

Studien über Verbindungen von Farbsäuren mit verschiedenen organischen Basen.

Von
L. Radlberger.

(Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Der Redaktion zugegangen am 12. August 1910.)

In Verfolgung meiner Arbeiten über die Verbindungen von Farbsäuren mit organischen Basen¹⁾ habe ich nunmehr die Verbindungen des Malonylguanidins, des α -Methylbenzimidazols, des Biguanids und des Acetoguanamins mit Farbsäuren herzustellen versucht. Die genannten Basen enthalten ebenfalls alle die charakteristische Gruppe N—C—N, welche nach den Studien von W. Suida²⁾ an der Bildung schwer- oder unlöslicher Verbindungen mit Farbsäuren hervorragenden Anteil nimmt.

Als Farbsäuren wählte ich jene des Orange II [$C_{10}H_6(OH) \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$] und die des Krystallponceaus [$C_{20}H_{12}ON_2(SO_3H)_2$], welche auf das sorgfältigste gereinigt und analysiert worden waren. Die Salzbildung wurde derart vorgenommen, daß die heißen wässerigen, filtrierten Lösungen der Komponenten vereinigt und dann durch Abkühlen das Salz zur Krystallisation gebracht wurde, wenn nicht schon in der Hitze die Bildung eines schwerlöslichen Salzes eintrat. Die Verhältnisse der Komponenten wurden stets so gewählt, daß ein geringer Überschuß an Farbsäure vorhanden war. Die erzielten Salze wurden endlich noch durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt.

Die Versuche mit Malonylguanidin und mit α -Methyl-

¹⁾ Monatshefte für Chemie, Bd. XXIX, S. 937 (1908).

²⁾ Diese Zeitschrift. Bd. I., Heft 2 und 3.

benzimidazol erwiesen zunächst, daß nur die Salze mit der Farbsäure des Orange II (Monosulfosäure) etwas schwerer löslich waren, daß hingegen die Krystallponceau-Säure (Disulfosäure) nur leicht lösliche Salze mit den zwei genannten Basen ergab, weshalb auf die nähere Untersuchung dieser Salze mit Rücksicht auf schwierige, einwandfreie Reinigung derselben verzichtet wurde.

Hingegen erwiesen sich das Biguanid und das Acetoguanamin als zur Bildung schwer löslicher Farbsäureverbindungen besonders geeignet.

Versuche mit Biguanid.

Das zu diesen Versuchen verwendete Biguanidsulfat wurde nach der von Herth¹⁾ angegebenen Methode hergestellt. Als die über die Kupferverbindung gewonnene wässrige Lösung des Biguanidsulfates eingedampft wurde, schieden sich die auch von Herth beobachteten großen tafelförmigen Krystalle des genannten Salzes aus. Die von diesen Krystallen abgezogene Mutterlauge ergab beim weiteren Einengen keine Tafeln, sondern feine nadelförmige Krystalle. Diese auffallende Verschiedenheit der Krystalle veranlaßte mich, beide Substanzen zu analysieren. Hierbei ergaben beiderlei Krystalle zunächst einen gleichen Wassergehalt von 9,2%.

0,1498 g der tafelförmigen Krystalle verloren beim Trocknen bei 105° 0,0138 g; 0,125 g der nadelförmigen Krystalle verloren unter gleichen Bedingungen 0,0115 g.

Das Biguanidsulfat enthält ein Molekül Krystallwasser, was einem Gehalt von 8,3% entspricht.

Die wasserhaltigen Tafeln wurden direkt verbrannt:

0,329 g Substanz gaben 0,135 g CO₂ und 0,123 g H₂O.

	In 100 Teilen	Gefunden:
	Berechnet für	direkt
	(C ₂ N ₅ H ₇)H ₂ SO ₄	nach Berücksichtigung des Wassergehaltes
C	12,06	11,19
H	4,51	4,15
		3,9

Die nadelförmigen Krystalle wurden zunächst bei 105°

¹⁾ Monatshefte für Chemie, Bd. I (1880).

getrocknet und dann in denselben eine Stickstoffbestimmung durchgeführt:

0.201 g Substanz gaben bei 21° C. und 744 mm Druck 61 ccm N.

In 100 Teilen

Berechnet für $(C_2N_5H_7)_2H_2SO_4$
N 35.17

Gefunden:
34.51.

Die gefundenen Werte lassen schließen, daß in beiden Fällen Biguanidsulfat vorliegt, welches indes in zwei verschiedenen Krystallformen auftritt.

Unter den bis jetzt zur Bildung von Salzen mit Farbsäuren herangezogenen Basen ist das Biguanid jene Substanz, welche das energischste Fällungsvermögen für Farbsäuren besitzt. Dieses Fällungsvermögen ist noch stärker als jenes des Guanidins, was wohl durch die Verquickung zweier Guanidinmoleküle bedingt sein dürfte.

Die aus einer Lösung des Biguanidsulfates mit der Farbsäure des Orange II erhaltene krystallinische Fällung wurde über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und analysiert:

0.175 g Substanz gaben 0,343 g CO_2 und 0,053 g H_2O .

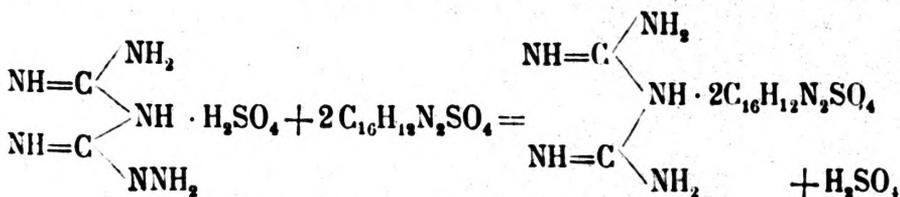
0.152 g Substanz gaben bei 21° C. und 747 mm Druck 22,4 ccm N.

Berechnet für $C_{34}H_{31}N_9S_2O_8$

C 53.91 %
H 4,09 %
N 16,65 %

Gefunden:
53,45 %
3,36 %
16,70 %

In Übereinstimmung mit dem Sulfat ist also hier ein Molekül Biguanid mit zwei Molekülen der Farbsäure des Orange II (Monosulfosäure) zusammengetreten, wobei die Schwefelsäure durch die Farbsäure verdrängt wurde:



Das in gleicher Art aus Biguanidsulfatlösung und Krystallponceau-Farbsäure erzielte schwerlösliche Produkt ergab nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum folgende Werte:

0,313 g Substanz gaben 0,499 g CO_2 und 0,1259 g H_2O .

0,210 g Substanz gaben 0,335 g CO_2 und 0,070 g H_2O .

In 100 Teilen:

Berechnet für:	$C_{21}H_{28}N_{12}S_2O_7$	Gefunden:
C	43,6	43,4 — 43,51
H	4,25	4,47 — 3,61

Im vorliegenden Falle ist also unter Verdrängung der Schwefelsäure ein Salz, enthaltend zwei Moleküle Biguanid und ein Molekül Krystallponceausäure (Disulfosäure), entstanden.

Versuche mit Acetoguanamin.

Das nach der Vorschrift von Nencki¹⁾ hergestellte und durch Umkrystallisieren gereinigte Acetoguanaminacetat wurde in wässriger Lösung mit einer ebensolchen Lösung der Farbsäure des Orange II versetzt. Der entstandene orangefarbene Niederschlag ist ebenso wie das entsprechende Salz des Biguanids sehr schwer in der Kälte im Wasser löslich. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,403 g Substanz gaben nach dem Trocknen bei 105° 0,023 g Wasser:
0,168 g Substanz gaben 0,3010 g CO₂ und 0,072 g H₂O.

Berechnet für:	$C_{20}H_{19}N_7O_4S+2H_2O$	Gefunden:
C	49,08	48,87
H	4,70	4,76
H ₂ O	7,36	5,7

Wird die Verbindung bei 105° getrocknet, so wird sie außerordentlich hygroskopisch. Eine so getrocknete Probe ergab folgenden Stickstoffwert:

0,1076 g gaben 19,6 ccm Stickstoff bei 22° C. und 748 mm Druck.		
Berechnet für:	Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{19}N_7O_4S$	$C_{20}H_{19}N_7O_4S+2H_2O$	
N		20,20
21,63	20,04	

Jedenfalls ergibt sich aus den Analysen, daß die Verbindung aus einem Molekül Acetoguanamin und einem Molekül der Farbsäure (Monosulfosäure) gebildet worden ist.

Auch die Krystallponceau-Farbsäure liefert mit essigsaurem Acetoguanamin eine prächtig rote Fällung, die aber etwas leichter löslich ist als die vorher beschriebene Substanz.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

¹⁾ Ber., Bd. VII, S. 1584.