

**369. R. Gnehm und L. Benda: Ueber die Einwirkung von Diazokörpern auf Tartrazin.**

[Vorläufige Mittheilung.]

Eingegangen am 25. Juli.)

Durch Einwirkung von Diazokörpern auf den unter dem Namen »Tartrazin« bekannten Farbstoff erhielt M. Böniger<sup>1)</sup> Umwandlungsproducte, von denen sich einige durch grosse Echtheit der mit ihnen erzeugten Färbungen auszeichnen.

Im Einverständniss mit dem Entdecker haben wir in Aussicht genommen, diese Reaction einem eingehenden Studium zu unterziehen.

Kommen Lösungen von Diazo- oder Tetrazoverbindungen mit alkalischen Tartrazinlösungen zusammen, so findet unter Stickstoffentwicklung ein Farbumschlag statt, während in saurer Lösung unter sonst gleichen Umständen eine Reaction nicht eintreten scheint.

Einige orientirende Versuche lehrten, dass unter den verschiedenen in Betracht gezogenen Substanzen sich Nitro-Diazoverbindungen für unsere Zwecke am besten eignen — wesentlich aus den gleichen Gründen, welche auch in anderen Fällen, z. B. bei den Arbeiten von C. Schraube und M. Fritsch<sup>2)</sup> (über die Wanderung der Diazogruppe) für die Wahl von nitrirten, bezw. mehrfach chlorirten Basen der Benzolreihe bestimmend waren.

Wir beschränkten uns zunächst auf die Anwendung von *p*-Nitranilin, das wir unter den nachstehend näher beschriebenen Bedingungen zur Reaction brachten:

Zu einer bei circa 5° gehaltenen Lösung von 36 g Tartrazin (circa 75 procentig) in 175 g Wasser und 13.2 ccm Natronlauge von 1.31 specifischem Gewicht wurde die aus 7 g *p*-Nitranilin bereitete salzsaure Diazolösung hinzugegeben (zum Diazotiren wurden 3.5 g reines NaNO<sub>2</sub> und 3 Mol. HCl. angewendet). Es trat lebhaftes Schäumen ein. Nach etwa zwei Stunden wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, der gebildete Niederschlag abgutscht und getrocknet.

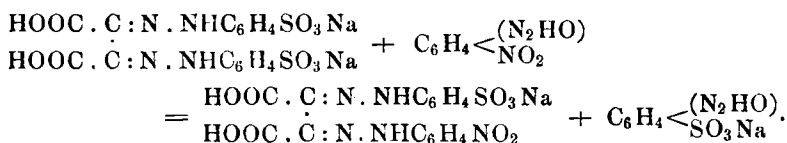
Der hierbei entstandene rothbraune Körper ist in heissem Wasser mit orangefarbener Farbe löslich und fällt beim Erkalten in gelben Nadelchen aus. Durch öfteres Umkrystallisiren lässt er sich rein gewinnen. Beim Erhitzen färbt sich der neue Körper dunkler, schmilzt aber bei 260° noch nicht; auf Platinblech erhitzt, verkohlt er unter starker Aufblähung (Pharaoschlange). Sodalösung färbt die wässrige Lösung schön roth. Werden einige Körnchen mit concentrirter Natronlauge übergossen, so färben sie sich rothbraun bis violett, ohne dass

<sup>1)</sup> Privatmittheilung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 287.

in der Kälte etwas in Lösung geht; beim Erwärmen wird ganz wenig mit schwach violetter Farbe aufgenommen; verdünnt man jetzt mit Wasser, so tritt die prachtvoll rothe Farbe auf, welche mit Sodalösung direct entsteht. Wolle färbt sich in saurem Bade schön orange; die Färbungen sind sehr lichtecht.

Die bei der Bildung des neuen Farbstoffs stattfindende Reaction scheint im Sinne folgender Gleichung zu verlaufen:



Im Moment des Entstehens zersetzt sich die abgespaltene *p*-Diazobenzolsulfosäure unter Stickstoffentwicklung.

Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen u. a. die analytischen Resultate und die Thatsache, dass wir den gleichen Körper auch durch directe Vereinigung von

- 1 Mol. Dioxyweinsäure,
- 1 » *p*-Nitrophenylhydrazin,
- 1 » *p*-Phenylhydrazinsulfosäure

erhalten konnten.

Um einen Anhaltspunkt für die mit der Zersetzung des Tartrazins verbundene Stickstoffentwicklung zu gewinnen, wurden einige gasometrische Versuche angestellt. Dabei war zu berücksichtigen, dass, wie alle bisherigen Beobachtungen zeigten, stets gewisse Mengen von unverändertem *p*-Nitrodiazobenzol im Reaktionsgemisch verbleiben, ein Beweis, dass der Process nicht glatt verläuft. So lange die Flüssigkeit alkalisch war, konnte nur der bei der Abspaltung der Phenylhydrazinsulfosäuregruppe frei werdende Stickstoff in Frage kommen; erst nach erfolgtem Ansäuern und Erhitzen entwich Stickstoff aus dem intact gebliebenen *p*-Nitrodiazobenzol.

Es wurde demnach gemessen:

a) der Stickstoff, welcher aus der alkalischen Flüssigkeit in der Kälte entwich (1. Phase),

b) der Stickstoff, welcher, wenn bei a) keine Zunahme an Stickstoff mehr statthatte, nach nunmehr erfolgtem Ansäuern und Erwärmen sich entwickelte (2. Phase).

Die Versuche wurden im Lunge'schen Nitrometer vorgenommen und ergaben folgende Resultate:

	1. Phase	2. Phase	Total	Theorie für 2 N
	g N	g N	g N	g N
a)	0.0433	0.0180	0.0613	0.059
b)	0.0530	0.0110	0.0640	
c)	0.0509	0.007	0.058	

Aus diesen Zahlen, die allerdings kaum mehr als die Bedeutung von Annäherungswerthen besitzen, geht hervor, dass im Maximum (Summe beider Phasen) zwei Atome Stickstoff frei werden, wovon wechselnde Mengen (stets aber der grössere Theil) von der ersten Phase des Processes: Zersetzung der sich abspaltenden *p*-Diazobenzolsulfosäure, herrühren.

Analysen des Farbstoffes (aus *p*-Nitrodiazob. + Tartrazin):

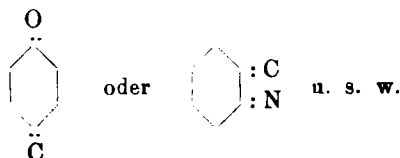
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Theorie für $C_{16}H_{12}N_5O_9NaS$
S	6.47	6.39	—	—	—	—	6.76 pCt.
Na	—	—	4.85	4.95	—	—	4.86 „
N	—	—	—	—	14.95	15.04	15.22 „

Wir sind im Weiteren bemüht, die beim Zerfall der *p*-Diazobenzolsulfosäure auftretenden Zersetzungsproducte noch näher zu charakterisiren und gedenken einige andere »Tartrazine« und andere »Diazoverbindungen« in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

### 370. O. Hinsberg und A. Himmelschein: Ueber Benzolsulfinsäure als Reagens.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Wie Hinsberg<sup>1)</sup> vor einiger Zeit nachgewiesen hat, verbindet sich die Benzolsulfinsäure mit den Chinonen resp. Chinonimiden der Benzol- und Naphtalinreihe zu Abkömmlingen des Diphenyl- resp. Phenylnaphtylsulfons. Bedingung für den Eintritt der Reaction ist das Vorhandensein eines nichtsubstituirtten Wasserstoffatoms in Ortho- oder Parastellung zu einer der C:O- resp. C:N-Gruppen; ferner das Nichtvorhandensein von Hydroxyl- oder Amidogruppen im Kerne des Chinons. Versuche darüber, ob andere chinonähnliche Verbindungen, z. B. solche, welche die Gruppen



enthalten, mit Benzolsulfinsäure reagiren, sind bisher nicht angestellt worden.

Trotzdem der Umfang, in welchem die Sulfinsäureprobe eintritt hiernach noch nicht genau bekannt ist, haben wir es heute schon für erlaubt gehalten, dieselbe bei einigen Verbindungen anzuwenden, deren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3259; 28, 1315.