

Die sieben anderen Verbindungen, welche im Handbuch von Beilstein aufgeführt sind, reduciren die alkalische Kupferlösung.

Die Mannitose fällt als identisch mit Lävulose in Zukunft weg.

Die übrigen sechs werden wohl mit wenigen Ausnahmen dasselbe Schicksal erfahren.

Die Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ verhalten sich verschieden gegen alkalische Kupferlösung und Phenylhydrazin. Rohrzucker ist indifferent. Milchsucker und Maltose reduciren und liefern Hydrazinderivate. Diese Verschiedenheit lässt auf eine wesentlich verschiedene Constitutionen schliessen. Milchsucker und Maltose enthalten offenbar noch einmal die Gruppe $-CO-CHOH$, während im Rohrzucker diese Atomgruppe der beiden Componenten durch die Anhydridbildung verändert ist.

In diese Klasse sind alle Verbindungen $C_{12}H_{22}O_{11}$ aufzunehmen, welche durch verdünnte Säuren in wahre Zuckerarten der Formel $C_6H_{12}O_6$ verwandelt werden, mithin als Anhydride der letzteren zu betrachten sind.

Bei der Ausführung dieser Arbeit bin ich von Hrn. Dr. Rahnenführer auf's eifrigste unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

177. J. H. Ziegler und M. Locher: Ueber die Tartrazine, eine neue Klasse von Farbstoffen.

(Eingegangen am 5. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von E. Fischer zuerst eingehend studirte Klasse der Hydrazinverbindungen hat ihre erste industrielle Bedeutung durch die technische Darstellung des Antipyrins von L. Knorr durch die Höchster Farbwerke im Jahre 1883 erhalten. Für die Farbtechnik ist jene Körperklasse circa 1 Jahr später von dem einen von uns [Z] durch Darstellung ihrer Verbindungen mit der kurz vorher von Kekulé als Dioxyweinsäure näher charakterisirten Carboxytartronsäure und durch Ausarbeitung seiner Methode zu einem technischen Verfahren in den Laboratorien der Bindschedler'schen Fabrik für chemische Industrie in Basel nutzbar gemacht und in Deutschland von der badischen Anilin- und Sodafabrik (D. P. 34294) im Juni 1885 geschützt worden.

Nachdem wir in der Absicht, in diesen Berichten eine Mittheilung über diesen Gegenstand zu machen, die wissenschaftliche Bearbeitung

desselben schon vor einiger Zeit gemeinschaftlich in die Hand genommen haben, hat dieselbe leider aus verschiedenen Gründen in letzter Zeit eine Verzögerung erlitten. Die Publication von Tafel¹⁾ in dem letzten Heft dieser Berichte veranlasst uns aber, die bisherigen Beobachtungen mitzuthellen, um eine Collision zu vermeiden und uns die ungestörte Weiterarbeit auf diesem Gebiete zu sichern.

Was die Nomenclatur der zu beschreibenden Körper anbetrifft, so legen wir derselben die von L. Knorr²⁾ eingeführte Bezeichnung zu Grunde.

Monophenylizindioxyweinsäure.

Diese Verbindung entsteht durch Vereinigung von 1 Molekül Dioxyweinsäure mit 1 Molekül Phenylhydrazinchlorhydrat in salzsaurer Lösung. 10 g $C_6H_5N_2H_3HCl$ werden in 300 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 20 g dioxyweinsaurem Natron in 60 ccm Salzsäure (18 pCt.) bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Nach mehrstündigem Stehenlassen wird der gebildete hellgelbe Niederschlag, der aus kleinen federförmigen Nadeln besteht, filtrirt. Die Ausbeute an exsiccatorrockener Substanz beträgt 95 pCt. der Theorie. Bei Ausgang von reinen Rohmaterialien ist sie sofort rein, wie aus beistehender Analyse eines so dargestellten Productes hervorgeht.

I. 0.3455 g Substanz gaben 0.0116 g Wasser und 0.6440 g Kohlensäure.

II. 0.1508 g Substanz gaben 15.6 ccm Stickstoff bei 15° Temperatur und 719.5 Barometer.

Ber. für $C_{10}H_8N_2O_5$	Gefunden
C 50.85	50.83 pCt.
H 3.39	3.36 »
N 11.87	11.46 »

Die Monophenylizindioxyweinsäure schmilzt unter schon früher beginnender Zersetzung vollständig bei 218°. Sie ist in Wasser in der Kälte beinahe unlöslich, auch in der Wärme wenig löslich, ebenso sehr schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht dagegen in heissem Alkohol und Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit brauner Farbe und fällt beim Eingiessen in Wasser wieder unverändert aus.

