

beim Stehen weiss wird¹⁾. Desesquelle isolirte nur eine Verbindung vom Schmp. 210°, vermuthlich nicht ganz reines *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid. Er übersah jedoch die Alkalilöslichkeit und hielt sie für ein Phenolsalz von der Constitution $C_6H_5O.Hg.Cl$.

Eine ganze Reihe von Verbindungen, die als Quecksilbersalze substituierter Phenole — so des Thymols, der Salicylsäure — beschrieben sind und zum Theil pharmaceutisch verwendet werden, gehört vermuthlich ebenfalls in die Gruppe der metallorganischen Verbindungen.

Ich beabsichtige, die Untersuchung fortzusetzen und auf andere Kohlenstoffverbindungen, sowie andere Metalle auszudehnen, um festzustellen, in wie weit allgemein Wasserstoffe, die an Kohlenstoff gebunden sind, direct durch Metalle ersetzt werden können²⁾.

Das Ergebniss der Versuche legt die Vermuthung nahe, dass möglicher Weise in manchen Schwermetallsalzen des Acetessigesters das Metall an Kohlenstoff gebunden sein könnte, wie dies die ältere Anschauungsweise über diese Verbindungen allgemein angenommen hat.

367. Ludwig Hantower und Ernst Täuber: Zur Kenntniss der Chromotropsäure.

[Mittheilung aus dem technolog. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August.)

Als Chromotropsäure bezeichnet man die 1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure, die zuerst nach dem D. R.-P. 67563 der Farbwerke Höchst durch Verschmelzen der 1-Oxynaphtalin-3,6.8-trisulfosäure hergestellt worden ist.

Diese Säure besitzt die Fähigkeit, sich mit 1 Molekül und auch mit 2 Molekülen von Diazoverbindungen zu werthvollen Farbstoffen zu vereinigen, die sich sowohl als substantive Farbstoffe, wie auch als Beizenfarbstoffe verwenden lassen. Die Farbentöne, welche auf der mit Metalloxyden gebeizten Faser erzeugt werden, sind wesentlich

¹⁾ Eine ganz ähnliche Erscheinung habe ich beobachtet, wenn alkoholische Lösungen von Natriumäthylat und Quecksilberchlorid zusammengebracht werden.

²⁾ Diesbezügliche Einzelbeobachtungen liegen schon vor. Nach Pesci (Zeitschr. anorg. Chem. 15, 213) lässt sich im Anilin und seinen Substitutionsproducten Wasserstoff des Benzolkerns durch Quecksilber ersetzen, nach Volhard (Ann. d. Chem. 267, 172) reagirt Thiophen schon beim Schütteln mit Sublimatlösung unter Bildung von Mono- und Di-Quecksilberchloridthiophen: C_4H_3SHgCl und $C_4H_2SHg_2Cl_2$.

verschieden von den auf der ungebeizten Faser hervorgebrachten. Die Erzeugung des Metalllacks kann übrigens auch nachträglich auf der substantiv gefärbten Faser geschehen.

Die Chromotropsäure enthält in jedem Benzolkern eine Hydroxylgruppe in α -Stellung, in m -Stellung zu jeder der Hydroxylgruppen eine Sulfogruppe, während o - und p -Stellung zu den Hydroxylgruppen in beiden Kernen noch für den Eintritt von Diazoresten disponibel sind. Da im Allgemeinen Diazoverbindungen zuerst in eine freie Parastelle zur Hydroxylgruppe eingreifen, so musste man annehmen, dass die Azofarbstoffe, welche sich von der Chromotropsäure als passiver Komponente ableiten, p -Oxyazofarbstoffe seien. Nichtsdestoweniger betrachten die Techniker diese Farbstoffe schon lange als o -Oxyazofarbstoffe.

Bereits vor 2 Jahren wurden im hiesigen Institut Versuche angestellt, diese Frage sicher zu entscheiden. Da sich hierbei einige experimentelle Schwierigkeiten herausstellten, so wurde die gleiche Frage zunächst bei der analog, aber einfacher constituirten 1-Oxynaphtalin-3-monosulfosäure geprüft. Noch bevor die betreffenden Versuche zum Abschluss gelangt waren, erschien eine Arbeit von Gattermann und Schulze¹⁾, die sich mit demselben Gegenstande beschäftigte, und die Frage dahin entschied, dass die Azoderivate der 1-Oxynaphtalin-3-monosulfosäure o -Oxyazoverbindungen seien.

Da wir aber fanden, dass der schwer lösliche o -Oxyazofarbstoff beim Kuppeln von Diazobenzol mit 1-Oxynaphtalin-3-monosulfosäure immer nur in schlechter Ausbeute erhalten wird, so neigen wir zu der Ansicht hin, dass der p -Oxyazofarbstoff gleichzeitig entstehe und, weil leicht löslich, in der Mutterlauge verbleibe. Im Gegensatz hierzu bildet die Chromotropsäure in essigsaurer Lösung mit Diazoverbindungen völlig einheitliche Monoazofarbstoffe in theoretischer Ausbeute. Gerade deshalb schien es uns von besonderem Interesse, die Frage, ob diese Farbstoffe o - oder p -Oxyazoverbindungen seien, zur sicheren Entscheidung zu bringen.

Wir haben daher die betreffenden Versuche wieder aufgenommen und den Beweis erbracht, dass hier in der That o -Oxyazoverbindungen vorliegen.

