

der gepulverten Substanz mit einer ungenügenden Menge Wasser wurde die Löslichkeit 1:105 und bei einem anderen, besonders reinen Präparat 1:114 gefunden.

Aus heissem Wasser scheidet sich die Säure beim Erkalten sofort in glänzenden Krystallen ab, welche unter dem Mikroskop meist als lange, flache, beiderseits zugespitzte und häufig sternförmig verwachsene Prismen erscheinen, zuweilen auch wie Tafeln aussehen. Von warmem wässrigem Ammoniak wird die Säure leicht aufgenommen und bei genügender Concentration fällt beim Erkalten das Ammoniaksalz in äusserst feinen, biegsamen Nadelchen. Bei längerem Kochen der wässrigen Lösung wird das Salz zerlegt. Das Baryumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in zweigartigen Formen. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat eine farblose gallertige Fällung. Dieselbe schwärzt sich beim Kochen recht stark, wenn man einen Ueberschuss von Silbersalz angewandt hat.

#### 543. Arthur G. Green und André R. Wahl: Ueber die Oxydation von Paranitrotoluolsulfosäure.

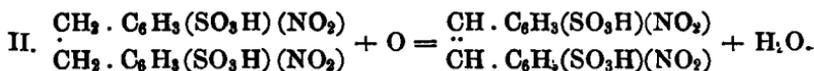
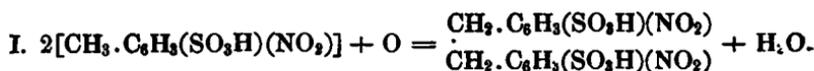
(Eingegangen am 20. December.)

In einer Abhandlung von C. Ris und C. Simon über *p*-Dinitrodibenzylsulfosäure (diese Berichte 30, 2618) haben diese Autoren gezeigt, dass diese Verbindung aus *p*-Nitrotoluolsulfosäure durch Oxydation in alkalischer Lösung erhalten wird.

Da wir seit Jahresanfang<sup>1)</sup> mit dem Studium derselben Reaction beschäftigt sind, halten wir es für nöthig, einen kurzen Bericht unserer Arbeiten zu veröffentlichen, und werden später an anderer Stelle eine eingehendere Beschreibung folgen lassen.

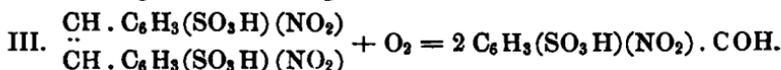
Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher *p*-Nitrotoluolsulfosäure in Dibenzyl- und Stilben-Derivate übergeführt wird durch intramolekulare Oxydation der Methylgruppe auf Kosten des Sauerstoffes der Nitrogruppe, liess es möglich erscheinen, ähnliche Condensationen durch Anwendung äusserer Oxydationsmittel in alkalischer Lösung vorzunehmen. Diese Annahme wurde durch Versuche bestätigt und es zeigte sich, dass man, je nach dem Grade der Oxydation und den Reactionsbedingungen, entweder Dinitrodibenzylsulfosäure oder Dinitrostilbendisulfosäure erhalten kann:

<sup>1)</sup> Engl. Pat. Nr. 5351 vom 27. Februar 1897.



Das beste Oxydationsmittel für diese Reactionen ist unterchlorigsaures Natron, man kann jedoch auch Natriumsuperoxyd, Ammoniumpersulfat, Bleisuperoxyd etc. anwenden oder die Oxydation in alkalischer Lösung in der Anodenzelle elektrolytisch vornehmen.

Ausserdem fanden wir später<sup>1)</sup>, dass bei weiterer Oxydation von Dinitrostilbendisulfosäure in alkalischer oder neutraler Lösung (am besten mit Kaliumpermanganat) eine glatte Spaltung dieser Verbindung in zwei Moleküle *p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-sulfosäure stattfindet und zwar nach folgender Gleichung:



Von diesen drei Reactionen haben Ris und Simon nur die erste beobachtet, aber ihre Beschreibung der Dinitrodibenzylidisulfosäure zeigt klar, dass das von ihnen erhaltene Product nicht rein war, sondern eine geringe Menge Dinitrostilbendisulfosäure enthält. Beim Behandeln mit kalter Natronlauge und einem Reductionsmittel, wie Phenylhydrazin, giebt es nach ihrer Beschreibung eine rothe Färbung, eine Reaction, die, wie wir später zeigen werden, der Dinitrostilbendisulfosäure eigenthümlich ist, während reine Dinitrodibenzylidisulfosäure diese Reaction nicht giebt.

Diese Vermuthung konnten wir bestätigen, indem wir genau nach den Angaben von Ris und Simon bei der Darstellung der Dinitrodibenzylidisulfosäure verfahren, wobei in der That eine beträchtliche Menge Dinitrostilbendisulfosäure, zusammen mit Dinitrodibenzylidisulfosäure, gebildet wird.

