachen Spießeln vom Zers.-Schmp. 185—186°. Von Soda wird die Säure mit schwach gelber Farbe aufgenommen; sie ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in der Wärme, leicht löslich in Eisessig und in heißem Aceton, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Ausbeute 1.2 g.

0.2155 g Sbst.: 0.3336 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.1733 g Sbst.: 9.6 ccm N (20.9°, 760 mm).

C₈H₇O₅NS. Ber. C 41.96, H 3.05, N 6.11.
Gef. » 42.22, » 3.27, » 6.30.

o-Nitro-phenyl-sulfo-essigsäure,



45 g *o*-Nitrophenyl-thioglykolsäure werden in 100—150 ccm Eisessig gelöst und mit 50 ccm Perhydrol auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs braune Lösung hellgelb oder fast farblos geworden ist. Mit Wasser versetzt, krystallisiert die Säure nach längerem Stehen

in glänzenden, weißen Prismen vom Schmp. (ohne Zersetzung) 173–174° aus. Ausbeute 37–40 g = ca. 77 % der Theorie.

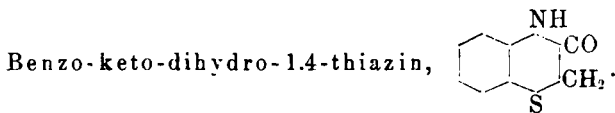
Bei längerem Erwärmen, besonders in verdünnter Lösung, wird Kohlensäure abgespalten, und es entsteht das Methylsulfon. Es ist deshalb zweckmäßig, die Säure in Soda aufzunehmen und sie durch Filtrieren von etwa gebildetem Sulfon zu trennen.

Die Säure ist in Soda farblos löslich; sie ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, aus welchem sie am besten umkrystallisiert wird, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol.

0.2478 g Sbst.: 0.3572 g CO₂, 0.0626 g H₂O. — 0.2441 g Sbst.: 12.5 ccm N (18°, 759 mm).

C₈H₇O₆NS. Ber. C 39.18, H 2.85, N 5.71.

Gef. » 39.31, » 2.82, » 5.90.



5 g *o*-Nitrophenyl-thioglykolsäure werden in 20 ccm Eisessig gelöst und unter Erwärmen in kleinen Portionen mit Zinkstaub versetzt, bis die Lösung farblos geworden und eine lebhafte Wasserstoffentwicklung einsetzt. Die warm filtrierte Lösung wird nach dem Erkalten ausgeäthert und der Ätherrückstand aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadelchen vom Schmp. 176°¹⁾. Ausbeute 4 g.

0.1318 g Sbst.: 0.2838 g CO₂, 0.0538 g H₂O. — 0.1191 g Sbst.: 8.7 ccm N (15.4°, 765 mm).

C₈H₇O₅NS. Ber. C 58.19, H 4.24, N 8.49.

Gef. » 58.73, » 4.56, » 8.59.

Sulfazon. (Formel I.)

30 g *o*-Nitrophenyl-sulfoessigsäure werden in ca. 300 ccm 50-proz. Essigsäure heiß gelöst und in kleinen Anteilen mit 25–26 g Zinkstaub versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit ebenso viel Wasser verdünnt und mit fester Soda übersättigt. Nach 24 Stunden wird die Zinkfällung scharf abgesaugt und mit Wasser gewaschen, darauf mit Alkohol ausgekocht und mit siedendem Alkohol nachgewaschen. Das alkoholische Filtrat wird mit gleichen Teilen Wasser

¹⁾ Unger, B. 30, 607 [1897], gibt den Schmelzpunkt auf 179° an, hat das Thiazin aber durch Kondensation von *o*-Aminothiophenol mit Bromessigsäure erhalten.

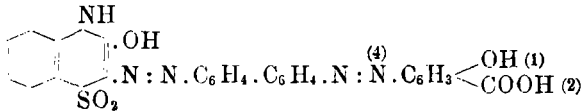
versetzt, wodurch das Sulfazon nach einiger Zeit in glänzenden, braun gefärbten Blättchen auskrystallisiert. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 207—208°. Ausbeute 15 g.

Das Sulfazon ist unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform, sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Äther, leicht löslich in Aceton, Alkohol und Essigsäure. Lauge löst mit dunkelbrauner Farbe, Soda löst nicht. Eisenchlorid gibt keine Färbung. In alkalischer Lösung kuppelt das Sulfazin mit Diazoniumsalzen zu Azofarbstoffen.

0.2103 g Sbst.: 0.3745 g CO₂, 0.0743 g H₂O. — 0.2219 g Sbst.: 13.5 ccm N (16.1°, 758 mm).

