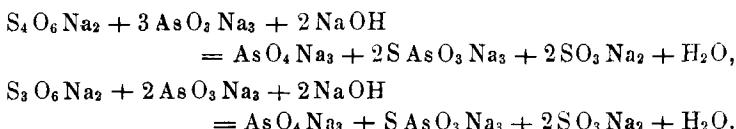


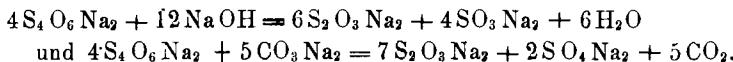
56. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Natrium-tetrathionat.

(Eingegangen am 13. Dezember 1919.)

Von den Polythionaten, den Alkalosalzen der Tetrathionsäure und der Trithionsäure, habe ich vor längerer Zeit in mehreren Abhandlungen¹⁾ nachgewiesen, daß die Tetrathionate ein locker gebundenes Sauerstoffatom und zwei ebensolche Schwefelatome, die Trithionate je ein locker gebundenes Sauerstoff- und Schwefelatom besitzen, während die Dithionate²⁾ kein solches Sauerstoff- bzw. Schwefelatom enthalten. Diese Sauerstoff- bzw. Schwefelatome lagern sich glatt an alkalische Reduktionsmittel wie *tert.* Natrium-arsenit unter Bildung von *tert.* Natrium-monosulfoxyarsenat und Natriumarsenat (Addition) an nach:



Dieses locker gebundene Sauerstoffatom ist es auch, welches einen Teil des beim Verseifen mit Alkalilauge²⁾ bzw. Alkalicarbonat³⁾ intramolekular entstehenden Natrium-thiosulfates zu Sulfit bzw. Sulfat oxydiert nach:



Das Hydroxylamin, welches hauptsächlich reduzierende Eigenschaften besitzt, hat aber auch oxydierende, weshalb es auch als Aminopersäure betrachtet wird.

Es war nun von Interesse, wie diese zwei Reagenzien, welche reduzierende und oxydierende Eigenschaften zugleich besitzen, auf einander einwirken würden, in saurer sowohl wie in alkalischer Lösung.

Dabei zeigte sich, daß in saurer Lösung das salzaure Hydroxylamin den in der Tetrathionsäure enthaltenen Sulfitrest zu Schwefelsäure oxydiert, wobei es selbst zu Ammoniak reduziert wird. Dagegen oxydiert in alkalischer Lösung das im Tetrathionsäure-Molekül vorhandene, locker gebundene Sauerstoffatom das Hydroxylamin bis zu salpetriger bzw. Salpetersäure — dieses tut auch Wasserstoffsuperoxyd, wie G. von Knorre und K. Arndt⁴⁾ feststellten — unter

¹⁾ Z. a. Ch. 17, 409 [1898]; B. 38, 1728, 3277 [1905]; 39, 510 [1906].

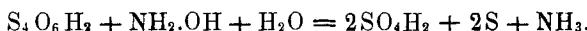
²⁾ B. 40, 3614 [1907]. ³⁾ B. 41, 300 [1908]. ⁴⁾ B. 33, 30 [1900].

Bildung eines intensiv gelb bis tieforangerot gefärbten Zwischenproduktes.

Versuche.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Natrium-tetrathionat a, in saurer Lösung.

Beim Zusammenbringen einer Lösung von 2.8 g krystall. NH_2OH , HCl in 10 g Wasser mit einer Lösung von 6.12 g krystall. $\text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($\frac{1}{50}$ Mol.) in 30 g Wasser unter Zusatz von 5 g Salzsäure vom spez. Gew. 1.129 entsteht bei gewöhnlicher Temperatur weiter keine sichtbare Einwirkung. Erwärmt man aber im Wasserbade, so färbt sich die anfangs klare und farblose Reaktionsflüssigkeit allmählich gelb unter Ausscheidung von elementarem Schwefel. Dabei entweicht schweflige Säure; außerdem tritt auch ein schwächer Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Nach $\frac{3}{4}$ stündigem Erhitzen ist die Einwirkung beendigt. In der Reaktionsflüssigkeit ist viel Schwefelsäure und Ammoniumsalz¹⁾ vorhanden. Die Reaktion dürfte damit nach der Gleichung verlaufen sein:



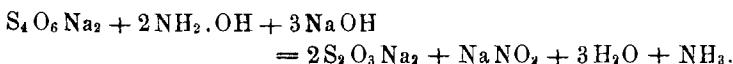
b) in alkalischer Lösung.

