

müsste die Formel mit einer nach *N:s* und *L:s*-Zahlen aufgestellten Formel combiniren. Diese Rechnung habe ich nicht ausgeführt, weil *N:s* und *L:s*-Zahlen sich auf die Siedetemperatur des Aethers beziehen, und übrigens für die einfache Formel  $\frac{[C(H_2O)^2]}{[CH_2O]^2} = \text{Const.}$  keine völlig gute Constante geben. Eine Schätzung zeigt, dass die von mir angegebenen Werthe von *k* in der Art geändert würden, dass bei den Zahlen für  $HgCl_2$  der Gang compensirt oder wohl ein wenig übercompensirt würde, d. h. bei steigendem Wassergehalt würden die Werthe für *k* ein wenig sinken, bei den Zahlen für  $(CH_3)_4NCl + 6HgCl_2$  würde sich ein ähnlicher, aber mehr ausgeprägter Gang zeigen. Die Annäherung zur Constanz für die Werthe von *k* würde etwa gleich gross, wie bei den in dem Text angeführten Zahlen sein; die Abweichungen würden aber einen völlig entgegengesetzten Sinn haben; sie könnten vielleicht auf Hydrolyse zurückgeführt werden. Bei den relativen Grössen der *k*-Werthe auf S. 448 treten keine bedeutenden Aenderungen ein.

## Zur Kenntniss der p- und o-Nitrobenzolsulfonsäure;

von

Th. Wohlfahrt.

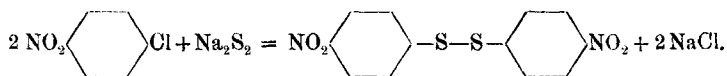
Im Chem. Centralbl. 72 I [1901] S. 1393 wird über Arbeiten von C. J. Blanksma<sup>1)</sup> referirt, die Substitutionen und Umwandlungen durch Natriumdisulfid behandeln. Unter anderem findet sich dort eine kurze Notiz über die Darstellung des p- und o-Dinitrodiphenyldisulfids und der p- und o-Nitrobenzolsulfosäure, ohne dass näher auf die Mengenverhältnisse bei der Herstellung eingegangen wird. Ich habe mich, zwecks Untersuchungen über die p- und o-Nitrobenzolsulfonsäure mit den obengenannten Disulfiden befasst und möchte meine Beobachtungen dabei zur Kenntniss bringen.

### Darstellung des p-Dinitrodiphenyldisulfids.

36 Grm. krystallisirtes Natriumsulfid (techn.) werden in der Wärme in 150 Ccm. Alkohol gelöst und hierauf mit 4,8 Grm. fein zerriebenem Schwefel versetzt. Nach kurzer

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, III; Centralbl. 1900 II, 51.

Zeit ist der Schwefel in Lösung gegangen, d. h. es hat sich Natriumdisulfid gebildet; die Lösung nimmt dabei eine braunrothe Farbe an. Nun giesst man das alkoholische Natriumdisulfid langsam in eine heisse Lösung von 32 Grm. p-Chlornitrobenzol in 50 Ccm. Alkohol, nicht umgekehrt, weil sonst zu lebhaft Reaction eintritt. Schon beim Zusammengiessen scheidet sich unter lebhaftem Sieden Kochsalz aus. Nach zweistündigem Kochen am Rückflusskühler ist die Reaction beendet. Man lässt erkalten und saugt das ausgeschiedene Gemisch von p-Dinitrodiphenyldisulfid und Kochsalz ab, welches zunächst tüchtig mit Wasser nachgewaschen wird zur Entfernung des Kochsalzes und dann nochmals mit Alkohol, um von event. p-Chlornitrobenzol zu reinigen.



Das p-Dinitrodiphenyldisulfid lässt sich aus Eisessig und Aceton umkrystallisiren und ist daraus in weissen Nadeln erhältlich, die bei 181° schmelzen.<sup>1)</sup> In heissem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt, tritt eine tief blauröthe Färbung ein, die auf Zusatz von Säuren wieder verschwindet. Bei längerem Stehen an der Luft tritt ebenfalls Entfärbung ein. Ammoniak verhält sich ähnlich, nur ist die Färbung weniger intensiv.

