

**428. Otto Fischer und Eduard Hepp:**  
**Ueber die Einwirkung von Alkalien auf *p*-Nitrotoluol resp.**  
***p*-Nitrotoluolsulfosäure.**

(Eingegangen am 15. August.)

Ueber die Einwirkung von Alkalien auf *p*-Nitrotoluol sind schon zahlreiche Arbeiten erschienen. Bei solchen Versuchen erhielt H. Klinger<sup>1)</sup> durch 3—4 tages Erhitzen eine rothe amorphe Substanz, die sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe löst und welche von F. Bender und G. Schultz<sup>2)</sup> näher untersucht und in Stilben übergeführt wurde. Der Analyse gemäss könnte das rothe Product als Azoxystilben bezeichnet werden. Jedoch halten B. und S. diese Auffassung noch für fraglich.

Einige aus *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure durch Alkalien entstehende Farbstoffe, wie das von Joh. Walter entdeckte Sonnengelb, sowie die von F. Bender entdeckten Farbstoffe Mikadobraun und Mikadoorange<sup>3)</sup>, sind von erheblichem Interesse. Jedoch ist die chemische Constitution derselben noch ziemlich dunkel. Das Sonnengelb wird als das Dinatriumsalz der Azoxystilbendisulfosäure angesehen, während von den Mikadofarbstoffen bisher nichts Anderes bekannt geworden ist, als dass dieselben aus *p*-Nitrotoluolsulfosäure mit Natronlauge bei Gegenwart von oxydablen Substanzen, wie Methylalkohol, Glycerin etc. entstehen, also demgemäss als Reductionsproducte des Sonnengelbs zu betrachten sind.

Durch Abänderung in den Versuchsbedingungen ist es uns nun gelungen, aus *p*-Nitrotoluol mit Natronhydrat und Holzgeist ausser dem Klinger'schen rothen Condensationsproduct die Zwischenproducte *p*-Dinitrodibenzyl, *p*-Dinitrostilben und endlich *p*-Dinitrosostilben zu fassen, sowie aus der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure die Disulfosäuren des *p*-Dinitrosostilbens und des *p*-Dinitrostilbens darzustellen.

**Einwirkung von Natronlauge auf *p*-Nitrotoluol.**

Trägt man in 10 Theile einer concentrirten methylalkoholischen Natronlauge (hergestellt aus 1 Th. Aetznatron und 4 Th. Methylalkohol durch Erhitzen auf 150°) 1 Theil *p*-Nitrotoluol unter Umrühren und gelindem Erwärmen ein, so färbt sich die Masse alsbald intensiv roth und erstarrt nach etwa 10—15 Minuten zu einem dicken Brei. Derselbe wird in ungefähr die 100fache Menge Wasser ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 941.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 3234.

<sup>3)</sup> G. Schultz und P. Julius, Tabellarische Uebersicht der künstl. org. Farbstoffe, 2. Aufl., S. 6; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation.

geführt, der eigelbe Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Das eingeeengte alkoholische Filtrat setzt nach dem Erkalten reichliche Mengen von gelblichen Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt bei  $179^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O_4$ .

Procente: C 61.76, H 4.41, N 10.33,

Gef. » » 62.0, » 4.6, » 10.7.

Es liegt somit das bekannte *p*-Dinitrodibenzyl<sup>1)</sup> vor. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde *p*-Diamidodibenzyl vom Schmelzpunkt  $134^{\circ}$  erhalten.

Der in Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand wurde mit Xylol ausgekocht, wodurch eine kleine Menge *p*-Dinitrostilben extrahirt wurde. Letzteres wurde durch Umkrystallisiren aus Xylol gereinigt und so in gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt  $272^{\circ}$  enthalten. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entstand Diamidostilben vom Schmelzpunkt  $227-228^{\circ}$ .

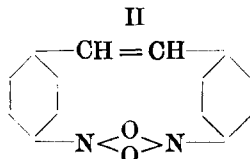
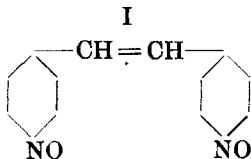
Bei weitem der grösste Theil des Reactionsproductes ist auch in Xylol unlöslich, wird dagegen beim anhaltenden Kochen mit Benzoësäureäthylester von diesem aufgenommen. Die rothgelbe Lösung setzt beim Erkalten orangegelbe rundliche Krystallwäzchen ab. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Benzoësäureäther, Auswaschen mit heissem Alkohol, Trocknen bei  $130^{\circ}$  wurde die bei  $263^{\circ}$  schmelzende Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_2O_2$ .

Procente: C 70.56, H 4.2, N 11.7,

Gef. » » 69.9, » 4.7, » 11.9.

Wir nennen diese Verbindung Dinitrostilben, sei es nun, dass sie eine wahre, dem Nitrosobenzol analoge Nitrosoverbindung ist, sei es, dass die Stickstoffatome durch Sauerstoff in Bindung sind<sup>2)</sup>.



Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein kirschrother Farbe. Sie ist unlöslich in Säuren und Alkalien, ebenso in den niedrig siedenden indifferenten Lösungsmitteln. Ausser aus Benzoësäureäther lässt sie sich auch aus Acetessigäther umkrystallisiren. Durch längeres Kochen mit Nitrobenzol, Anilin oder Dimethyl-

<sup>1)</sup> Vergl. Stelling, Fittig, Ann. d. Chem. 137, 262; Leppert, diese Berichte 9, 15.

