

Blanksma erhielt, wie ich erwähnte, für das Disulfid den Schmp. 170°. Aus seiner Abhandlung erhielt ich Nachricht, dass sowohl Bamberger¹⁾, als Kehrmann und Bauer²⁾ durch Oxydation von *p*-Nitrothiophenol *p*-Dinitrodiphenyldisulfid mit dem Schmp. 181° bekommen haben, und dass Bamberger das Experiment Leuckart's wiederholt hat, wobei er (wie ich) den Schmp. 181° erhielt. Da nun Blanksma mittheilt, dass er auf diese Frage noch zurückkommen wird, werde ich mich nicht weiter mit derselben beschäftigen.

Universitätslaboratorium zu Upsala, Januar 1902.

92. Alfr. Ekblom: Ueber die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf *p*-Nitrodiazobenzolhydrat.

(Eingegangen am 25. Januar 1902.)

Königs³⁾ hat untersucht, wie sich eine saure Lösung von salzsauerm oder schwefelsauerm Diazobenzolhydrat zu einer concentrirten wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd verhält. Er fand dabei, dass eine Verbindung $C_6H_5.NH.NH.SO_2.C_6H_5$ entstand, die vorher von E. Fischer⁴⁾ durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzolsulfonsäurechlorid dargestellt ist⁵⁾.

v. Ulatowski⁶⁾ erhielt diese und ähnliche Verbindungen oder »Sulfazide« dadurch, dass er ein Amin in Alkohol von 95 pCt., mit Schwefeldioxyd gesättigt, auflöste und dann in die Lösung salpetrige Säure einleitete oder zur Lösung eine concentrirte Kaliumnitritlösung setzte. Auf diese Weise hat er ausser Phenylbenzolsulfazid, *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenylnitrobenzolsulfazid, *o*- und *p*-Tolyltoluolsulfazid und Nitrotolylnitrotoluolsulfazid dargestellt.

Hiermit gehe ich zu meinen

*Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf p-Nitrodiazobenzolhydrat*⁷⁾ über.

Trocknes Schwefeldioxyd wurde bei einer Temperatur zwischen — 5° und 0° in eine absolut alkoholische Lösung von *p*-Nitrodiazo-

¹⁾ Diese Berichte 29, 282 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 29, 2362 [1896].

³⁾ Diese Berichte 10, 1531 [1877]. ⁴⁾ Diese Berichte 8, 1007 [1875].

⁵⁾ Escales (diese Berichte 18, 895) [1885] hat auch diese Verbindung von Benzolsulfinsäure und Phenylhydrazinchlorhydrat dargestellt.

⁶⁾ Diese Berichte 20, 1238 [1887].

⁷⁾ Nach der Methode von Schraube und Schmitt dargestellt. (Diese Berichte 27, 514 [1894].)

benzolhydrat vom Zersetzungspunkt 53—55° eingeleitet. Hierbei — im Beginn des Experimentes bleibt die gelbe Lösung klar — entstand ein rothgelber, krystallinischer Niederschlag¹⁾. Derselbe wurde abfiltrirt, mit absolutem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Beim Erhitzen auf Platinblech verpuffte die Verbindung. Sie wird weder von Methyl- oder Aethyl-Alkohol, noch von Aether gelöst; kaltes Wasser, sowie Chlorwasserstoffsäure, Natronlauge und eine wässrige Lösung von Ammoniak wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Verbindung ein. Dagegen wird sie ein wenig von warmem Eisessig und warmem Benzol gelöst. Warmer Essigester löst eine grössere Menge; aus der Lösung krystallisiren mikroskopische, gelbrothe Nadeln, welche sich bei 135° zersetzen.

Die Verbindung wird vom Licht verändert.

Aus 3.45 g *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium erhielt ich einmal 1.85 g Rohproduct und 0.91 g von der krystallisirten Verbindung; bei einem anderen Versuch erhielt ich aus 3 g *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium 1.3 g Rohproduct und 0.83 g reine Verbindung.