Die Ausbeute beträgt 70%—75% auf angewandtes p-Chlornitrobenzol berechnet. Letzteres wird immer zum Theil zurückgewonnen, so dass sich die Ausbeute, wenn dies in Betracht gezogen wird, auf 85%—90% erhöht.

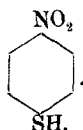
Ich stellte nun Versuche darüber an, wie die Einwirkung des Natriumdisulfids auf p-Chlornitrobenzol verläuft, wenn man statt Alkohol eine Mischung von Wasser und Alkohol als Lösungsmittel verwendet. Die Mengenverhältnisse waren dieselben wie schon oben angegeben, nur hatte ich statt 150 Ccm. Alkohol 100 Ccm. Alkohol und 50 Ccm. Wasser angewendet. Nach zweistündigem Kochen filtrirte ich die ausgeschiedenen Krystalle ab, behandelte sie mit Wasser und Alkohol und krystallisirte aus Eisessig um. Dieselben zeigen einen Schmelz-

<sup>1)</sup> Willgerodt, B. 18, 333.

punkt, der bei  $140^{\circ}$ — $145^{\circ}$  liegt. Ferner tritt in alkoholischer Lösung mit Natronlauge keine Rothfärbung, sondern eine Gelbfärbung auf. Ich halte diesen Körper für eine Mischung aus Di- und Polysulfiden. Da die Ausbeute verhältnissmässig gering war, so untersuchte ich das Filtrat, das diesmal eine tief braunrothe Farbe zeigte. Auf Zusatz von Salzsäure erhielt ich einen gelben Niederschlag, der sich aus Eisessig umkrystallisiren und daraus in graugelben Krystallnadeln vom Schmelzpunkt  $78^{\circ}$  erhalten lässt. In reinem Wasser sind sie mit gelber Farbe löslich, die auf Zusatz von Alkali in Roth umschlägt.

Mit Jod oxydiren sie sich glatt zu p-Dinitrodiphenyldisulfid mit dem richtigen Schmelzpunkt.

Alles dies stimmt auf das p-Nitrophenylmercaptan:<sup>1)</sup>



Nun lässt es sich erklären, warum anfangs kein reines p-Dinitrodiphenyldisulfid erhalten wurde. Durch die Bildung von Mercaptan in der wässrigen alkoholischen Lösung war Schwefel verfügbar geworden, der den Anlass zur Bildung von Polysulfiden gab.

Die Herstellung des o-Dinitrodiphenyldisulfids gestaltet sich ebenso. Es wird direct in gelben Krystallen erhalten, die den richtigen Schmelzpunkt von  $195^{\circ}$  zeigen. Ausbeute  $70\%$ — $75\%$ . Das unveränderte o-Chlornitrobenzol lässt sich nicht gut zurückgewinnen. In Aceton und Eisessig ist das o-Disulfid sehr schwer löslich.

#### Oxydation des p-Dinitrodiphenyldisulfids zu p-Nitrobenzolsulfonsäure.

40 Grm. Dinitrodiphenylsulfid werden in einem langhalsigen Rundkolben mit 100—120 Ccm. rauchender Salpetersäure versetzt; dabei ist es nebensächlich, ob das Disulfid rein ist, oder mit Polysulfiden verunreinigt. Es tritt sofort heftige

<sup>1)</sup> Willgerodt, Ber. 18, 332.

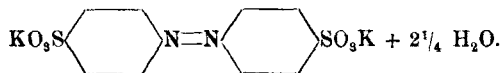
Reaction ein. Hat dieselbe etwas nachgelassen, so erhitzt man ungefähr 1 Stunde lang über einer kleinen Flamme mittelst Heiztrichter. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, verdünnt man mit dem 5fachen Volumen Wasser und filtrirt von nicht oxydirtem Disulfid ab, was ungefähr 30%—40% vom angewandten ausmacht.