Nach unseren Versuchen sind die besten Bedingungen für die Bildung der Dinitrodibenzylidisulfosäure eine nicht zu hohe Temperatur und ein grosser Ueberschuss von Natronlauge, worin die einmal gebildete Dinitrodibenzylidisulfosäure fast unlöslich ist und dadurch vor weiterer Oxydation geschützt bleibt. Die besten Bedingungen für die zweite Reaction sind weniger Natronlauge, eine höhere Temperatur und ein Ueberschuss von unterchlorigsaurem Natron über die theoretisch nöthige Menge.

#### *pp*-Dinitrodibenzyl-*oo*-disulfosäure.

100 g *p*-nitrotoluolsulfosaures Natrium werden in 1 L warmem Wasser gelöst; 500 cc Natronlauge (30 pCt. NaOH) zugefügt und wäh-

<sup>1)</sup> Engl. Pat. Nr. 21825 vom 23. September 1897.

rend die Temperatur auf 40—50° gehalten und lebhaft gerührt wird, lässt man 220 ccm einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (7 pCt. actives Chlor) langsam zufließen, wobei die Bildung einer Färbung durch geeignete Regulirung des Zuflusses absolut zu vermeiden ist.

Nachdem alles unterchlorigsaure Natrium hinzugefügt ist, wird das Rühren fortgesetzt und das Gemisch von Zeit zu Zeit mit Jodstärkepapier geprüft. Wenn nur noch eine ganz schwache Jodreaction bemerkbar ist, also vor dem vollständigen Verschwinden derselben, wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit 2 L kaltem Wasser verdünnt, das schwerlösliche Natriumsalz abfiltrirt und mit Salzlösung gewaschen.

Durch Auflösen in Wasser und Einfließenlassen einer Permanganatlösung in die kalte Lösung, so lange Entfärbung stattfindet, wird es von einer geringen Menge Dinitrostilbendisulfosäure befreit. Nach dem Abfiltriren des gebildeten Braunsteins wird das Filtrat mit Salz versetzt, das ausfallende Natriumsalz abfiltrirt, in kochendem Wasser gelöst und die Lösung mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen krystallisirt die freie Sulfosäure in schönen farblosen Tafeln aus. Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:



Die freie Dinitrodibenzylidisulfosäure ist ziemlich löslich in Wasser und krystallisirt in glimmerähnlichen Plättchen. Die Natrium- und Ammonium-Salze sind ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Das erstere krystallisirt in lanzettförmigen farblosen Krystallen, löslich in 60 Theilen Wasser von 18°. Die Anilin- und Phenylhydrazin-Salze sind sehr schwerlösliche krystallinische Niederschläge, welche beim Zusatz von Lösungen der Acetate dieser Basen zur Lösung des Natriumsalzes oder der freien Säure ausfallen.

In kalter Natronlauge gelöst, giebt die Säure keine Färbung mit reducirenden Mitteln, wie Phenylhydrazin oder Zinkstaub. Beim Kochen mit Natronlauge wird sie ohne Bildung eines rothen Zwischenproductes in gelbe Farbstoffe übergeführt. Durch weitere Oxydation mit unterchlorigsaurem Natron in alkalischer Lösung wird sie in Dinitrostilbendisulfosäure verwandelt. Im Gegensatz zu Letzterer wird sie durch Permanganatlösung in neutraler oder schwach alkalischer, wässriger Lösung nicht angegriffen.

Von Ris und Simon ist die Vermuthung ausgesprochen worden, dass die nach diesem Verfahren erhaltene Dinitrodibenzylidisulfosäure nicht vollständig mit der von Bender<sup>1)</sup> als gelbe Substanz beschriebenen identisch sei, da sie ein farbloses Product bildet. Diese Annahme trifft jedoch nicht zu, denn bei der Reinigung des Bender-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 422.

schen Productes durch Kochen der angesäuerten Lösung mit Blutkohle ist es uns gelungen, ein vollkommen farbloses, krystallinisches Product zu erhalten, welches vollkommen identisch mit dem durch Oxydation erhaltenen ist. Die beiden Producte unterscheiden sich also nur durch einen verschiedenen Grad von Reinheit, das Bender'sche Product ist durch eine kleine Menge eines gelben Farbstoffes verunreinigt.

*pp*-Dinitrostilben-*oo*-disulfosäure.

100 g *p*-nitrotoluolsulfosaures Natrium werden in 2 L warmem Wasser gelöst, 200 ccm Natronlauge (30 pCt. NaOH) und 500 ccm einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron (7 pCt. actives Chlor) hinzugefügt und die Mischung auf 50° so lange erwärmt, bis das unterchlorigsaure Natrium fast ganz verschwunden ist. Beim Abkühlen krystallisirt das Natriumsalz der Dinitrostilbendisulfosäure aus. Wenn das so erhaltene Product noch Dinitrodibenzylidisulfosäure enthalten sollte, wird es noch einmal der Oxydation mit einer weiteren Menge unterchlorigsaurem Natrium und Natronlauge unterworfen.