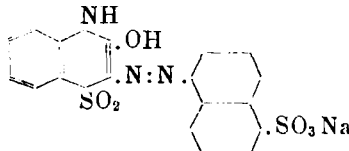
C₈H₇O₃NS. Ber. C 48.73, H 3.55, N 7.10.
Gef. » 48.57, » 3.95, » 7.06.

4-Diphenyl-disazo-salicylsäure-sulfazon,



3.7 g Benzidin wurden in 10 g konzentrierter Salzsäure und 50 g Wasser heiß gelöst und auf 5° abgekühlt, dann mit einer Lösung von 3 g Natriumnitrit in 30 g Wasser bei 5° bis zur Stärkereaktion diazotiert. Diese Lösung wird in eine auf 5° abgekühlte Lösung von 3 g Salicylsäure und 3 g Soda in 60 g Wasser unter Umrühren hineingegossen. Falls gegen das Ende der Reaktion die Mischung sauer wird, ist noch etwas Soda hinzuzufügen. In diese Mischung gießt man unter kräftigem Rühren allmählich eine alkalische Lösung von 4 g Sulfazon hinein. Es scheidet sich momentan ein schwarzer Farbstoff ab. Nach einiger Zeit wird mit Essigsäure angesäuert, die Farbsäure abgenutscht und auf Ton getrocknet. Die Farbsäure stellt ein in starker Lauge und in Alkohol lösliches dunkelbraunes Pulver dar. Ausbeute 9 g. In verdünnter Lauge und viel heißem Wasser ist die Farbsäure schwer löslich. Kochsalz scheidet den Farbstoff aus wäßriger Lösung vollständig ab. Der Farbstoff färbt aus 10-proz. Bade Baumwolle direkt hochleuchtend goldorange. Das Bad wird dabei nicht erschöpft.

α-Naphthalin-5-sulfosäure-1-azo-sulfazon (Natriumsalz),

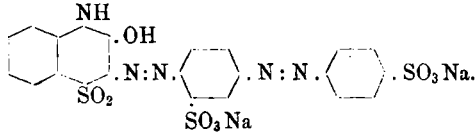


1.1 g α-Naphthylamin-5-sulfosäure (Laurentsche Säure) werden mit der erforderlichen Menge Alkali in 15 ccm Wasser gelöst, 0.35 g Natriumnitrit hinzugefügt und auf 5° abgekühlt. In diese Lösung wird eine ebenfalls gekühlte Mischung von 0.4 ccm Schwefelsäure in 5 ccm Wasser unter Rühren

eingetragen. Die Diazoverbindung scheidet sich zum größten Teil sofort unlöslich ab. Diese Mischung wird nach einiger Zeit in eine Lösung von 1 g Sulfazon in 1 ccm 35-proz. Natronlauge und 25 ccm Wasser hineingegossen. Es entsteht eine dunkelbraungelbe Farbstofflösung. Durch Zusatz von Kochsalz wird der sehr leicht lösliche Farbstoff ausgesalzen und dann auf Ton getrocknet. Dunkelbraunes Pulver, färbt Wolle je nach der Konzentration hell- bis braungeib. Das 2-proz. Bad wird ziemlich erschöpft.

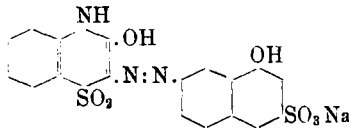
Seide wird schön goldgelb mit Metallglanz gefärbt.

Azo-benzol-*o*,*p'*-disulfosäure-azo-sulfazon (Natriumsalz).



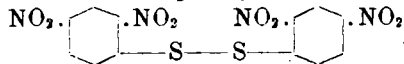
2.3 g sulfanilsaures Natrium und 0.7 g Natriumnitrit werden in 15 ccm Wasser gelöst, stark gekühlt und in eine ebenfalls gekühlte Mischung von 1.7 g Schwefelsäure und 10 ccm Wasser eingegossen. Es entsteht eine Suspension der Diazosulfanilsäure. Nach einiger Zeit wird eine Lösung von 2 g *o*-amido-benzolsulfonsaurem Natrium in 25 ccm Wasser hinzugegossen und mehrere Stunden stehen gelassen. Dann wird mit Soda alkalisch gemacht, 0.7 g Natriumnitrit hinzugefügt und eine eiskalte Mischung von 5.5 g konzentrierter Salzsäure (D. 1.19) und 50 ccm Wasser eingerührt. Nach zweistündigem Stehen wird eine schwach alkalische Lösung von 2 g Sulfazon in 20 ccm Wasser eingetragen. Der Farbstoff wird ausgesalzen und getrocknet. Rotbraunes Pulver, färbt Wolle schön rotorange, ebenso Seide schön lachs-farbig.