Bringt man zu einer Mischung von 6.12 g $\text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($= \frac{1}{50}$ Mol.) in 30 g Wasser und 2.8 g NH_2OH , HCl in 10 g Wasser — die Mischung reagiert sauer — tropfenweise 30-proz. Natronlauge, so setzt unter starker Selbsterwärmung und vorübergehender intensiver Gelbfärbung und ebensolcher Ausscheidung stürmische Gasentwicklung ein. Dabei ist, so lange die Reaktionsflüssigkeit noch sauer reagiert, deutlich der Geruch nach Stickoxyd, welches sich an der Luft braunrot färbt, wahrnehmbar. Hat man allmählich Lauge im Überschuß zugesetzt, so löst sich die gelbe Ausscheidung zu einer tiefroten Flüssigkeit auf. Dabei entweicht aber immer noch stürmisch ein farbloses Gas, welches einen glimmenden Holzspan zu lebhafter Entflammung bringt. Im wässrigen Auszug der Holzkohle wurde Salpetersäure mit Diphenylamin-Schwefelsäure nachgewiesen, wodurch sich das Gas als Stickoxydul²⁾ erwies. Aus 1.3 g $\text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und 0.6 g NH_2OH , HCl wurden im Endiometer 31 und 33 ccm Gas erhalten. Nach stundenlangem Stehen entfärbt sich bei gewöhnlicher Temperatur die Flüssigkeit von selbst, was auch durch Kochen in

¹⁾ B. 32, 243 [1899].

²⁾ B. 45, 1663 [1912].

wenigen Minuten erreicht wird. Die farblose, alkalische Reaktionsflüssigkeit enthält außer sehr viel Natrium-thiosulfat noch Ammoniak und wenig Alkalisulfit und -sulfid. Ersteres wurde mit Boedeckers Reagens, letzteres mit frisch gefälltem Cadmiumcarbonat nachgewiesen. Sulfat konnte nicht aufgefunden werden. Nach Zerstörung des Thiosulfats mit Silbersulfat wurde salpetrige Säure bzw. Salpetersäure mit Diphenylamin-Schwefelsäure nachgewiesen. Die Reaktion dürfte damit nach der Gleichung verlaufen sein:



Weißenburg in Bayern, im November 1919.

57. Kurt Brass und Otto Papp: Benzidino-chinone und Bis-chinonyl-benzidine als Küpenfarbstoffe.

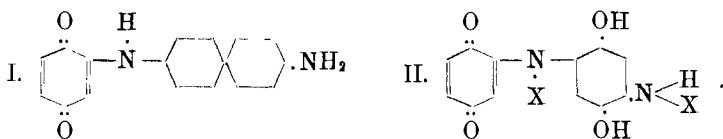
[Aus dem Chem.-techn. Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 2. Februar 1920)

1. Benzochinon-Abkömmlinge.

A) Kondensationen von substituierten Benzochinonen mit *p*-Diaminen.

Um den einfachsten Küpenfarbstoff kennen zu lernen, hat K. Brass die Einwirkung von Benzidin auf Benzochinon untersucht¹⁾ und dabei auf die Darstellung der Verbindung I abgezielt.



Sie scheiterte aber an der leichten Polymerisationsfähigkeit des primär entstehenden Additionsprodukts, des unbeständigen Chinon-Benzidins. Dieses enthält auf 1 Mol. Chinon 2 Mol. Benzidin, spaltet aber sehr leicht Benzidin ab und geht unter gleichzeitiger Polymerisierung in ein Produkt über, welches die Komponenten im Verhältnis 1 : 1 enthält.

Ähnliche Polymerisationserscheinungen bei den primären Mono-anilino-benzochinonen wurden von H. Suida dahin erklärt²⁾, daß die —NH-Gruppe mit der noch freien —CO.CH:CH.CO-Gruppe

¹⁾ B. 46, 2902 [1913]. ²⁾ A. 416, 164 [1918].