Die Analysen des über Schwefelsäure getrockneten Materials gaben folgende Zahlen:

0.1141 g Sbst.: 0.1779 g CO₂, 0.0333 g H₂O. — 0.1633 g Sbst.: 0.2575 g CO₂, 0.0363 g H₂O. — 0.1492 g Sbst.: 0.2356 g CO₂, 0.0384 g H₂O. — 0.1015 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 757 mm). — 0.1155 g Sbst.: 17.1 ccm N (21.5°, 755 mm). — 0.1025 g Sbst.: 0.0718 g BaSO₄. — 0.1160 g Sbst.: 0.0809 g BaSO₄;

C 42.52, 43.00, 43.06; H 3.20, 2.47, 2.85; N 16.88, 17.11; S 9.62, 9.47.

Für die Kohlenstoffbestimmungen wird die Mittelzahl 42.86, für die Wasserstoffbestimmungen 2.84, für die Stickstoffbestimmungen 16.99 und für die Schwefelbestimmungen 9.55.

Hieraus ergibt sich das Atomverhältniss:

$$\text{C}:\text{H}:\text{N}:\text{S}:\text{O} = 11.987:9.528:4.069:1:5.810.$$

Die empirische Formel wäre also C₁₂H₁₀N₄SO₆ oder, da die Wasserstoffbestimmungen wahrscheinlich zu hoch sind, C₁₂H₈N₄SO₆.

Die erste Formel fordert in Procent:

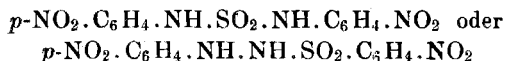
C 42.60, H 2.95, N 16.57, S 9.46, O 28.42;

die letztere:

C 42.85, H 2.38, N 16.66, S 9.52, O 28.59.

¹⁾ Dies wurde schon von Hantzsch beobachtet, er hat jedoch das Product nicht weiter untersucht.

Im ersteren Fall könnte man also auf eine Formel



schliessen; im letzteren Fall ist kaum eine andere Formel annehmbar als



Da die Verbindung $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ wahrscheinlich nicht stabil ist, musste eine Entscheidung zwischen den Formeln $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ und $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ getroffen werden.

Die Verbindung $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ habe ich dadurch synthetisirt, dass ich bei Gegenwart von wenig kohlsaurem Kalium Alkohollösungen von *p*-Nitrophenylhydrazin und *p*-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid¹⁾ auf einander einwirken liess. Das so entstandene Rohproduct wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Dabei krystallisirten gelbe, kleine Nadeln vom Zersetzungspunkt 171—172° aus. (v. Ulatovski: 160°). Aus 1 g Chlorid wurden 0.58 g erhalten.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Materials gab folgende Zahlen:

0.1231 g Subst.: 0.1903 g CO₂, 0.0306 g H₂O.

NO₂ · C₆H₄ · NH · NH · SO₂ · C₆H₄ · NO₂. Ber. C 42.60, H 2.95.

Gef. » 42.16, » 2.76.

Hieraus folgt, dass das Schwefeldioxydproduct mit grosser Wahrscheinlichkeit die Zusammensetzung $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ besitzt.

Um dies direct zu beweisen, habe ich die Verbindung vom Zersetzungspunkt 135° mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gespalten und dann wieder synthetisch dargestellt.

Spaltung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure.

Ich habe mehrere Experimente ausgeführt; von diesen beschreibe ich zwei.

Experiment I. 0.95 g wurden mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure (36 pCt.) in geschlossenem Rohr bei 100° während zwei Stunden und 35 Minuten erhitzt. Wenig Druck bei der Eröffnung des Rohres. Im Rohre hatten sich farblose Nadeln und eine gelbe, amorphe Substanz gebildet. Bei Zusatz von Wasser entstand eine Emulsion. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Sein Gewicht betrug 0.4 g. Er besass einen an Nitrobenzol erinnernden Geruch. Das Filtrat wurde concentrirt und gab 0.1 g von einer in braunweissen Nadeln krystallisirenden Substanz mit dem Schmp. 178—180°. Das Filtrat von dieser Substanz wurde dann auf dem Wasserbad abgedampft, bis aller Geruch von

¹⁾ Siehe die voranstehende Abhandlung über *p*-Nitrobenzolsulfonsäure.

