

in verdünnter schwefelsaurer Lösung gleicht, dürfte wohl darauf hinweisen, dass die Tropinsäure entgegen der Annahme Ladenburg's keine Doppelbindung enthält; die ungesättigten Verbindungen Tropidin und Anhydroecgonin entfärben hingegen in verdünnter schwefelsaurer Lösung momentan bedeutende Mengen Permanganat.

Ueberhaupt vermag die Kaliumpermanganatreaction, welche von Baeyer <sup>1)</sup> zur Unterscheidung gesättigter und ungesättigter Kohlenstoffverbindungen empfohlen und mit ausgezeichnetem Erfolg zunächst bei den Untersuchungen über hydroaromatische Carbonsäuren angewandt hat, gute Dienste auch bei stickstoffhaltigen Verbindungen zu leisten, welche in verdünnter schwefelsaurer Lösung zu prüfen sind <sup>2)</sup>.

#### 457. A. Stavenhagen und E. Engels: Ueber Molybdänbronzen.

(Eingegangen am 13. August.)

Durch elektrolytische Zersetzung von saurem molybdänsaurem Natrium ist es uns gelungen, entsprechend der Wolframbronze, eine Natriummolybdänbronze darzustellen.

Als saures Natriummolybdat diente die durch Zusammenschmelzen von 10 g  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  und 3.2 g  $\text{MoO}_3$  erhaltene Verbindung, welche eine dem sauren Natriumwolframat  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  analoge Zusammensetzung  $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} = 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3$  zeigte.

Das saure Natriummolybdat wurde mit dem Gebläse in einem Platintiegel geschmolzen und der Einwirkung des elektrischen Stromes in feurig-flüssigem Zustande unterworfen. Als Stromquelle dienten drei hinter einander geschaltete Accumulatoren; die am Platintiegel gemessene Stromstärke betrug 8.5 Ampère bei 4.9 Volt, mithin  $w = 0.6$  Ohm.

Die Bronze scheidet sich schnell in hübschen Krystallen, die mit siedendem Wasser und verdünnter Salzsäure gereinigt wurden, an der Kathode ab. Unter Wasser erscheint die Bronze als indigblaue metallglänzende Nadeln, die beim Trocknen etwas vom Metallglanz einbüßten und eine dunkelblaue Farbe annahmen. Die mikroskopische Unter-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 245, 146.

<sup>2)</sup> Auch z. B. Piperidin, Nicotin, Hexahydrionicotin, Octohydrionicotin,  $\alpha$ - $\alpha$ -Dipyridyl,  $\alpha$ - $\beta$ -Dipyridyl,  $\alpha$ - $\alpha$ -Dipiperidyl,  $\alpha$ - $\beta$ -Dipiperidyl (reine Proben der letzteren sechs Präparate verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Fritz Blau) u. a. sind unter diesen Bedingungen im Sinne der v. Baeyer'schen Reaction permanganatbeständig.

suchung zeigte, dass die Krystalle aus quadratischen Säulen bestanden. In Salpetersäure und Königswasser, sowie in Alkalien ist die Bronze löslich, unlöslich dagegen in Salz- und Schwefelsäure.

Die Analyse ergab 6.0 pCt. Na und 62.7 pCt. Mo, welche Zusammensetzung bei Zurechnung von 2.08 pCt. O zu der Formel  $\text{Na}_2\text{Mo}_5\text{O}_{15}$  führen würde.

Die Versuche zur Darstellung weiterer Molybdänbronzen werden fortgesetzt.

#### 458. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf *p*-Nitrotoluolsulfosäure.

(Eingeg. am 14. August.)

Vor zwei Jahren (diese Berichte 26, 2291) theilten wir mit, dass bei der Einwirkung von Natronlauge auf *p*-Nitrotoluol verschiedene Producte entstehen, von welchen wir drei, nämlich *p*-Dinitrodibenzyl, *p*-Dinitrostilben und das sog. *p*-Dinitrosostilben krystallisirt erhielten. Die Constitution des Letzteren liessen wir noch unentschieden. Gleichzeitig erwähnten wir, dass bei der Einwirkung von Natronlauge von bestimmter Concentration aus *p*-Nitrotoluolsulfosäure eine dem *p*-Nitrosostilben analoge Substanz, also *p* Nitrosostilbendisulfosäure, entstehe. Wir führten diesen gelben Farbstoff durch Oxydation mit chromsaurem Kali in Dinitrostilbendisulfosäure, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in *p*-Diamidostilbendisulfosäure über.

Gegen den letzten Theil unserer Abhandlung richtet nun Hr. F. Bender (diese Berichte 28, 422) einige Bemerkungen, welche wir nicht unerwidert lassen können.

Zunächst wird uns vorgeworfen, dass wir behauptet hätten, es entstehe aus *p*-Nitrotoluolsulfosäure unter den gegebenen Bedingungen nur eine Substanz, obschon in unserer von B. citirten Abhandlung davon kein Wort steht und unsere Ausführung sich nur auf das schwer lösliche Product der Reaction bezieht<sup>1)</sup>. Hr. B. hat nämlich in der Mutterlauge unserer Substanz noch die nicht färbende Dinitrodibenzyl-disulfosäure aufgefunden. Wahrscheinlich wird man hierbei nach einigem Suchen auch die Dinitrostilbendisulfosäure auffinden, da die Reductionsprocesse der *p*-Nitrotoluolsulfosäure unter analogen Bedingungen von uns angestellt sind, wie die des *p*-Nitrotoluols. Das wichtigste Resultat unserer Untersuchung war eben die Feststellung des färbenden Principis bei dieser Reduction. Wir haben dasselbe als *p*-Nitrosostilbendisulfosäure erkannt.

<sup>1)</sup> Die Bemerkungen F. Bender's richten sich hier offenbar gegen eine Patentanmeldung von Kalle & Co., welche allerdings zu diesem Missverständniss Veranlassung geben kann (vgl. diese Berichte 27, Ref. 402).