

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 44.

## Über Sulfosäuren und einige andere Derivate des Diphenylamins.

Von

R. Gnehm und H. Werdenberg.

(Schluss von S. 1030.)

**Diphenylaminmonosulfosäure.** Die Diphenylaminmonosulfosäure wird am besten aus dem schön krystallisierten Kupfersalz mittels Schwefelwasserstoff frei gemacht. Man dampft das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag nach Zusatz von Alkohol ein und erhält die freie Sulfosäure. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; aus Alkohol erhält man nach längerem Stehen im Exsiccator glänzende Blättchen, die sich aber ziemlich rasch blau färben.

0,1994 g getrocknete Substanz gaben nach Carius  
0,1982 Ba SO<sub>4</sub>

Berechnet für	Gefunden
C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N SO <sub>3</sub>	
S	13,00
	13,30

Die Diphenylaminmonosulfosäure besitzt die Eigenschaft, mit Diazolösungen zu kuppeln und saure Farbstoffe zu bilden, wie an folgenden zwei Beispielen gezeigt werden soll.

**Parasulfobenzolazodiphenylaminsulfosäures Natron** kann aus p-Diazobenzolsulfosäure und der theoretischen Menge diphenylaminmonosulfosäurem Natron auf dem üblichen Wege gewonnen werden. Der Farbstoff krystallisiert aus heißem Wasser in violetten Blättchen, die durch concentrirte Säuren roth gefärbt werden; beim Verdünnen mit Wasser schlägt die rothe Farbe wieder in Gelb um. Seide und Wolle werden aus saurem Bade orangegelb gefärbt.

0,1295 g bei 115° getrockneter Substanz gaben nach Carius 0,1247 g Ba SO<sub>4</sub>.

Berechnet für	Gefunden
C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Na <sub>2</sub>	
S	13,42
	13,23

**Dinitrophenolazodiphenylaminsulfosäures Natron** bildet sich durch Einwirkung von diazotirter Pikraminsäure auf diphenylaminmonosulfosäures Natron und ist durch Aussalzen in glänzenden braunen Blättchen abzuscheiden, die aber schwer frei von Kochsalz zu erhalten sind.

Ch. 99.

0,1133 g getrocknete Substanz gaben 14,40 cc feuchtes Stickgas bei 20,3° und 726 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden
C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>5</sub> SO <sub>8</sub> Na	
N	14,55
	13,87

Bei einem Versuche, Pikraminsäure in essigsaurer Lösung zu diazotiren, wurde die interessante Beobachtung gemacht, dass die Diphenylaminmonosulfosäure unter gewissen Bedingungen mit Pikraminsäure Salze zu bilden im Stande ist.

Dieselben sind in Wasser mit schwach gelber Farbe löslich und enthalten auf 1 Mol. Pikraminsäure 2 Mol. Diphenylaminmonosulfosäure. Aus einer mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung kann durch Ausschütteln mit Äther die Pikraminsäure wieder isolirt werden. In der zurückbleibenden wässerigen Lösung ist die Diphenylaminmonosulfosäure mittels Formaldehyd nachzuweisen.

0,0743 g bei 115° getrocknete Substanz gaben 6,10 cc feuchtes Stickgas bei 17,5° und 725,3 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden
C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>11</sub> S <sub>2</sub> Na <sub>2</sub>	
N	9,46
	9,10

**Nitrirung von Acetyl diphenylamin.** Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Acetyl diphenylamin sind in der Litteratur nur spärliche Angaben zu finden. Norton<sup>7)</sup> erwärmt letzteres mit einem Überschuss von Salpetersäure (1,029) und gelangt dabei zu einem Trinitrodiphenylamin vom Schmelzpunkt 135°.

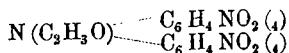
Der günstige Verlauf des Sulfurirungsprocesses ermutigte uns, das Verhalten des Acetyl diphenylamins zu Salpetersäure einem erneuten Studium zu unterziehen.

Um einer voraussichtlichen Verseifung vorzubeugen, suchten wir gleich anfangs bei möglichst niedriger Temperatur zu arbeiten. Bei 0° findet keine merkbare Einwirkung statt; dagegen verläuft bei 8 bis 15° eine befriedigend glatte Reaction.