Chlorwasserstoff verschwunden war. Dabei blieb eine ölige, schwach gelbe Flüssigkeit zurück, welche bald krystallinisch erstarrte. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Kaliumcarbonat versetzt, und alles dann erhitzt; dabei konnte kein Geruch von Ammoniak wahrgenommen werden. Als dann die Lösung concentrirt wurde, schieden sich gelbe Schuppen aus (= 0.43 g).

Die oben erwähnten 0.4 g und 0.35 g von derselben Art (diese hatte ich bei einem vorläufigen Experiment erhalten) wurden mit Wasserdampf destillirt. Bei dieser Operation sammelten sich in der Vorlage weisse Nadeln mit einem an Nitrobenzol erinnernden Geruch. Sie schmolzen bei 83–84°, besaßen einen brennenden, süßen Geschmack und lösten sich leicht in Alkohol, aber nur ein wenig in Wasser. Ihr Gewicht betrug 0.34 g. Im Kolben blieb die oben erwähnte, gelbe, amorphe Verbindung (0.25 g) zurück. Dieselbe ist in Alkohol schwer löslich, dagegen wird sie leicht von warmem Eisessig gelöst. Aus der Essigsäurelösung krystallisirten braungelbe Nadeln vom Schmp. 179–180°, welche ohne Zweifel mit den oben erwähnten vom Schmp. 178–180° identisch sind.

Experiment 2. 2.24 g wurden im verschlossenen Rohr während einer Stunde erhitzt und im Uebrigen wie im Experiment 1 behandelt. Die Nadeln und die gelbe, amorphe Substanz wogen 1.19 g. Davon erhielt ich bei der Destillation mit Wasserdampf 0.49 g mit dem Schmp. 83–84°. Im Kolben blieben 0.35 g zurück; diese Quantität wurde aus Eisessig umkrystallisirt und gab wie oben Krystalle mit dem Schmp. 179–180°. Beim Concentriren der Mutterlauge von den 1.19 g fielen 0.17 g von der in braunweissen Nadeln krystallisirenden Verbindung (siehe Exp. 1) aus. Die Mutterlauge gab beim Abdampfen eine in Wasser lösliche, in Nadeln krystallisirende Substanz, deren Lösung wie vorher mit kohlensaurem Kalium versetzt wurde. Dabei trat keine Ammoniakentwicklung, wohl aber eine Entwicklung von Kohlendioxyd auf. Als die Lösung concentrirt wurde, krystallisirten prismatische Schuppen aus, deren Gewicht 0.91 g betrug.

Wir sehen aus den Experimenten 1 und 2, dass bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure 3 Producte gebildet werden: 1. Ein Product vom Schmp. 83–84°, 2. ein Product vom Schmp. 179–180° und 3. ein in Nadeln krystallisirendes Product.

Mit dem Material von den Experimenten 1 und 2, welches über Schwefelsäure getrocknet wurde, sind die folgenden Analysen ausgeführt.

Analysen des Productes vom Schmp. 83–84°.

0.1169 g Sbst.: 0.1923 g CO₂, 0.0332 g H₂O. — 0.1341 g Sbst.: 0.1189 g AgCl, d. i. in pCt.: C 44.9, H 3.1, Cl 21.9.

Diese Analysen, welche von dem Destillationsproduct ausgeführt sind, können ja nicht so gute Bestimmungen geben; sie zeigen aber deutlich, dass das Product vom Schmp. 83–84° aus *p*-Nitrochlorbenzol besteht (C 45.7, H 2.6, Cl 22.5). Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen auch mit denjenigen des Destillationsproductes überein.

Analysen von dem Product mit dem Schmp. 179—180°.

0.0761 g Sbst.: 0.1194 g CO₂. — 0.0956 g Sbst.: 0.1309 g BaSO₄, d. i. in pCt.: C 42.78, S 18.80.

Diese Analysen beweisen, dass die Substanz mit dem Schmp. 179—180° aus *p*-Dinitrodiphenyldisulfoxyd, *p*-(NO₂.C₆H₄)₂S₂O₂, besteht (diese Verbindung fordert C 42.36, S 18.80).