<sup>2)</sup> Möglicherweise ist eine Bindung der CH-Gruppen mit den Stickstoffatomen vorhanden.

anilin dagegen geht sie in dunkler gefärbte Producte über, die sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht *p*-Diamidostilben.

Wird bei der Darstellung von Dinitrostilben die methylalkoholische Natronlauge verdünnter als oben angegeben angewendet, so ist das Hauptproduct der Reaction auch in Benzoëssäureäthylester unlöslich und bildet eine amorphe, undefinirbare rothe Substanz, wie sie Klinger beschreibt.

Dass aber Dinitrodibenzyl und Dinitrostilben Zwischenproducte der Bildung von Dinitrostilben und dem Klinger-Perkin'schen rothen Condensationsproducte sind, ergibt sich daraus, dass letztere Substanzen auch erhalten werden, wenn man statt *p*-Nitrotoluol das *p*-Dinitrodibenzyl in der oben geschilderten Weise der Einwirkung von Natriummethylat aussetzt.

Einwirkung von Natronlauge auf *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure. 1 Tb. *p*-nitrotoluolsulfosaures Natron wird in 5 Th. einer auf 80° erhitzten Natronlauge von 17° Bé eingetragen. Die sich rasch braun färbende Masse erstarrt nach kurzer Zeit zu einem dicken Brei, der in die 20fache Menge Wasser eingerührt wird. Das Reactionsproduct bleibt hierbei ungelöst. Der gelbe krystallinische Niederschlag wird abfiltrirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in derben, röthlich schimmernden Kryställchen erhalten. Der Analyse nach ist er als das Dinatronsalt der Dinitrostilbendisulfosäure zu betrachten.

Analyse: Ber. Procente: Na 10.40.

Gef. » » 10.17. (Subst. bei 110° getrocknet).

Der neue Körper löst sich wie das oben beschriebene Dinitrostilben in concentrirter Schwefelsäure mit rein kirschrother Farbe; in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, löst er sich leicht in der 10fachen Menge heissen Wassers.

Kali- und Ammoniaksalt sind in Wasser ziemlich leicht löslich und können leicht krystallisirt erhalten werden. Die Salze der alkalischen Erden sind in kaltem Wasser fast unlöslich. Das Barytsalt wurde z. B. durch Fällen einer heissen Lösung des Natronsalzes mit Chlorbarium als orangegelber Niederschlag erhalten, der aus Wasser umkrystallisirt und bei 110° getrocknet folgende Zahlen lieferte:

Analyse: Ber. Procente: Ba 25.70.

Gef. » » 26.06.

Die freie Disulfosäure hat demnach die Zusammensetzung  $C_{14}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$ .

Zur Bildung des reinen Farbstoffs ist verhältnissmässig concentrirte Natronlauge Bedingung. Das Operiren mit einer Lauge von

10° Bé ist z. B. die unterste Grenze. Beim Arbeiten mit verdünnterer Natronlauge bei derselben oder bei höherer Temperatur werden die unter dem Namen Sonnengelb im Handel befindlichen Farbstoffe erhalten, die sich in Schwefelsäure violett lösen und aus denen durch Umkrystallisiren Dinitrosostilbendisulfosäure nicht isolirt werden kann.

Oxydation der Dinitrosostilbendisulfosäure. Löst man 6.5 g Natronsalz der Dinitrosostilbendisulfosäure in verdünnter Schwefelsäure, setzt dazu 3 g chromsaures Kali und erhitzt 10 Minuten zum Sieden, so wird aus der Lösung durch Chlorkalium ein krystallinisches Kaliumsalz abgeschieden, welches, nochmals in heissem Wasser gelöst und mit Chlorkalium ausgesalzen, schliesslich zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, ein röthlich gelbes Pulver bildet. Dasselbe löst sich leicht in Wasser und besitzt ein geringes Färbevermögen. Der Analyse gemäss liegt das Kaliumsalz der Dinitrostilbendisulfosäure vor.

Analyse: Ber. Procente: K 15.41.

Gef. » » 15.61. (Subst. bei 140° getrocknet).

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht die Dinitrostilbendisulfosäure in die von Bender und Schulz beschriebene Diamidostilbendisulfosäure über.

Reduction der Dinitrosostilbendisulfosäure. Durch energische Reduction derselben mit Zinn und Salzsäure erhält man ebenfalls Diamidostilbendisulfosäure. Durch gemässigte Reduktionsmittel entstehen Farbstoffe von rötherer Nuance. Erhitzt man z. B. die alkalische Lösung mit 2 Molekülen Eisenvitriol, so schlägt die gelbe Farbe in Orange um und im Filtrat wird durch Kochsalz ein rother Niederschlag gefällt, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Wendet man dagegen 4 Moleküle Eisenvitriol an, so wird ein Farbstoff von noch rötherer, aber trüberer Nuance erhalten. In den beiden Reactionsproducten darf man wohl die Natronsalze der Azoxystilbendisulfosäure und der Azostilbendisulfosäure vermuthen. Es ist jedoch bisher nicht gelungen, weder aus den so dargestellten noch aus den Handelsproducten — Mikadoorange und Mikadobraun — krystallisirte Körper zu erhalten und sind diese Substanzen auch darin dem Klinger-Perkin'schen Condensationsproduct ähnlich.

Hr. Dr. Gustav Fischer hat uns bei dieser Arbeit in dankenswerther Weise unterstützt.