Das Filtrat wird zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals bis zu einem geringen Volumen eingedampft und dann mit Pottasche neutralisirt. Das p-nitrobenzolsulfonsaure Kalium lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser von beigemengtem, leichter löslichen Kaliumsulfat trennen. Es wird in sehr grossen, schwach gelben, flachen Prismen erhalten, die ein Molekül Krystallwasser enthalten. In Alkohol ist es schwer löslich.<sup>1)</sup>

Das o-Dinitrodiphenyldisulfid wird auf dieselbe Weise in o-nitrobenzolsulfonsaures Kalium übergeführt. Es ist zu bemerken, dass bei dem Verdünnen mit Wasser nach der Oxydation fast kein o-Dinitrodiphenylsulfid ausfällt, also alles der Oxydation anheimfällt. Das Kaliumsalz wird aus einer Mischung von 1 Theil Wasser und 4 Theilen Alkohol umkrystallisirt und in breiten glänzenden Nadeln erhalten, die keinen Krystallwassergehalt zeigen.<sup>2)</sup>

Reduction des p-nitrobenzolsulfonsaurem Kaliums zu p-azobenzoldisulfonsaurem Kalium und p-hydrazobenzoldisulfonsaurem Kalium.

Die Reduction wurde mit Hilfe des elektrischen Stromes, mittelst Nickelnkathode in alkalischer Lösung ausgeführt.<sup>3)</sup> Das p-azobenzoldisulfonsaure Kalium wird dabei in nahezu quantitativer Ausbeute in rothen Krystallen erhalten, die die von C. Laar<sup>4)</sup> angegebenen Eigenschaften zeigen. Es krystallisirt mit  $2\frac{1}{4}$  Molekülen Krystallwasser.



<sup>1)</sup> Limpricht, Ann. Chem. 177, 73.

<sup>2)</sup> Limpricht, Ann. Chem. 177, 46.

<sup>3)</sup> Elbs u. Kopp, Z. f. Elektr. 5, 110; Elbs u. Wohlfahrt, ebenda 8, 790.

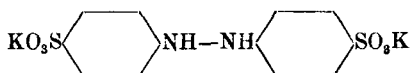
<sup>4)</sup> Ber. 14, 1928.

Das p-hydrazobenzoldisulfonsäure Kalium wird auf dieselbe Weise erhalten in farblosen feinen Nadeln, die sich, besonders in gelöstem Zustande, an der Luft wieder zur Azoverbindung oxydiren.

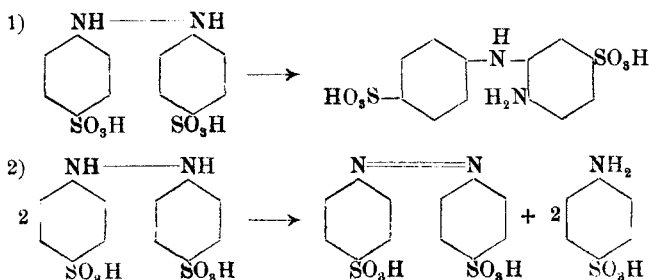
In Wasser sind sie sehr leicht löslich, in Alkohol und Petroläther unlöslich. Die Ausbeute ist sehr gut.

### Behandlung des p-hydrazobenzoldisulfonsäurem Kalium mit conc. Salzsäure.

Aus der Formel des p-hydrazobenzoldisulfonsäurem Kaliums



ist ersichtlich, dass weder eine Benzidin- noch eine Diphenylinumlagerung stattfinden kann, weil die beiden Paraplätzte besetzt sind. Es kann also entweder eine o-Semidinumlagerung (1) eintreten oder eine Spaltung von 2 Mol. Hydrazokörper in p-Azobenzoldisulfonsäure und Sulfanilsäure (2).



20 Grm. p-azobenzoldisulfonsäures Kalium wurden elektrochemisch bis zur Hydrazostufe reducirt, die farblose Lösung in 60 Ccm. heisse concentrirte Salzsäure gehebert und kurze Zeit gekocht. Die Farbe schlug dabei in dunkel rothbraun um.