Analysen der gelben prismatischen Krystalle.

0.1377 g Sbst. verloren beim Trocknen während 3 Stunden bei 130° 0.01 g, d. i. in pCt.: H₂O 7.26.

0.1272 g Sbst. (wasserfrei): 0.0459 g K₂SO₄ oder in pCt.: K 16.19.

Also besteht dieses Product aus *p*-NO₂.C₆H₄.SO₃K + H₂O¹⁾ (diese Substanz fordert H₂O 6.95, K [auf wasserfreies Salz berechnet] 16.29).

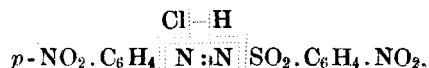
Ich führte, um diese Behauptung zu stützen, das Kaliumsalz in Chlorid über; aus Petroläther krystallisirten Nadeln vom Schmp. 79.5—80.5° aus: Chlorid der *p*-Säure¹⁾. Aus 0.85 g Kaliumsalz erhielt ich 0.53 g reines Chlorid (ber. 0.78 g).

0.1177 g Sbst. (über Schwefelsäure getr.): 0.0767 g AgCl.

NO₂.C₆H₄.SO₂Cl. Ber. Cl 16.03. Gef. Cl 16.12.

Hiermit ist es also bestätigt, dass die Verbindung mit dem Zersetzungspunkt 135° von Chlorwasserstoffsäure in *p*-Nitrochlorbenzol, *p*-Dinitrodiphenyldisulfoxyd und *p*-Nitrobenzolsulfonsäure gespalten wird.

Dieser Spaltungsprocess verläuft wahrscheinlich nach dem Schema:



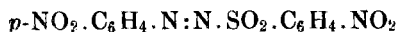
d. i. zuerst entstehen Stickstoff, *p*-Nitrochlorbenzol und *p*-Nitrobenzolsulfinsäure. Da indessen die Sulfinsäuren bei Gegenwart von Mineralsäuren in Disulfoxyd und Sulfonsäure zerfallen, werden die Endproducte des Spaltungsprocesses Stickstoff²⁾, *p*-Nitrochlorbenzol, *p*-Dinitrodiphenyldisulfoxyd und *p*-Nitrobenzolsulfonsäure sein.

Auf Grund dieser Spaltungsproducte kann man mit Sicherheit behaupten, dass das Product, welches erzeugt wird, wenn trocknes Schwefeldioxyd auf *p*-Nitrodiazo-

¹⁾ Siehe die voranstehende Abhandlung über *p*-Nitrobenzolsulfonsäure.

²⁾ Mit dem Stickstoff habe ich mich nicht beschäftigt.

benzolhydrat, in absolutem Alkohol gelöst, einwirkt, die Zusammensetzung



hat.

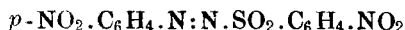
Ueber die synthetische Darstellung der Verbindung.¹

Um die Verbindung synthetisch darzustellen, reducirte ich 3 g *p*-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid ¹⁾ mit 4 g krystallisirtem Natriumsulfit, in 6 g Wasser gelöst, und verfuhr im Uebrigen nach den Vorschriften Limpricht's ²⁾. Ich erhielt auf diese Weise ein sehr leicht lösliches Natriumsalz — vermuthlich das Natriumsalz der *p*-Nitrobenzolsulfinsäure —, von dem jedoch keine Analyse ausgeführt wurde, denn das Salz schießt nicht in deutlichen Krystallen an. Eine wässrige Lösung desselben wurde darauf bei 0° mit einer wässrigen Lösung von *p*-Nitrodiazobenzolchlorid ³⁾ versetzt; dabei fiel eine gelbrothe Substanz aus, welche aus Essigester umkrystallisirt wurde. Aus dieser Lösung krystallisirten gelbrothe, mikroskopische Nadeln aus, deren Zersetzungspunkt bei 135° lag.

Eine Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Materials gab folgende Zahlen:

0.1493 g Subst.: 0.2345 g CO₂, 0.0309 g H₂O; das ist in Procenten: C 42.88, H 2.29.