8-Naphthol-6-sulfosäure-2-azo-sulfazon (Natriumsalz),



Die eisgekühlte Lösung von 2.4 g 2.8-Amino-naphthol-6-sulfosäure, der erforderlichen Menge Soda und 0.7 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser werden in eine eisgekühlte Mischung von 1.5 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 g Wasser eingerührt. Nach einiger Zeit wird die Lösung in eine alkalische Lösung von 2 g Sulfazon in 25 ccm Wasser eingegossen. Der Farbstoff wird ausgesalzen und getrocknet. Braunes Pulver, färbt Wolle gelbbraun, zieht auf Baumwolle substantiv mit violettbrauner Farbe.

1.3, 1'.3'-Tetranitro-diphenyl-4.4'-disulfid¹⁾,

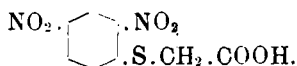


100 g 1.3-Dinitro-4-chlor-benzol ($\frac{1}{2}$ Mol.) werden in 150 ccm Alkohol gelöst; in diese Lösung wird eine solche von 60 g Natrium-

¹⁾ vergl. Beilstein II, 816.

sulfid ($\frac{1}{4}$ Mol.) und 8 g Schwefel ($\frac{1}{4}$ Mol.) in 250 ccm Alkohol allmählich eingetragen. Es findet heftige Einwirkung statt, welche Kühlung notwendig macht. Die Umsetzung erfolgt momentan. Das Disulfid scheidet sich als gelbes Krystallpulver ab. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man noch etwa eine Stunde am Rückfluß, läßt erkalten und nutschts ab. Nach dem Auswaschen mit Alkohol, bis dieser farblos abläuft, wäscht man tüchtig, zur Entfernung des Kochsalzes, mit Wasser aus. Man erhält so das Disulfid in vollständig reinem Zustande. Ausbeute 90 g, fast quantitativ. Es stellt ein gelbes Pulver dar, das fast in allen organischen Lösungsmitteln, außer in Nitrobenzol und Pyridin, unlöslich ist. Beim Schmelzen explodiert es heftig bei 303°.

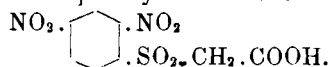
1.3-Dinitro-phenyl-4-thioglykolsäure,



20 g Tetranitro-diphenyldisulfid werden mit 60 ccm Alkohol am Rückfluß erwärmt und durch Hinzufügen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 6 g Natriumsulfid und 3 g Ätznatron in Lösung gebracht. Die tiefbraun gefärbte Lösung wird mit ca. 300 ccm Wasser verdünnt und dann mit einer Lösung von 10 g Monochlor-essigsäure in 6 g Soda (bis zur alkalischen Reaktion) in 30 ccm Wasser eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit Kochsalz versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Äther mehrmals ausgeschüttelt, bis der Äther fast farblos bleibt. Durch Abdestillieren kann der Äther zum erneuten Ausschütteln verwendet werden.

Der Ätherrückstand beträgt 23—25 g ziemlich reiner Thiosäure. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, kleine gelbbraune Nadelchen vom Schmp. 160°. Die Säure ist sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, löslich in Äther, auch in Wasser. Die Lösungen sind intensiv braungelb gefärbt.

1.3-Dinitro-phenyl-4-sulfo-essigsäure,



30 g Dinitrophenyl-thioglykolsäure werden in 60 ccm Eisessig warm gelöst und mit 30—40 ccm Perhydrol solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die anfangs tief braungelbe Farbe in weingelb übergegangen ist. Auf Wasserzusatz wird die Lösung milchig trübe und scheidet eine zähe, halbfeste Masse ab, die auch bei längerem Stehen nicht krystallisiert, sondern zu einer lackartigen, gelben Masse

eintrocknet. Erwärmt man die essigsäure Reaktionsflüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser längere Zeit, so spaltet die Säure allmählich Kohlensäure ab unter Ausscheidung gelblich weißer Plättchen, des Sulfons $C_6H_2(NO_2)^{(1)}(NO_2)^{(3)}SO_2.CH_3^{(4)}$. Dieses Sulfon ist in Äther, Alkohol und Wasser unlöslich, leicht löslich in Aceton und siedendem Eisessig, woraus es umkrystallisiert wohl ausgebildete Stäbchen vom Schmp. 185° darstellt.

0.1703 g Stbst.: 0.2136 g CO_2 , 0.0413 g H_2O . — 0.1553 g Stbst.: 15.1 ccm N (22.1° , 767 mm).