Mit Ferrichlorid giebt sie in wässriger Lösung auch in Spuren eine charakteristische rothe Färbung, Chlorkalk erzeugt einen braunen Niederschlag.

Die Verbindung zeigt zum Unterschied von der Dioxyweinsäure, welche sich in angesäuerter wässriger Lösung schon bei circa 55°

¹⁾ Diese Berichte XX, 244.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2036.

zersetzt, eine bemerkenswerthe Beständigkeit, da sie sich erst bei längerem Kochen in wässriger oder salzsaurer Lösung verändert. Im zweiten Falle enthält die Lösung beträchtliche Mengen Phenylhydrazin. Die gleiche Spaltung erleidet die Substanz beim Kochen mit Alkalien, wobei sich auch ein Isonitrilgeruch bemerkbar macht. Da die Monophenylizindioxyweinsäure noch eine Ketongruppe hat, so lässt sie sich beim Erwärmen nach Belieben mit primären oder secundären Hydrazinen weiter condensiren, so dass man combinirte Producte erhalten kann. In der Kälte findet eine weitere Condensation nicht statt und bleibt die Verbindung der Dioxyweinsäure mit primären Hydrazinen auch bei Anwesenheit eines Ueberschusses von letzteren beim Monoproduct stehen.

Bei der Reduction mit Natriumamalgam wird Anilin abgespalten und eine Amidosäure gebildet, welche eine Oxyasparapinsäure sein dürfte. Von den Salzen haben wir die Folgenden dargestellt.

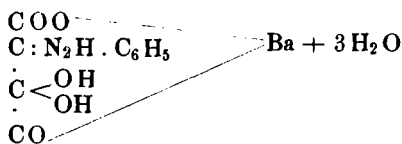
Silbersalz. Durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat orangegelber Niederschlag, am Lichte olivengrün.

0.2860 g gaben 0.1360 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	48.00	47.55 pCt.

Natriumsalz. Lösen der Substanz in Natronhydrat und Fällern mit Alkohol, gelbliche Blättchen.

Baryumsalz. Durch Fällung des Ammoniaksalzes mit BaCl_2 . Gelber Niederschlag, in kaltem Wasser wenig löslich, dagegen löslich in heissem, wobei dasselbe eine Veränderung zu erleiden scheint. Eine Probe 2 Tage im Exsiccator getrocknet gab Zahlen, welche auf die Formel:



stimmen.

0.1460 g gaben 0.04545 Baryum.

	Berechnet	Gefunden
Ba	30.93	31.13 pCt.

Diphenylizindioxyweinsäure.

Dieses Product gewinnt man beim Erwärmen von 1 Molekül Monophenylizindioxyweinsäure mit 1 Molekül Phenylhydrazinchlorhydrat oder direct aus Dioxyweinsäure mit 2 Molekülen Hydrazin. 50 g dioxyweinsauren Natron werden in 100 ccm Wasser und 100 ccm Salzsäure gelöst, und eine filtrirte Lösung von 100 g Phenylhydrazinchlorhydrat in 500 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zugefügt, wobei das

hellgelbe Monocondensationsproduct krystallinisch ausfällt. Beim nunmehrigen Erwärmen auf dem Wasserbad gesteht die Flüssigkeit zu einem orangegelben dickflüssigen Brei des flockigen Dicondensationsproductes. Die Reaction ist nach circa $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen beendigt und die Mutterlauge fließt beim Absaugen wasserhell ab. Ausbeute der bei 90° getrockneten Substanz $70 \text{ g} = 96 \text{ pCt.}$ der theoretischen.

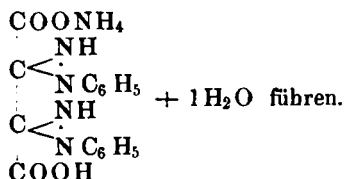
Die Substanz bildet ein orangegelbes Pulver, das in Wasser sehr schwer, in warmem Alkohol und Eisessig leicht löslich ist. Ein aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirtes Product wurde zur Analyse benutzt.

- I. 0.1893 g Substanz gaben 0.0738 g Wasser und 0.4044 g Kohlensäure.
 II. 0.2351 g Substanz gaben 0.0970 g Wasser und 0.5035 g Kohlensäure.
 III. 0.2510 g Substanz lieferten 37.2 ccm Stickstoff bei 15° Temperatur und 728 mm Barometer.

	Berechnet	I.	Gefunden II.	III.	
C	58.59	58.22	58.40	—	pCt.
H	4.29	4.43	4.59	—	,
N	17.18	—	—	16.65	,

Beim Erhitzen schmilzt die Substanz nach vorausgehender Zersetzung über 200° . Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche neutrale und schwer lösliche saure Salze, in welchem Verhalten sie an die Bernsteinsäure erinnert¹⁾.