Wir verfahren in der Weise, dass wir die Phenylazochromotropsäure mittels Zinnchlorür und Salzsäure spalteten, die dabei entstandene Amidochromotropsäure durch Salpetersäure zu einer Oxynaphtochinondisulfosäure oxydirten und diese durch ihr Verhalten zu o -Diaminen als β -Naphtochinonderivat charakterisirten. Die Oxy- β -naphtochinondisulfosäure soll noch einer näheren Untersuchung unterzogen werden.

¹⁾ Diese Berichte 30, 50 ff.

Die Spaltung der Phenylazochromotropsäure wurde in üblicher Weise durch Zinnchlorür und Salzsäure bewirkt und dabei die Amidochromotropsäure als grauweisse, schwer lösliche, amorphe Masse erhalten.

Die Darstellung dieser Verbindung findet sich schon im D. R.-P. 77552 der Farbwerke Höchst beschrieben.

Die rohe, lufttrockne Amidochromotropsäure wurde dann in der Weise oxydirt, dass je 10 g der fein zerriebenen Substanz in 30 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.48 unter Rühren und äusserer Eiskühlung, sodass die Temperatur des Gemisches 5° nicht überstieg, eingetragen wurden. Es trat klare Lösung ein, ohne Gasentwicklung. Die gekühlte Lösung wurde dann nach einiger Zeit mit 60 ccm gesättigter Kochsalzlösung versetzt, wodurch das Oxydationsproduct als goldgelbe, krytallinische Masse abgeschieden wurde. Es wurde filtrirt, mit Kochsalzlösung gewaschen und auf porösen Porzellanplatten getrocknet. Um es vollkommen rein zu gewinnen, wurde es aus 50-procentiger Essigsäure mehrere Male umkrystallisirt. Dabei zeigte es sich, dass man es vermeiden muss, die Lösungen der Substanz längere Zeit zu kochen, da in diesem Falle Zersetzung eintritt. Man nimmt das Umkrystallisiren daher am besten immer nur in kleinen Portionen vor.

Für die Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{10}H_4Na_2S_2O_9$. Ber. C 31.75, H 1.05.

Gef. » 31.48, » 1.48.

Die Verbindung krystallisirt in goldgelben Prismen, die in Wasser leicht, in absolutem Alkohol und in Eisessig nicht löslich sind.

Die gelbe, wässrige Lösung wird durch Spuren von Soda, Kalk und ätzenden Alkalien intensiv blauröth, durch grössere Mengen von ätzenden Alkalien wieder gelb gefärbt.

Durch ihr Verhalten gegen *o*-Toluylendiamin wurde sie als β -Naphtochinonabkömmling erkannt. Sie wurde in wässriger Lösung mit der äquimolekularen Menge *o*-Toluylendiaminbase eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, und die erkaltete Lösung dann nach einiger Zeit mit Alkohol versetzt, wodurch das Reactionsproduct als hellbraune, krytallinische Masse abgeschieden wurde. Es wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt und erwies sich durch seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften als das erwartete Natriumsalz einer Toluoxynaphtazindisulfosäure.

$C_{17}H_{10}Na_2N_2S_2O_7$. Ber. C 43.96, H 2.15, N 6.03.

Gef. » 43.65, » 2.48, » 6.30.

Die Verbindung löst sich in Wasser mit gelber Farbe, die durch Zusatz von Salzsäure allmählich kirschroth wird. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit blauvioletter Farbe, die auf Zusatz von Wasser durch kirschroth allmählich in gelb übergeht. Es ist hierdurch der Beweis erbracht, dass das beschriebene Oxydationsproduct der Amidochromotropsäure das Dinatriumsalz der 8-Oxy-1.2-naphtocbinon-3.6-disulfosäure, und dass die Phenylazochromotropsäure ein Orthooxyazofarbstoff ist.

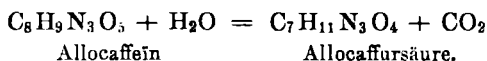
368. Henry A. Torrey: Zur Kenntniss des Allocaffeins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 10. August.)

Das Allocaffein wurde von E. Fischer zuerst aus dem Hydroxycaffeïn¹⁾ und später aus der Tetramethylharnsäure²⁾ durch Behandlung mit Chlor in wässriger Lösung dargestellt. Er fand, dass es weder durch Halogen, noch durch Salpetersäure in Alloxan verwandelt wird, dagegen beim Erwärmen mit Baryt ein unlösliches Baryumsalz liefert, welches Silberlösung stark reducirt und welches ihm deshalb mesoxalsaures Baryum zu sein schien. Diese Beobachtungen zeigten, dass bei der Bildung des Allocaffeins eine bisher ohne Analogie dastehende Aufspaltung des Purinkernes stattfindet. Um den Verlauf derselben festzustellen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Fischer den Abbau des Allocaffeins näher untersucht.

Schon beim Kochen mit Wasser verliert dasselbe Kohlensäure und verwandelt sich in eine Verbindung $C_7H_{11}N_3O_4$, welche Allocaffursäure genannt werden mag. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Sie ist eine Verbindung der Mesoxalsäure mit Methylamin und Dimethylharnstoff, denn sie wird durch Kochen mit überschüssigem Baryt in diese drei Körper zerlegt. Etwas anders verläuft die Spaltung durch Baryt bei 40°; es entsteht dabei das unlösliche Baryumsalz einer Säure, welche zwar im freien Zustand nicht analysirt werden konnte, welche aber nach der Zusammensetzung ihrer Phenylhydrazin-

¹⁾ Ann. d. Chem. 215, 275.

²⁾ Diese Berichte 30, 3011.