$C_7H_6O_6N_2S$. Ber. C 34.14, H 2.44, N 11.38.

Gef. » 34.21, » 2.71, » 11.12.

Die Säure ließ sich in keiner Weise in reinem Zustande isolieren. Durch Zugabe von Bleiacetatlösung führt man sie am besten ins Bleisalz über, das als unlöslicher, hellgelber Niederschlag ausfällt und abgenutzt wird. Aus Eisessig-Methylalkohol umkrystallisiert, bildet dieses Bleisalz feine, gelbe Nadelchen von ganz eminent bitterem Geschmack. Die Ausbeute an Bleisalz ist fast quantitativ; sie beträgt 40 g — Theorie 45 g.

6-Amido-sulfazon (Formel IV).

Die Reduktion der Dinitrophenyl-sulfoessigsäure muß anders geleitet werden als die oben beschriebene Reduktion der Mononitrosäure. Versuche, mit Eisen oder Zink zu reduzieren, das Metall mit Soda auszufällen und aus dem abgesaugten Niederschlage das Sulfazon durch Alkohol zu extrahieren, schlugen fehl. Glatt und mit ziemlich befriedigender Ausbeute gelingt die Reduktion mit Zinn und Salzsäure.

15 g Bleisalz werden mit 120 g 18-prozentiger Salzsäure und 28 g Zinn gelinde erwärmt, bis Reaktion eintritt. Unter starker Selbst-erwärmung verläuft sie, so daß Kühlung angebracht ist.

Vom ausgeschiedenen Chlorblei wird abfiltriert, mit viel Wasser (ca. 1 l) verdünnt und die so erhaltene klare Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt.

Nach Entfernung des Schwefelzinns wird das farblose Filtrat eingedampft, das allmählich mit zunehmender Konzentration eine dunkelbraune Farbe annimmt. Nach längerem Stehen krystallisiert das Chlorhydrat des Amido-sulfazons in braunen, flachen Prismen aus, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen rein sind.

Die freie Base fällt als brauner Niederschlag durch Sodalösung aus. In Ätzalkalien löst sie sich leicht mit brauner Farbe. Bei 280° zersetzt sie sich plötzlich. In Alkohol schwer löslich, scheidet sie sich amorph ab. Die Base ist leicht diazotierbar; die Diazolösung

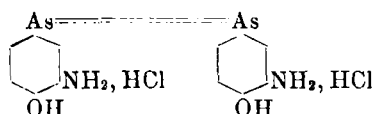
hat eine gelbe Farbe; mit Aminen und Phenolen kuppelt sie zu Azofarbstoffen von sehr verschiedener Farbe, je nach der Art der passiven Komponente. Mit tetrazotiertem Benzidin entsteht ein schwarzer Baumwollfarbstoff, der nochmals diazotiert und mit Naphthol gekuppelt einen kastanienbraunen Farbstoff liefert von starker Farbkraft.

98. P. Ehrlich und A. Bertheim: Über das salzsaure 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol¹⁾ und seine nächsten Verwandten²⁾.

[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 6. März 1912.)

4-Oxy-phenyl-arsinsäure, sowie ihr Reduktionsprodukt, das *p*-Arseno-phenol, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As} = \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, vermochten, wie der eine von uns beobachtet hatte, bei Mäusespirillen eine gewisse günstige Beeinflussung auszuüben. In dem Bestreben, diese spirillocide Wirkung maximal zu steigern, dabei aber gleichzeitig die Schädlichkeit für den spirillenträgenden Organismus, »die Organotropie«³⁾, auf ein Minimum herabzudrücken, haben wir in engster Fühlung mit den Tierversuchen, die der eine von uns in Gemeinschaft mit Hata ausführte, die Atomgruppierung $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}$ in mannigfaltigster Weise variiert. Von allen hierbei synthetisierten und biologisch erprobten Derivaten erfüllte die gestellten Bedingungen bisher am besten das salzsaure 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol,



In ihm wurde ein wirklicher Heilstoff gegen die schweren Spirillosen des Menschen, insbesondere die Lues, ferner Framboesie und Recurrens, gefunden. Da die medizinisch-biologischen Einzelheiten und Ergebnisse bereits ausgiebig gewürdigt sind, so genügt

¹⁾ Unter der geschützten Marke »Salvarsan« von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in den Handel gebracht.

²⁾ Vergl. die D. R.-P. der Farbwerke Höchst 224953 vom 10. 6. 09 [6. 8. 10], C. 1910, II, 701 und 235391 vom 3. 11. 09 [10. 6. 11], C. 1911, II, 172.

³⁾ Vergl. B. 42, 20 u. ff. [1909].