Ammoniaksalz. Uebergießt man die Diphenylizindioxyweinsäure mit wässerigem Ammoniak, saugt die Lösung rasch von einem allfälligen Rückstand ab und versetzt sofort mit einem Ueberschuss von Alkohol, so scheiden sich aus der beinahe farblosen Lösung hellgelbe Blättchen des neutralen Salzes aus. Dieses ist ziemlich unbeständig und geht schon beim Liegen an der Luft unter Abgabe von Ammoniak theilweise in das tiefgelb gefärbte saure Salz über. Das letztere bildet sich auch leicht in Lösung, besonders beim Erwärmen und scheidet sich daraus in schwerlöslichen ziegelrothen Nadelchen ab. Ein über Chlorcalcium getrocknetes Präparat gab Zahlen, welche auf die Formel:



- I. 0.2458 g Substanz gaben 0.1061 g Wasser und 0.4779 g Kohlensäure.
 II. 0.2213 g Substanz gaben 37.6 ccm Stickstoff bei 11° Temperatur und 730 mm Barometer.

¹⁾ Ram melsberg, J. 1855, 467.

Ber. für $C_{16}H_{19}N_5O_5$		Gefunden	
		I.	II.
C	53.19	53.01	— pCt.
H	5.26	4.82	— ,
N	19.39	—	19.46 ,

Mit Zinkstaub destillirt liefert es die Pyrrolreaction.

Natronsaltz. Dasselbe verhält sich dem Ammoniaksaltz analog. Das leicht lösliche neutrale Saltz krystallisirt in leicht citronengelben Blättchen, das schwerlösliche saure in kleinen ziegelrothen Nadeln.

Baryumsaltz. Wurde durch doppelte Umsetzung des neutralen Ammoniaksaltzes mit Chlorbaryumlösung dargestellt.

I. 0.2828 g gaben 0.07244 g Baryum.

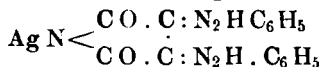
II. 0.3099 g gaben 0.07920 g Baryum.

Berechnet für

$\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ \text{C} : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C} : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{COO} \end{array}$		$\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
	Ba	25.70	I.	II.
			25.62	25.50

Das Bleisaltz und Thonerdesaltz bilden schöne gelbe Niederschläge, von denen das letztere in Essigsäure löslich ist.

Imidsilber. Wird das saure Ammoniaksaltz in viel heissem Wasser gelöst und mit Silbernitrat im Ueberschuss versetzt, so fällt ein ziegelrothes Präcipitat, das am Lichte eine prachtvolle zinnoberrothe Farbe annimmt. Bis zur Gewichtsconstanz über Schwefelsäure getrocknet führte eine Silberbestimmung zu der Formel:



I. 0.1861 g Substanz gaben 0.0484 Silber.

II. 0.3957 g Substanz gaben 0.1029 Silber.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
Ag	26.08	26.01	26.00 pCt.

Wir sind damit beschäftigt, aus dieser Verbindung mit Jod das Inid und durch Einwirkung von Jodäthyl die Aethylbase darzustellen, über welche Versuche, sowie über die Reduction der so gewonnenen Producte wir später zu berichten gedenken.

Was die Reduction der Diphenylizindioxyweinsäure anbetrifft, so ist dieselbe von dem einen von uns schon im Juni 1885 mittelst Natriumamalgam in wässriger Lösung ausgeführt worden. Dabei wurde Anilin constatirt und eine Amidosäure, welche als Diamidobernsteinsäure angesprochen wurde. Die vor Kurzem gemeinschaftlich in dieser Richtung wieder aufgenommenen Versuche haben wir eingestellt, da inzwischen Tafel hierüber berichtet hat.

Monoacetylanhydrid.

Erwärmt man die Diphenylizindioxyweinsäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, bis das gelbe Product vollständig in die rothe Lösung gegangen ist und verdünnt hierauf mit Alkohol, so krystallisiren beim Erkalten prächtige, rothe, glänzende Nadeln aus, die in kaltem Alkohol beinahe unlöslich sind und nach längerem Waschen damit im reinen Zustand gewonnen werden.

Die Analysen eines zweimal aus Essigsäure umkrystallisirten Präparates führten zu der Formel des einmal acetylirten Anhydrides.

- I. 0.2792 g Substanz gaben Wasser und 0.6240 g Kohlensäure.
 II. 0.3118 g Substanz gaben 47.2 ccm Stickstoff bei 15° Temperatur und 733 mm Barometer.
 III. 0.2934 g Substanz gaben 43.2 ccm Stickstoff bei 14° Temperatur und 734 mm Barometer.