Da die Verbindung *p*-NO₂·C₆H₄·N:N·SO₂·C₆H₄·NO₂ 42.82 pCt. Kohlenstoff und 2.38 pCt. Wasserstoff fordert, ist hiermit sicher gestellt, dass das Product mit dem Zersetzungspunkt 135° oder *p*-Nitrophenyldiazoparanitrophenylsulfon die Zusammensetzung



besitzt ³⁾.

¹⁾ Siehe die voranstehende Abhandlung über *p*-Nitrobenzolsulfonsäure.

²⁾ Diese Berichte 25, 75 [1892] (Reduction von *m*-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid mit Natriumsulfit).

³⁾ Aehnliche Verbindungen oder »Diazosulfone« sind vorher von Koenigs, H. v. Pechmann, Hantzsch und Singer, E. v. Meyer und Troeger und Ewers dargestellt worden, theils durch Behandlung von Diazoniumsalzen mit Sulfinsäuren resp. sulfinsäuren Salzen, theils durch Behandlung von Diazoestern und Diazocyaniden mit Sulfinsäuren. Dabei sind jedoch niemals (wie bei Einwirkung von Schwefeldioxyd auf *p*-Nitrodiazobenzolhydrat) stereoisomere Diazosulfone erhalten worden. Näheres darüber in diesen Berichten 10, 1532 [1877]; 28, 862 [1895]; 30, 312 [1897] und im Journ. für prakt. Chem. [2] 56, 272 und [2] 62, 369.

Um die Bildung dieser Verbindung zu erklären, könnte man annehmen, dass aus einem Theil des *p*-Nitrodiazobenzolhydrats unter Stickstoff- und Sauerstoff-Entwicklung *p*-Nitrobenzolsulfinsäure entsteht, und dass dann diese Verbindung mit dem Rest des *p*-Nitrodiazobenzolhydrats die Verbindung vom Zersetzungspunkt 135° giebt.

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. A. Hantzsch, welcher mir das Thema dieser kleinen Arbeit, die Constitution des von ihm aus *p*-Nitrodiazobenzolhydrat und Schwefeldioxyd bereits erhaltenen, aber noch nicht genauer untersuchten Productes zu bestimmen, vorgeschlagen hat, auch an dieser Stelle herzlichen Dank zu sagen.

Auch bin ich der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zu grossem Dank verpflichtet für die Freigebigkeit, mit der sie mich mit Rohmaterial, Nitrosaminroth¹⁾, versehen hat.

Upsala, Universitätslaboratorium, Januar 1902.

93. L. Vanino: Ueber Baryumsulfat als Reagens auf colloïdale Metalllösungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. Januar 1902.)

Es giebt bekanntlich verschiedene Stoffe, welche befähigt sind, in Wasser suspendirte oder gelöste Stoffe den Lösungen zu entziehen und auf sich niederzuschlagen. Eisen- und Aluminium-Hydroxyd, sowie die Kohle besitzen die genannte Eigenschaft, und man verwendet deshalb genannte Körper zur Klärung und Reinigung von Lösungen. Vorzugsweise Aluminiumhydroxyd und die Holzkohle, welche letztere eine verhältnissmässig grosse Oberfläche darbietet, sind nicht nur im Stande, auf Suspensionen zu wirken, sondern sie sind auch befähigt, den Lösungen ihren färbenden Bestandtheil zu entziehen.

Ein Reagens nun, welches nur auf Suspensionen wirkt und nicht auf wirkliche Lösungen, ist der Schwerspath.

Mit diesem Reagens lässt sich in wenigen Secunden der Beweis erbringen, ob die Färbung einer Flüssigkeit von einem wirklich gelösten Körper oder von einem in der Flüssigkeit feinst vertheilten Körper herrührt. Versetzt man z. B. eine violett gefärbte Lösung von Gentianin oder die prachtvoll roth gefärbte Lösung von Fuchsin mit Baryumsulfat, so behalten diese Lösungen ihre Farbe bei; schüttelt man dagegen eine colloïdale Gold-Lösung, welche, nach der Vorschrift von

¹⁾ Enthält *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium.