

besonders hervorgehoben, von welchem Einfluß auf die Dispersität von Farbstoffen sein kann: Methylierung; Stellung von Chromophor und Auxochrom im Naphthalinring; NH_2 im Gegensatz zu OH . Im Anschluß hieran gab ich eine Erklärung der beobachteten Tatsachen an der Hand der Arbeiten Ostwalds¹⁾, soweit überhaupt eine Erklärung auf sicherer Grundlage möglich ist.

So sind in meiner Arbeit die konstitutiven Einflüsse in ihren Einzelheiten bei meinem komplizierten Material mindestens so klar wie bei Skraups einfachen Farbstoffen.

b) Die von Skraup vermißten experimentellen Belege für meine Behauptung »ich habe durch Änderung des Lösungszustandes negative Farbstoffe zu positiven gemacht«, finden sich Bio. Z. **80**, S. 38 ff., 69 ff., 87 ff.).

So bleibt meine Bemerkung²⁾ bestehen:

»Hätte Skraup in dieser wenig üblichen Weise mit seiner Arbeit und Kritik nicht vorgegriffen, so hätte er diese Bemerkungen wohl unterlassen«.

Kennzeichnend für Skraups Erwiderung ist ferner seine Behauptung, daß »gerade die Arbeit³⁾, die Skraup übersehen habe«, meine erste bestimmte Gegenäußerung gegen Ehrlichs Theorie enthält, obwohl ich schon in der von Skraup zitierten Arbeit 1913⁴⁾ die Ehrlichsche Seitenkettentheorie fast mit denselben Worten kritisierte wie in der von Skraup übersehenen Arbeit⁵⁾.

Die historischen Dinge halte ich damit für festgestellt.

Kolberg, 30. April 1917. Reserve-Lazarett.

114. Håkan Sandqvist: Über die I. Phenanthren-10.3-(6)-disulfosäure.

(Eingegangen am 24. April 1917.)

Um die Konstitutionsbedingungen der eigentümlichen Eigenschaften der 10-Brom-phenanthren-3- oder -6-sulfosäure (Viscosität und Anisotropie usw. der Wasserlösungen)⁶⁾ klarzulegen, muß man teils Isomere darstellen, teils die Substituenten bei unveränderter Lage gegen

¹⁾ Vergl. Nernst, Theoret. Chem. VII. Aufl., S. 541.

²⁾ B. **50**, 402 [1917]. ³⁾ Deutsch. med. Woch. **1914**, Nr. 30.

⁴⁾ Jahresber. d. Schles. Gesell. f. vaterl. Kultur **1913**.

⁵⁾ Deutsch. med. Woch. **1914**, Nr. 30.

⁶⁾ Arkiv för kemi, mineralogi och geologi **5**, Nr. 17 [1914] und **6**, Nr. 9 [1916]; Kolloidzeitschrift **19**, 113 [1916]; B. **48**, 2054 [1915].

andere austauschen. Einen Anfang habe ich durch die Darstellung der zweiten 10-Brom-phenanthren-3- oder -6-sulfosäure gemacht¹⁾. Um die beiden Isomeren und ihre Abkömmlinge zu unterscheiden, nenne ich sie vorläufig I und II. Über den zweiten Schritt, den Austausch des Bromatoms der Säure I gegen eine Sulfosäuregruppe, sei es mir gestattet, hier zu berichten.

Daß das Bromatom im 10-Brom-phenanthren durch Behandeln mit Natriumsulfit gegen die Sulfosäuregruppe, wenn auch mit Schwierigkeit, ausgewechselt werden kann, habe ich früher²⁾ gezeigt. Der Austausch gelingt leichter in dem bereits sulfonierten Brom-phenanthren. 7 g I. 10-brom-phenanthren-3- oder -6-sulfosaures Natrium wurden mit 4.9 g krystallisiertem Natriumsulfit und 50 ccm Wasser während eines Tages auf 260—270° erhitzt. Ein körniger, weißer Niederschlag hatte sich in einer gelben Flüssigkeit gebildet. Nach Zersetzen des überschüssigen Sulfits mit etwas Schwefelsäure und Einengen krystallisierte das Natriumdisulfonat aus. In der Mutterlauge war Brom reichlich vorhanden, unverändertes Ausgangsmaterial konnte nicht nachgewiesen werden. Nach einer Umkrystallisation war das Natriumsalz sehr rein und betrug 4.7 g.

In einem früheren Versuch mit den gleichen relativen Mengen wurde über 300° erhitzt. Beim Öffnen des Einschmelzrohres machte sich ein starker Geruch von Schwefelwasserstoff bemerkbar, und die organische Substanz war stark oxydiert, was aus der roten Farbe der Lösung und des aus dem Natriumsalz dargestellten Sulfochlorids hervorging.

Das Natriumsalz krystallisiert in äußerst kleinen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser leicht, in kochendem äußerst leicht löslich.

Das Bariumsalz ist durch Fällung einer Wasserlösung des Natriumsalzes mit Bariumchlorid und Auswaschen des Niederschlages dargestellt worden. Beim Mischen der Lösungen tritt anfangs keine Fällung ein, nach einigen Stunden hatte sich indessen ein schweres Pulver aus sehr kleinen, wasserhellen, dicken, oft rhombenförmigen Krystallen gebildet. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und scheint in kochendem nicht löslicher zu sein. Es dürfte zum Isolieren der Säure aus dem Reaktionsgemisch geeigneter als das Natriumsalz sein. Das bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte und gewaschene Salz enthält $2\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, das schon über Schwefelsäure fortzugehen beginnt. Bei höheren Temperaturen ent-

¹⁾ Arkiv för kemi usw. 6, Nr. 13 [1917].

²⁾ Arkiv för kemi usw. 4, Nr. 33, S. 72 [1912]; A. 392, 76 [1912].

weicht es allmählich in der Weise, daß jeder Temperatur ein bestimmter Wassergehalt entspricht¹⁾).

0.2945 g luftgetr. Stbst. verloren beim Erhitzen bis auf 190° 0.0262 g.

$C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 8.8. Gef. H_2O 8.9.

0.2645 g Stbst. (bei 190° getr.): 0.1302 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_8(SO_3)_2Ba$. Ber. Ba 29.0. Gef. Ba 29.0.

Das Chlorid wurde aus dem scharf getrockneten Natriumsalz und etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid dargestellt. Das Gemisch wurde im Kölbchen vorsichtig über freier Flamme erwärmt, bis eine heftige Reaktion eintrat. Aus Benzol, worin es ziemlich leicht löslich ist, krystallisiert das Chlorid in ziemlich großen, gelben Prismen, die ein fast weißes Pulver geben und bei 220—221° unter ruhiger Gasentwicklung schmelzen.

0.2176 g Stbst.: 0.3590 g CO_2 , 0.0425 g H_2O . Das Silber nahm um 0.1488 g zu, das ausgelaugte Silbersulfat wog 0.2483 g. Daneben 0.0047 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_8O_4Cl_2S_2$. Ber. C 44.8, H 2.2, Cl 18.9, S 17.1.

Gef. » 45.0, » 2.2, » 19.1, » 16.8.

Das beim Schmelzen des Chlorids entwickelte Gas ist hauptsächlich Schwefeldioxyd, beim langen Erhitzen entweicht auch ein wenig chlorhaltiges Gas, das in Natronlauge geleitet Chlorid bildet. Bricht man die Erhitzung zu rechter Zeit ab, so erstarrt die Schmelze zu einem bei 197—200° schmelzenden Körper, den ich nicht in größeren Mengen rein darstellen konnte, der aber möglicherweise das I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäurechlorid sein kann. Bei diesem habe ich den Schmp. 196—197° gefunden.