Um die freie Säure zu erhalten, löst man das Natriumsalz in heissem Wasser und setzt einen Ueberschuss von Salzsäure hinzu. Beim Abkühlen krystallisirt dann die freie Dinitrostilbendisulfosäure in farblosen oder schwach gelb gefärbten Nadeln aus.

Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

$C_{14}H_{10}N_2S_2O_{10}$ . Ber. N 6.51, S 14.8.

Gef. » 6.8, » 14.6.

Die Säure krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser leicht löslichen Nadeln. Die Alkalisalze sind leicht in heissem, ziemlich in kaltem Wasser löslich, dagegen kaum in Wasser, welches Natronlauge oder Salz enthält. Das Natriumsalz krystallisirt in farblosen viereckigen Blättchen, löslich in 25.5 Theilen Wasser von 18°. Die Anilin- und Phenylhydrazin-Salze sind, wie die der Dinitrodibenzylidisulfosäure, farblose, sehr schwer lösliche, krystallinische Niederschläge. Reine Dinitrostilbendisulfosäure wird nur sehr langsam beim Erhitzen mit Natronlauge verändert, in Gegenwart von Reductionsmitteln werden jedoch sofort gelbe und orange Farbstoffe gebildet. Bei Behandeln mit Natronlauge und einem Reductionsmittel, wie z. B. Zink oder Phenylhydrazin in der Kälte, geht der Bildung der Farbstoffe die einer brillanten safraninrothen Färbung voraus. Das Studium dieser Reaction hat die Identität dieses unbeständigen safraninrothen Productes mit jenem rothen Zwischenproduct, welches bei vorsichtiger Einwirkung von Natronlauge auf *p*-Nitrotoluolsulfosäure entsteht, sehr wahrscheinlich gemacht. Beide rothe Substanzen bilden reinblaue Bleisalze.

Durch Reduction der Dinitrostilbendisulfosäure in saurer Lösung erhält man die bekannte Diamidostilbendisulfosäure.

Die sogenannte »Dinitrostilbendisulfosäure« von Fischer und Hepp (Ber. 26, 2234), erhalten durch Oxydation ihrer »Dinitrostilbendisulfosäure«, scheint eine andere Constitution zu haben. Die Thatsache, dass diese Verbindung ein gelber Farbstoff ist, macht die ihr zugeschriebene Constitution mindestens sehr zweifelhaft.

*p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-sulfosäure.

20 g dinitrostilbendisulfosaures Natrium werden in 500 ccm kaltem Wasser gelöst und in diese auf ungefähr 10° abgekühlte Lösung lässt man langsam eine Lösung von 8.75 g Kaliumpermanganat in 175 ccm kaltem Wasser einfließen. Nach vollendeter Oxydation wird aufgewärmt, um die Abscheidung des gebildeten Braunsteins zu erleichtern, letzterer abfiltrirt und das Filtrat nach dem Neutralisiren mit Salzsäure so lange eingedampft, bis beim Abkühlen die Sulfosäure des Nitrobenzaldehyds auskrystallisirt. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Die Alkalisalze bilden kleine farblose Krystalle, leicht löslich in Wasser. In wässriger Lösung verbindet sich die Säure mit essigsauerm Anilin unter Bildung eines gelben Niederschlages des Anilids, und mit essigsauerm Phenylhydrazin bildet sie einen orangerotheren Niederschlag des Hydrazons.

Manchester, Laboratorium der Clayton Aniline Co. Ltd.

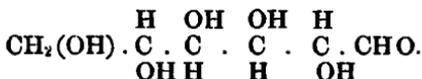
544. A. Wohl und E. List: Abbau der Galactose.

(Eingegangen am 22. December.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Die Configuration der Schleimsäure ist von E. Fischer und R. S. Morell<sup>1)</sup> aus den Beziehungen der Schleimsäure und Taloschleimsäure zu den Rhamnohexonsäuren abgeleitet worden.

Durch weitere Erwägungen, auf das gleiche thatsächliche Material gestützt, gelangte E. Fischer auch zu der sterischen Formel der *d*-Galactose



Die lange Reihe von Schlüssen, die hierzu nöthig war, ist durchaus bündig, aber nichtsdestoweniger erscheint es wünschenswerth, das wichtige Ergebniss an neuen experimentellen Thatsachen zu prüfen, wie ja auch die sterischen Formeln für die Zucker der Mannitreihe durch zwei von einander unabhängige Schlussreihen controllirt und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 382.