10 g gut getrocknetes Acetyl diphenylamin werden unter gelindem Erwärmen in 80 g concentrirter Schwefelsäure gelöst; in die auf 10° abgekühlte Lösung wird unter Umrühren langsam die theoretische Menge Sal-

<sup>7)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1997.

petersäure vom specifischen Gewicht 1,40 eingetropft. Die Einwirkung ist eine träge; immerhin muss, um die Temperatur von 10° einhalten zu können, mittels kalten Wassers gekühlt werden. Man lässt hierauf 2 Stunden stehen und giesst auf Eis. Nach einiger Zeit scheidet sich ein flockiger gelber Niederschlag ab. Dieser wird filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisiren aus heissem Alkohol erhält man hellgelbe, glänzende Tafeln vom Schmp. 164°, die in Alkohol, Äther, Benzol leicht, sehr schwer in Wasser löslich sind. Der Körper erweist sich als die Acetylverbindung des Diparadinitrodiphenylamins



Eine kleine Probe der Substanz, mit wässrigem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure erwärmt, zeigt deutlichen Geruch nach Essigester.

Bestimmung des Acetys. Angewandt 0,2238 g Substanz. Verbraucht 5,64 cc Thiosulfatlösung vom Factor 0,1308 entsprechend 7,377 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Thiosulfatlösung = 7,377 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Essigsäure.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$	
Essigsäure	0,04458	0,0442

Zur Abspaltung des Acetys wird die Nitracetverbindung mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit entsteht ein röthlich-gelber, dicker Niederschlag. Man versetzt mit Wasser, lässt vollends erkalten, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser aus. Nach dem Umkristallisiren aus Alkohol oder Benzol erhält man röthlich-gelbe, wollige Nadeln vom Schmp. 214°. Der Körper ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser und zeigt die typische Reaction des Diparadinitrodiphenylamins. Eine alkoholische Lösung, mit wenig Natronlauge versetzt, gibt eine tiefrothe Färbung; nach dem Verdünnen mit Wasser scheiden sich gelbe Flocken der unveränderten Verbindung aus.

0,0333 g bei 115° getrocknete Substanz gaben 5,10 cc feuchtes Stickgas bei 20° und 725 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$	
N	16,35	16,70

Zur weiteren Identificirung wurde der Nitrokörper in Eisessiglösung mit Zinkstaub reducirt. Aus der alkalisierten Lösung konnte durch Ausäthern die entstandene Amido-verbindung in dunkelbraunen, bei 155° schmelzenden Krystallblättchen erhalten werden, die sich bei der Oxydation durch Indamin- bez. Chinonbildung u. a. m. un-

zweideutig als Diparadiamidodiphenylamin charakterisiren liessen.

Nitroverbindungen der Diphenylaminmonosulfosäure. Über die Nitroverbindungen der Diphenylaminmonosulfosäure ist bis jetzt nur wenig bekannt. In einer Patentanmeldung D. 8863 vom 13. October 1898 wird zwar bereits ein Dinitro-derivat der Diphenylaminmetasulfosäure erwähnt, welches durch Schmelzen mit Alkalien und Schwefelalkalien einen schwarzen Farbstoff liefern soll. Über die Provenienz dieser Dinitroverbindung ist nichts angegeben.

Ausführliche Untersuchungen liegen nur vor über die asymmetrische Orthonitrodiphenylaminparasulfosäure und die isomere Paranitrodiphenylaminorthosulfosäure von Fischer<sup>8)</sup>.

Hier kommen vorläufig nur Derivate in Betracht, wie sie erhalten werden durch direkte Nitrirung von acetylirter und entacetylirter Monosulfosäure.

Da die entstehenden Nitroderivate, wie vorauszusetzen, sich als in Wasser leicht lösliche Substanzen erwiesen, konnten dieselben aus dem Nitrirungsgemisch nicht direct abgeschieden, sondern nur durch die Baryumsalze rein dargestellt werden. Es ist dies insofern ein lästiger Umweg, als wegen der stets anwesenden freien Salpetersäure Baryumnitrat gebildet wird, welches nur durch mehrmaliges Umkristallisiren entfernt werden kann.

Zur Nitrirung wurde stets das Ba-Salz verwendet.

Nitrirung der Acetyl-diphenylaminmonosulfosäure. Durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 wird die Acetylverbindung bei gewöhnlicher Temperatur kaum verändert; es musste deshalb zu energischer wirkenden Mitteln griessen werden.