Das Chlorid wird viel träger als die von mir untersuchten Mono-sulfochloride des Phenanthrens von Wasser zur Säure zersetzt. Beim Erhitzen von 0.7 g feingeriebenem Chlorid mit 6—7 g Wasser während 6—7 Stunden auf 145—150° und noch drei Viertelstunden auf 170° waren nur etwa zwei Drittel zersetzt. Der Rückstand schmolz bei 218—219°. Eine Abspaltung der Sulfosäuregruppe hatte nicht stattgefunden.

Die Sulfosäure wurde durch Zersetzung des Chlorids gewonnen und durch Aufbewahren über feuchtem Natron völlig von Chlorwasserstoff befreit. Sie krystallisiert in feinen Nadeln, die in weniger als vier Teilen Wasser von Zimmertemperatur löslich sind. Bei Zusatz von Salzsäure zu einer 20—25-prozentigen Lösung machte sich keine auffallende Viscosität bemerkbar. Eine viel größere Menge Salzsäure war hier zum Ausfällen der Säure nötig als bei den 10-Bromphenanthren-sulfosäuren. Eine Anisotropie der Lösung konnte ich nicht ein-

¹⁾ Vergl. Sandqvist: Arkiv för kemi usw. 6, Nr. 13, S. 7 [1917].

mal bei einer Konzentration von 40—50% wahrnehmen. Die Eigenschaften der I.10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure gehen in dieser Hinsicht somit beim Austausch des Broms gegen die Sulfosäuregruppe verloren.

Die an der Luft getrocknete Säure, die (beim raschen Erhitzen) bei 157° unter Aufbrausen schmilzt, enthält vier Moleküle Krystallwasser, von welchen zwei über Schwefelsäure fortgehen, die übrigen allmählich bei höheren Temperaturen. Die getrocknete Säure schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei etwa 233° unter Schwärzung.

0.2838 g luftgetr. Subst. verloren über Schwefelsäure 0.0235 g, bei 172° noch 0.0258 g. Beginnende Zersetzung war hier nicht ausgeschlossen.

$C_{14}H_8(SO_3H)_2 + 4H_2O$	Ber. $2H_2O$	8.8.	Gef. $2H_2O$	8.3.
	»	»	»	»
	»	8.8.	»	9.1.
	Ber. $4H_2O$	17.6.	Gef. $4H_2O$	17.4.

Die nähere Untersuchung dieser ersten beschriebenen, sowie anderer Disulfosäuren des Phenanthrens habe ich Hrn. Apotheker D. Nöjd überlassen.

Upsala. Universitätslaboratorium.

115. Ernst Schrader: Über das Pikrylazid.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium Heidelberg.]

(Eingegangen am 9. Mai 1917.)

Das Azid der Pikrinsäure (2.4.6-Trinitro-1-diazobenzolimid) wurde zuerst von Purgotti¹⁾ dargestellt. Er erhielt es in schlechter Ausbeute durch Behandlung von Trinitrophenylhydrazin mit Salpetrigsäureanhydrid.

Er hat offenbar nur geringe Mengen eines unreinen Präparates in Händen gehabt und gibt den Schmelzpunkt bei ca. 70° an.

Pikrylazid kann leicht in jeder erforderlichen Menge dargestellt werden durch die doppelte Umsetzung zwischen Pikrylchlorid und Natriumazid.

Zu 0.65 g Natriumazid ($\frac{1}{100}$ Mol.) werden 20 ccm Alkohol und tropfenweise soviel Wasser gegeben, daß gerade Lösung eintritt. Diese wird mit einer alkoholischen Lösung von 2.5 g Pikrylchlorid (Kahlbaum) ($\frac{1}{100}$ Mol.) versetzt und das Ganze ein paar Minuten im Sieden erhalten. Beim Erkalten scheidet sich rohes Pikrylazid krystallinisch aus, das durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol vom beige-

¹⁾ G. 24, I. 574 [1894].