Ber. für $C_{18}H_{12}N_4O_4$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	61.71	60.96	—	— pCt.
H	4.00	—	—	— „
N	16.00	—	16.69	16.48 „

Dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, nur in Eisessig oder in Essigsäureanhydrid löst es sich leicht; ebenso in concentrirter Schwefelsäure, welche ihn auf Wasserzusatz wieder unverändert ausfallen lässt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 234°. Es wird auch bei längerem Kochen der Diphenylizindioxyweinsäure mit Eisessig erhalten. Von einem so erhaltenen Product haben wir eine Stickstoffbestimmung gemacht:

0.2568 g Substanz gaben 37.6 ccm Stickstoff bei 16° Temperatur und 717 mm Barometer.

	Berechnet	Gefunden
N	16.00	16.08 pCt.

Bromirung.

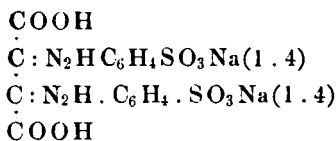
Bei der Behandlung des Condensationsproductes aus Dioxyweinsäure und Phenylhydrazin mit Brom haben wir in wässriger Lösung des Alkalisalzes und aus der alkoholischen der freien Säure schöne, rothe Körper bekommen, die noch in Untersuchung sind.

Sulfosäuren.

Taucht man das Dicondensationsproduct in rauchende Schwefelsäure ein, so löst es sich mit carminrother Farbe darin auf und es entstehen Sulfosäuren, die wir jedoch nicht besonders charakterisirt haben. Der einfachere Weg, zu denselben zu gelangen, nimmt seinen Ausgang von den Phenylhydrazinsulfosäuren. Auch hier bilden sich in der Kälte lediglich die Monocondensationsproducte, während in der Wärme sich die Condensation auch auf die zweite Ketongruppe erstreckt.

Das Monocondensationsproduct scheidet sich beim Vermengen der molecularen Mengen von phenylhydrazinsulfosaurem Natron in wässriger und von dioxyweinsaurem Natron in salzsaurer Lösung nach längerem Stehen in mikrokrySTALLINISCHEN, hellgelben Nadeln aus. Schneller lässt es sich durch Zusatz von Alkohol, in dem es sehr wenig löslich ist, abscheiden. Die Verbindung ist in reinem Wasser leicht löslich und bildet das Natronsalz der Sulfosäure. Durch Salzsäure kann die freie Säure nicht abgeschieden werden.

Zur Darstellung des Dicondensationsproductes löst man am Besten 10 g reine Phenylhydrazinsulfosäure in 40 ccm Wasser und der nöthigen Menge verdünnter Natronlauge und giesst die klare Lösung in eine solche von 5 g dioxyweinsaurem Natron in 10 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure. Es scheidet sich erst ein Theil des Monoproductes mit überschüssiger Hydrazinsulfosäure in feiner Vertheilung aus, welche aber beim Erwärmen wieder klar in Lösung gehen. Diese wird dabei dunkelgelb und scheidet rasch einen prächtig orange gefärbten Brei von Tartrazin aus. Nach dem Absaugen der Mutterlauge, Waschen und Trocknen auf dem Wasserbad stellt es ein schönes, orangegelbes Pulver dar, das sich in Wasser leicht löst, in Alkohol aber unlöslich ist. Die Ausbeute beträgt 11.4 g gleich 97.4 pCt. der Theorie. Es besitzt die Formel:



Dasselbe wird unter dem Namen Tartrazin seit circa 2 Jahren durch die Bindschedler'sche Fabrik in Basel und die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen in den Handel gebracht und findet als geschätzter Wollenfarbstoff Verwendung. Es färbt die Faser schön gelb und zeichnet sich durch seine Lichtbeständigkeit aus. Die Diphenylizindioxyweinsäure hat bis jetzt wegen ihrer grossen Schwerlöslichkeit in saurem Bade keine technische Verwendung gefunden. Was die Homologen betrifft, die wir vom Toly-, Xylyl-, Cumidyl-, α - und β -Naphthylhydrazin, deren Sulfosäuren etc. dargestellt haben, so gilt bezüglich der Farbe hier im Allgemeinen, dass mit steigendem Moleculargewicht die Nuance einen etwas röthlicheren Stich bekommt, ohne jedoch wesentlich verändert zu werden; nur die Derivate des α -Naphthylhydrazin liefern orangerothe Farbstoffe.

Während die Dihydrazindioxyweinsäuren und unter diesen besonders auch die aus verschiedenen Hydrazinen combinirten Producte einen ausgeprägten Farbstoffcharakter besitzen, haben die Monohydrazindioxyweinsäuren nur eine geringe Affinität zur Faser.