Wir verfuhren folgendermaassen:

In einem dickwandigen Becherglase wird ein Gemisch aus 30 g Oleum von 5 Proc.  $\text{SO}_3$ -Gehalt und der theoretischen Menge rauchender Salpetersäure auf 8 bis 10° abgekühlt und in diese Mischung langsam unter beständigem Umrühren 10 g fein gepulvertes, scharf getrocknetes Ba-Salz eingetragen. Die Temperatur steigt etwas; durch Einstellen in kaltes Wasser kann sie jedoch leicht constant auf 15° erhalten werden. Nach 20 Minuten ist alles Ba-Salz eingetragen. Man erwärmt nun durch Einstellen in warmes Wasser auf 30 bis 35° und bleibt während einer halben Stunde bei dieser Temperatur. Der Inhalt ist dunkelgelb geworden. Nach dem Erkalten giesst man unter Vermeidung

<sup>8)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 3186.

jeder Temperaturerhöhung auf viel Eis, verdünnt noch mit Wasser und neutralisiert in der Kälte mit Baryumcarbonat. Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln wird die Abspaltung der Acetylgruppe verhindert.

Aus dem Filtrat erhält man das Baryumsalz der Acetylverbindung in Form einer krystallinischen, zähen, dunkelroth gefärbten Masse, die ausserordentlich leicht in Wasser löslich ist. Trotz wochenlangem Stehen im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure wollte dieselbe nicht krystallisiren.

Die Abspaltung der Acetylgruppe geht mit Leichtigkeit vor sich und wird am besten folgendermaassen bewerkstelligt.

Man versetzt das Nitrirungsgemisch, wie es nach halbstündigem Stehen bei 35° erhalten wird, mit so viel Wasser, dass ungefähr eine 37 proc. Schwefelsäure entsteht, und erwärmt etwa 2 Stunden zum schwachen Sieden. Zum Schlusse digerirt man unter Zusatz von Alkohol noch längere Zeit auf dem Wasserbade, um etwa noch vorhandene Essigsäure und Salpetersäure möglichst zu entfernen. Man verjagt den Alkohol, versetzt mit mehr Wasser und neutralisiert mit  $\text{BaCO}_3$ .

Das Ba-Salz der entacetylirten Nitroverbindung ist ebenfalls leicht löslich in Wasser, kann aber doch in krystallinischen dunkelroth gefärbten Gebilden erhalten werden.

I 0,1118 g bei 115° getrocknete Substanz gaben nach Carius 0,0364  $\text{BaSO}_4$ :

II 0,2244 g Substanz gaben 16,00 cc feuchtes Stickgas bei 19° und 720 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Ba}$	Gefunden	
Ba	18,05	I 19,25	II
N	7,75	—	7,90

Die freie Nitrosulfosäure konnte trotz wiederholter Versuche nicht direct abgeschieden werden. Durch Zersetzen des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man dieselbe in Form einer dicken, klebrigen Masse, die ausserordentlich leicht in Wasser und Alkohol löslich ist.

Zur weiteren Charakterisirung der Verbindung wurde die Sulfogruppe abzuspalten gesucht; gelingt diese Operation, so kann dadurch Aufschluss über die Stellung der Nitrogruppe geschaffen werden.

Zu diesem Zwecke erhitzt man die Nitrosulfosäure mit dem 10 bis 12fachen Gewicht concentrirter Salzsäure während 3 Stunden im geschlossenen Rohr auf 140°. Nach dem Öffnen der Röhre wird der Inhalt mit Wasser versetzt, filtrirt und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen. Derselbe stellt eine schwarze, harzige Masse dar. Man nimmt mit Alkohol auf und kocht zur Entfernung der harzigen Bestandtheile mehrmals mit

Thierkohle aus. Nach mehrmaligem Umkristallisiren konnten 2 Producte isolirt werden:

1. röthliche Blättchen vom Schmelzp. 133°, identisch mit Paranitrodiphenylamin;
2. gelbliche Blättchen vom Schmelzp. 73°, identisch mit Paraorthodiphenylamin.

Es scheinen somit bei der Nitrirung von acetylitter Sulfosäure 2 isomere Mononitroderivate zu entstehen.