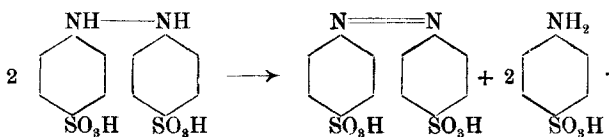
Da die Azobenzoldisulfonsäure ein, auch in heisser, verdünnter Salzsäure, schwer lösliches Baryumsalz bildet, so versetzte ich die heisse salzsaure Lösung mit Chlorbaryum, um event. entstandene Azosäure auszufällen. Es entstand ein dicker Niederschlag, der bräunlich gefärbt war und sich als azobenzoldisulfonsäures Baryum erwies.

<sup>1)</sup> Limpricht, Ber. 14, 1357.

Der Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Ich erhielt 10 Gr. Baryumsalz.

Wenn nun, was nach Obigem anzunehmen war, eine Spaltung der Hydrazobenzoldisulfonsäure eingetreten ist, so muss die äquivalente Menge Sulfanilsäure noch im Filtrat in Lösung sein. Im Filtrat, das eine grünliche Farbe zeigt, wurde nun mittelst Natriumnitritlösung von bekanntem Gehalt die Sulfanilsäure titirt und 7,8 Grm. gefunden. Dies entspricht ungefähr den 10 Grm. azobenzoldisulfonsaurem Baryum.

Die Spaltung ist also zu 95% erfolgt nach dem Schema



#### Reduction von o-nitrobenzolsulfonsaurem Kalium.

Bei der elektrochemischen Reduction des o-nitrobenzolsulfonsauren Kaliums liess sich weder ein Azo- noch ein Hydrazokörper fassen. Reducirt man bis zur Hydrazostufe und säuert mit Salzsäure an, so färbt sich die farblose Lösung nach einigen Minuten fast schwarz und nach kurzer Zeit ist die ganze Flüssigkeit zu einer dunkelgrünen voluminösen Masse erstarrt. In wenig Wasser ist dieses Produkt mit tief grüner Farbe löslich, die aber beim Verdünnen mit Wasser in Blau umschlägt. Durch concentrirte Salzsäure oder Kochsalz wird der Körper wieder ausgesalzen. Da diese grüne Substanz auf einfache Weise nicht analysenrein erhalten werden konnte, so wurde von einer Untersuchung über ihre Struktur abgesehen. Ich halte sie für einen Thiazinfarbstoff.

Durch Reduction des Ammoniumsalzes der o-Nitrobenzolsulfonsäure in alkalischer Lösung gelangte man mit einer Ausbeute von 85% zur o-Aminobenzolsulfonsäure.

Einfacher gelingt die Darstellung der Orthanilsäure durch Kochen irgend eines Alkalisalzes der o-Nitrobenzolsulfonsäure mit Zinkstaub und Wasser.

Nach dem Filtriren und Ansäuern krystallisirt die Orthanilsäure in fast farblosen glänzenden Blättchen aus.

Ein Versuch, durch Oxydation der Orthanilsäure mit Kaliumpermanganat zum Azokörper zu gelangen, wie dies für die Sulfanilsäure<sup>1)</sup> angegeben ist, misslang. In dem Reaktionsprodukt konnte nur unveränderte Orthanilsäure nachgewiesen werden.

Diazotirt man die Orthanilsäure und kuppelt mit Kaliumsalz, so erhält man einen in kaltem Wasser nicht ganz leicht löslichen gelbrothen Farbstoff, was einigermaassen auffällt, da doch drei Sulfongruppen im Molekül vorhanden sind.

Aus Vorliegendem ist ersichtlich, dass durch die Arbeiten von J. J. Blanksma ein Weg gegeben ist, sich die p- und o-Nitrobenzolsulfonsäuren verhältnissmässig leicht darzustellen, was vorher sehr schwierig war. Ferner liegt in der p-Hydrazodisulfonsäure ein typisches Beispiel vor für die Umsetzung von 2 Mol. Hydrazokörper in saurer Lösung in Azokörper und 2 Mol. Amin.

Giessen, im Juli 1902, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 20, 264.

---