

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 bezieht¹⁾. 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.

¹⁾ 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).

Hr. B. ist dagegen der Meinung, diese Substanz sei *p*-Azoxystilbendisulfosäure. Diese Behauptung wird zwar nicht durch Analysen gestützt, sondern soll sich ergeben aus der von uns empfohlenen Titration mit Eisenoxydul. Es wird eine genaue Beschreibung der Resultate der Titration in einer Tabelle wiedergegeben, wonach 4.26 g Substanz durch $4\frac{1}{3}$ Atome Wasserstoff vollkommen reducirt seien (während nach unserer Anschauung 4.42 g Substanz 6 Atome Wasserstoff erfordern).

Da wir die Titration der Nitrosostilbendisulfosäure sowohl selbst ausgeführt hatten als auch von Anderen hatten controlliren lassen, ehe wir unsere Abhandlung dem Druck übergaben, musste uns die Bender'sche Behauptung sehr auffällig erscheinen. Nachdem B. sein Material genau wie wir durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt hat, müssen wir die Ursache der Differenzen darin suchen, dass er den Körper wahrscheinlich nicht bis zur Gewichtsconstanz getrocknet hat. Das aus verdünntem Alkohol krystallisirte Product enthält nämlich, selbst wenn man es im Exsiccator über Schwefelsäure 2—3 Tage stehen lässt, noch 8—13 pCt. Krystallwasser. Wir haben unser Material stets im Toluolbade sorgfältig bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und beim Abwägen die für hygroskopische Substanzen nothwendigen Vorsichtsmassregeln angewandt. Unter Befolgung dieser Umstände wird aber Jeder zu dem Resultat gelangen müssen, dass ein Molekül der Substanz genau 6 Atome Wasserstoff zur Umwandlung in das farblose Hydrazoderivat gebraucht, dass die Titration also nicht für eine Azoxysäure stimmt, sondern dass der Körper ein O-Atom mehr enthält, wie wir es früher behauptet hatten.

Zum Beweise führen wir die Titrations an, welche, um die Resultate vergleichbar zu machen, genau nach der von Bender (diese Berichte 28, 424) angegebenen Methode angestellt wurden. Die Versuche hat auf unsere Veranlassung Hr. Dr. R. Albert ausgeführt. Das Resultat war folgendes:

2.21 g angewandte Substanz wurden in 250 g H₂O und 10 ccm NaOH von 30 pCt. gelöst. Die Eisenvitriollösung enthielt in 150 g genau 14 g FeSO₄ + 7aq, so dass 15 ccm der Lösung 1 Aeq. H entsprachen.

Ursprüngliche Substanz	Farbe der Lösung	Lösung in conc. Schwefelsäure	Eisenniederschlag
—	rothgelb	kirschroth	—
+ 1 H	röther	violet	braun
+ 2 H	etwas dunkler	blauviolet	»
+ 3 H	dunkelroth	blau	»
+ 4 H	wenig heller	grünlich blau	»
+ 5 H	noch etwas heller	hellblau	dunkelbraun
+ 6 H	fast farblos	schwach violet	»
+ 6 $\frac{1}{3}$ H	farblos	—	—

4.42 g Substanz wurden mit Eisenvitriollösung titirt, welche in 300 ccm genau 28 g Vitriol enthielt, so dass 30 ccm 1 Aeq. H entsprechen.

Ursprüngliche Substanz	Farbe der Lösung	Farbe in conc. Schwefelsäure	Eisenniederschlag
+ 120 ccm = 4 H 10 Min. gekocht	hellroth	blau	braun
+ 130 ccm	gleich	»	»
+ 140 »	heller	violetblau	»
+ 150 » = 5 H	etwas heller	violet	dunkelbraun
+ 170 » = 5 $\frac{2}{3}$ H	fast farblos	röthlich violet	»
+ 180 » = 6 H	farblos	schwach röthlich	»

Wir bleiben demnach dabei, dass unsere Substanz genau 6 Wasserstoffatome zur Ueberführung in das farblose Hydrazoderivat bedarf, dass sie also keine Azoxystilbendisulfosäure ist.

Noch ein anderer Punkt muss die Auffassung Bender's als sehr zweifelhaft erscheinen lassen. Es ist dies die Oxydation der *p*-Nitrosostilbendisulfosäure mit Chromsäure. Wie wir fanden, bildet sich dabei glatt *p*-Dinitrostilbendisulfosäure, was Bender bestätigt. Wenn man nun auch weiss, dass Anilin sich zu Nitrobenzol oxydiren lässt, so ist doch eine Umwandlung von Azoxybenzol in 2 Mol. Nitrobenzol noch nicht gelungen. Wir haben uns selbst davon überzeugt, dass man Azoxybenzol sowohl mit Eisessig und Chromsäure ¹⁾ als mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure stundenlang kochen kann, ohne dass es möglich wäre, auch nur eine Spur Nitrobenzol nachzuweisen. Nach Bender müsste aber die Azoxygruppe der Stilbensulfosäure glatt in 2 Nitrogruppen übergehen.

459. Otto Fischer und Eduard Hepp:

Ueber die Beziehungen der Induline zu den Safraninen.

(Eingegangen am 14. August.)

Erfreulicher Weise werden unsere Bemühungen, die Constitution der Safranine und Induline aufzuklären, in neuerer Zeit ²⁾ durch Arbeiten von Fachgenossen unterstützt und möchten wir deshalb heute auch unseren jetzigen Standpunkt in der Frage klarlegen.

Nachgewiesen ist, dass die Mauveine, Indazine, Rosinduline, Naphtylroth und -blau sowie die Magdalarothfarbstoffe alle derselben

¹⁾ Azoxybenzol wird hierbei in einen festen, mit Wasserdampf flüchtigen Körper übergeführt, der noch näher untersucht wird.

²⁾ G. F. Jaubert, diese Berichte 28, 270; 508 und 528; 1578; R. Nietzki, diese Berichte 28, 1354; F. Kehrman, Chem.-Ztg. 19, 1229; diese Berichte 28, 1809.