**Nitrirung der Diphenylaminmonosulfosäure.** Die Diphenylaminmonosulfosäure verhält sich gegenüber Nitrirungsmitteln ganz anders. Während bei der Acetylverbindung die Reaction nur unter Anwendung von rauchender Salpetersäure und durch Erwärmen befriedigend vor sich geht, ist bei der entacetylirten Verbindung, selbst bei niedriger Temperatur, eine partielle Zersetzung kaum zu vermeiden. Auch hier scheint kein einheitliches Product zu entstehen.

Die Nitrirung geschieht folgendermaassen: 20 g Ba-Salz werden fein pulverisiert in 70 g concentrirter Schwefelsäure eingetragen, auf 0° abgekühlt und bei dieser Temperatur mit einem Gemisch aus Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure tropfenweise versetzt. Die Reaction ist heftig, so dass zur Mässigung stark gekühlt werden muss.

Auch hier schlugen sämtliche Versuche, das gebildete Nitroproduct als solches abzuscheiden, fehl.

Dagegen konnte das Baryumsalz nach mehrmaligem Umkristallisiren aus Wasser zur Analyse gebracht und als Mononitroderivat charakterisiert werden.

0,2003 g Substanz gaben 0,1943  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_{10}\text{Ba}$	Gefunden
Ba 18,95	18,59

Die nähere Prüfung des Productes, namentlich auch der Entscheid über die Frage, ob und welche isomere Verbindungen vorliegen, bleibt späteren Versuchen vorbehalten.

**Diphenylamindisulfosäure.** Die Gewinnung der Diphenylamindisulfosäure kann nach einem der nachstehend beschriebenen Verfahren leicht bewerkstelligt werden.

1. **Mit monohydratischer Schwefelsäure.** 80 g Diphenylamin werden in 17 g Monohydrat, die sich in einem Porzellanbecher mit Rührwerk befinden, während einer halben Stunde eingetragen. Die Temperatur steigt trotz Kühlens mit Wasser bis auf 50°. Nachdem alles Diphenylamin zugegeben, erwärmt man während 3 Stunden auf 130 bis 140°. Die Masse ist ziemlich dünnflüssig und riecht stark nach schwefliger Säure. Man lässt nun erkalten, giesst in Wasser, kocht auf und verarbeitet auf Baryumsalz.

Die Ausbeute beträgt: 115 g Baryumsalz und 20 g Rückstand.

2. Mit Oleum von 25 Proc. Anhydridgehalt. 100 g Diphenylamin werden in 200 g Oleum bei 5 bis 15° im Verlauf einer Stunde eingetragen. Die Reaction ist ziemlich heftig, deshalb muss trotz Eiskühlung das Zugeben des Diphenylamins namentlich am Anfang langsam geschehen. Hierauf erhitzt man 3 Stunden lang bei beständigem Rühren auf 110 bis 120°, lässt darauf erkalten, giesst in Wasser und bereitet das Baryumsalz.

Die Ausbeute an Baryumsalz beträgt in diesem Falle 170 g, an Rückstand 10 g.

Das Baryumsalz wird aus Wasser in blumenkohlartigen krystallinischen Massen erhalten; auf Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung fällt es in kleinen Nadeln aus, die 2 Moleküle Wasser enthalten.

I. 0,2222 g bei 115° getrocknete Substanz gaben 0,1107 g BaSO<sub>4</sub>.  
II. 0,2228 g exsiccatorgetrocknete Substanz gaben nach dreistündigem Erhitzen auf 115° 0,0162 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für      Gefunden  
C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Ba      I    II  
Ba    29,52      29,76    —

Berechnet für  
C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Ba + 2 H<sub>2</sub>O  
H<sub>2</sub>O    7,20      —    7,31

Das Kaliumsalz entsteht beim genauen Umsetzen einer Lösung des Baryumsalzes mit einer Potaschelösung und kann aus dem Filtrat durch Zusatz von Alkohol in weissen krystallinischen Gebilden, die 1 1/2 Moleküle Krystallwasser enthalten, gefällt werden.

I. 0,2135 g bei 115° getrocknete Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0909 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
II. 0,1139 g exsiccatorgetrocknete Substanz gaben beim Erhitzen auf 115° 0,0069 H<sub>2</sub>O.

Berechnet für      Gefunden  
C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>2</sub>O<sub>6</sub> K<sub>2</sub>      I    II  
K    19,25      19,20    —

Berechnet für  
C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>2</sub>O<sub>6</sub> K<sub>2</sub> + 1 1/2 H<sub>2</sub>O  
H<sub>2</sub>O    6,24      —    6,07

Kupfersalz. Zu dessen Darstellung wird das Baryumsalz in wässriger Lösung mit der genau berechneten Menge Kupfervitriollösung vermischt. Beim Eindampfen des Filtrates krystallisiert das Kupfersalz mit 4 Mol. Krystallwasser. Es ist in Wasser leicht löslich; im Gegensatz zum Kalium- und Baryumsalz, die sehr beständig sind, fängt es beim Erwärmen auf 100° bereits an, sich zu zersetzen.

I. 0,1182 g bei 95° getrocknete Substanz gaben 0,0174 Cu.

II. 0,4030 g exsiccatorgetrocknete Substanz verloren bei 95° 0,0652 H<sub>2</sub>O.

Berechnet für      Gefunden  
C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Cu      I    II  
Cu    16,20      16,41    —

Berechnet für  
C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Cu + 4 H<sub>2</sub>O  
H<sub>2</sub>O    15,58      —    15,43

Die freie Disulfosäure konnte nicht krystallisiert abgeschieden werden. Zersetzt man eine wässrige Lösung des Kupfersalzes mit H<sub>2</sub>S, so erhält man beim Eindampfen des Filtrates einen dicken dunkelblau gefärbten Syrup, welcher selbst nach 4 wöchentlichem Stehen im Exsiccator nicht fest wurde. Unter dem Mikroskop lassen sich allerdings deutliche Nadelchen erkennen. Die Sulfosäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylamindisulfosäure. Versetzt man eine wässrige oder schwefelsaure Lösung eines Salzes der Disulfosäure mit verdünnter Salpetersäure, so entsteht eine intensiv blaurote Färbung, eine Erscheinung, die schon längst am Diphenylamin und seinen Derivaten beobachtet wurde.

Concentrirt und rauchende Salpetersäure wirken selbst auf das Ba-Salz zerstörend ein. Am besten eignet sich zur Nitrirung ein Gemisch von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 und concentrirter Schwefelsäure.

Da, wie vorauszusehen war, die entstehende Nitrosulfosäure wegen ihrer allzu grossen Löslichkeit in Wasser als solche nicht direct aus dem Nitrirungsgemisch abgeschieden werden kann, wurde zur Nitrirung auch nicht erst die freie Sulfosäure dargestellt, sondern direct das Ba-Salz verwendet.

Am zweckmässigsten verfährt man folgendermaassen: 20 g gut getrocknetes Ba-Salz werden fein pulverisiert und in einem dickwandigen Stutzen mit 60 g conc. Schwefelsäure übergossen und gut umgerührt; damit die Temperatur nicht zu hoch steigt, stellt man in Eiswasser. Die freie Sulfosäure ist nun in Schwefelsäure gelöst und Baryumsulfat in Form eines feinen Niederschlages, welcher der Nitrirung gar nicht hinderlich ist, abgeschieden. Die ziemlich dickflüssige, dunkelgefärbte Masse wird durch eine Kältemischung auf 0° abgekühlt und langsam tropfenweise mit einem gekühlten Gemisch aus 2,5 cc HNO<sub>3</sub> vom spec. Gew. 1,4 und 5 cc conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter beständigem Umrühren vermischt. Nachdem alles zugegeben, lässt man noch 1/2 Stunde in der Kältemischung stehen, giesst sodann in 500 cc Wasser, neutralisiert mit Baryumcarbonat,

filtrirt ab und lässt das Ba-Salz auskristallisiren. Die Ausbeute beträgt 50 bis 70 Proc. der Theorie.

Das Baryumsalz ist ein orangerother, undeutlich krystallisirter Körper, der leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich ist. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser und ist unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln. Bei Verlust des Krystallwassers geht die orange Farbe in Gelb über. Die wasserfreie Verbindung zieht aus der Luft unter Orangefärbung ziemlich rasch wieder Wasser an.

I. 0,1063 g getrocknete Substanz gaben beim Abdampfen mit Schwefelsäure 0,0480 BaSO<sub>4</sub>;  
II. 0,1400 g getrocknete Substanz gaben 6,80 cc feuchtes Stickgas bei 20,3° und 726 mm Druck;  
III. 0,2117 g exsiccatortrockne Substanz gaben bei 115° 0,0135 H<sub>2</sub>O.

Berechnet für		Gefunden		
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> Ba	I	II	III	
Ba 26,9	26,25	—	—	
N 5,5	—	5,3	—	

Berechnet für		Gefunden		
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> Ba + 2 H <sub>2</sub> O		I	II	III
H <sub>2</sub> O 6,60	—	—	—	6,88

Das Kaliumsalz stellt ein hellgelbes, in Wasser äusserst leicht lösliches, krystallinisches Pulver dar, das 1 1/2 Moleküle Krystallwasser enthält.

I. 0,1991 g bei 115° getrocknete Substanz gaben 0,0762 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  
II. 0,2033 g exsiccatortrockne Substanz verloren bei 115° 0,0042 H<sub>2</sub>O.

Berechnet für		Gefunden		
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	I	II	III	
K 17,33	17,13	—	—	

Berechnet für		Gefunden		
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> K <sub>2</sub> + 1 1/2 H <sub>2</sub> O		I	II	III
H <sub>2</sub> O 1,90	—	—	—	2,06

**Reduction der Mononitrodiphenylamindisulfosäure.** Die Reduction erfolgt am besten nach der Methode von Claisen<sup>9</sup>).

10 g mononitrodiphenylamindisulfosäures Ba werden in viel Wasser gelöst und mit einem Überschuss von Barythydrat versetzt. Man gibt nun 30 bis 40 g Eisenvitriol in wässriger Lösung zu; es entsteht sofort ein dicker, schwarzer Brei von FeO. Sollte die Farbe in Roth umschlagen (durch Luftoxydation), so gibt man noch mehr Vitriol zu, sorgt aber immer dafür, dass der Schaleninhalt alkalisch reagirt. Man setzt nun auf das Wasserbad und erhitzt eine Stunde. Nach dieser Zeit ist die Reduction beendet; die tiefgelbe Farbe der Nitroverbindung ist vollständig verschwunden. Man fällt nun das überschüssige Barythydrat mit Kohlen-

säure aus, filtrirt ab und entfärbt mit Thierkohle.

Aus der wässrigen Lösung, die jedoch bald wieder Rosafarbe annimmt, scheidet sich auf Zusatz von Alkohol das Ba-Salz in Form einer röthlich gefärbten krystallinischen Masse ab; dieselbe ist äusserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

I. 0,1943 g bei 115° getrocknete Substanz gaben 0,0613 BaSO<sub>4</sub>.

II. 0,1421 g bei 115° getrocknete Substanz gaben 7,30 cc feuchtes Stickgas bei 22,6° und 727,8 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden	
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ba	I	II
Ba 18,90	18,59	—
N 5,84	—	5,56

Von der Isolirung der freien Amido-sulfosäure wurde Umgang genommen, weil es nicht gelingen wollte, sie in einer zur Analyse geeigneten Form abzuscheiden.

Zürich, Techn.-chem. Laboratorium, Eidg. Polytechnikum, Aug. 1899.

### Der Linde'sche Laboratoriumsapparat zur Verflüssigung von Luft.

Von  
der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen.

In den Nummern 31 und 32 d. Zft. beschäftigt sich Herr Dr. O. Müller in ungewöhnlicher Ausführlichkeit und Schärfe der Kritik mit den von uns gelieferten Apparaten zur Luftverflüssigung nach der von Prof. Linde angegebenen Methode. Niemand kann völliger davon überzeugt sein als wir, dass diese Apparate weiterer Verbesserung fähig und bedürftig sind. Für die neue constructive Lösung einer Aufgabe, welche bis dahin als eine ungewöhnlich schwierige galt, wird der Fachmann auch nur relative Vollkommenheit nicht sogleich beanspruchen. Wir hatten es uns zur Aufgabe gemacht, nicht bloss für den technischen Gebrauch Luftverflüssigungsmaschinen zu bauen, sondern zunächst auch (unter Verzicht auf jeden geschäftlichen Gewinn) kleine Apparate zusammenzustellen, welche bei genügender Betriebssicherheit und mässigem Energieverbrauch den Laboratorien der Hochschulen zu einem Preise angeboten werden könnten, welcher denselben die Anschaffung ermöglicht. Von dieser Gelegenheit haben so viele Laboratorien des In- und Auslandes Gebrauch gemacht, dass Ende dieses Jahres 50 Apparate aufgestellt sein werden. Das Experimentieren mit flüssiger Luft, vor wenigen Jahren ein Laboratoriumsmonopol, ist dadurch All-

<sup>9</sup>) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1946.