

.1956 g Sbst.: 0.6146 g CO₂, 0.11 g H₂O.

0.2680 g Sbst.: 9.6 ccm N (15°, 708 mm).

C₂₅H₂₁N O. Ber. C 85.47, H 5.98, N 3.98.

Gef. » 85.60, » 6.24, » 3.89.

Hrn. Professor v. Kostanecki sind wir für die freundliche Unterstützung bei Ausführung dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet.

Bern, Universitätslaboratorium.

66. C. Ris und C. Simon: Ueber *p*-Dinitrodibenzylsulfosäure.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. Februar.)

In Bezug auf die kürzlich erschienene Mittheilung von Arthur G. Green und André R. Wahl¹⁾ über die Oxydation von *p*-Nitrotoluolsulfosäure möchten wir zur Orientirung bemerken, dass das englische Patent²⁾ dieser Autoren erst nach unserer ersten Mittheilung³⁾, nämlich im December 1897, publicirt worden ist.

Im Folgenden haben wir einige Ergänzungen und Berichtigungen über den Gegenstand nachzutragen. Was zunächst die freie Dinitrodibenzylsulfosäure anbetrifft, so lässt sich dieselbe nicht durch Behandlung des Natriumsalzes mit Salzsäure erhalten. Heisse starke Salzsäure verwandelt das neutrale Salz nur in das saure; mit letzterem scheinen Green und Wahl die Stickstoff- und Schwefel-Bestimmung ausgeführt zu haben in der Meinung, die freie Säure liege vor.

C₁₄H₁₁N₂O₁₀Na. Ber. Na 5.06. Gef. Na 4.62.

Die freie Dinitrodibenzylsulfosäure ist leicht zu gewinnen durch Zersetzung des Baryumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Eindampfen der filtrirten Lösung. Sie bildet eine blättrig krystallinische Substanz, die in Wasser sehr leicht löslich, dagegen nicht zerfliesslich ist.

Wir können die Beobachtung von Green und Wahl bestätigen, dass das reine *p*-dinitrodibenzylsulfosaure Natrium die Rothfärbung mit Alkalilauge und Phenylhydrazin nicht zeigt; unser mehrfach umkrystallisirtes Analysenmaterial zeigte die Reaction in der That nicht mehr. Zu bemerken wäre noch, dass die Färbung, wenn die Reaction

¹⁾ Diese Berichte **30**, 3097.

²⁾ No. 5351 vom 27. Febr. 1897.

³⁾ Diese Berichte **30**, 2618.

in starker Lauge vorgenommen wird, eine intensiv blaue ist, die beim Verdünnen in Roth übergeht¹⁾.

Die Wahrnehmung, dass das dinitrodibenzylsulfosaure Natrium aus salzsaurer Lösung nur als saures Salz zu erhalten ist, legte auch die Vermuthung nahe, dass dasselbe bei der von Green und Wahl als Dinitrostilbendisulfosäure bezeichneten Verbindung der Fall sei, und die weiter unten anzuführende Analyse bestätigte dies. So haben Green und Wahl auch hier statt der freien Säure das saure Natrium-salz in Händen gehabt. Eine gleichzeitig ausgeführte Verbrennung des neutralen Natriumsalzes des Körpers gab uns ein Resultat, das sich mit der angeführten Constitution nicht vereinen lässt, sondern dafür spricht, dass der Körper ein Sauerstoffatom weniger enthält.

Natriumbestimmung im sauren Salz:

$C_{14}H_9N_2O_{10}S_2Na$. Ber. Na 5.27.

$C_{14}H_9N_2O_9S_2Na$. » » 5.04. Gef. 5.16.

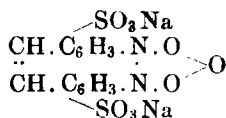
Analyse des neutralen Natriumsalzes:

$C_{14}H_8N_2O_{10}S_2Na_2$. Ber. C 35.44, H 1.69, Na 9.70.

$C_{14}H_8N_2O_9S_2Na_2$. » » 36.68, » 1.74, » 10.04.

Gef. » 36.70, 36.83, » 1.76, 1.78, » 9.67.

Auf Grund des in diesem Falle hauptsächlich maassgebenden Kohlenstoffgehaltes besitzt der Körper die empirische Zusammensetzung einer Nitrosnitroverbindung; ob aber die Constitution wirklich eine derartige ist, oder ob eine andere Anordnung der Stickstoffgruppe, z. B. im Sinne der folgenden Formel



anzunehmen ist, müssen wir dahingestellt sein lassen.

Thatsächlich entsteht durch Einwirkung von Lauge auf Dinitrodibenzylsulfosäure bei 50° unter anderen Producten ein Körper, der in intensiver Weise die charakteristische Rothfärbung mit Lauge und Reductionsmitteln (z. B. Phenylhydrazin) zeigt; doch gelang es nicht, aus dem Reactionsgemenge eine analysenreine Substanz zu gewinnen.

Basel, Laboratorium der Fabrik von J. R. Geigy & Co.

¹⁾ Diese Blaufärbung ist identisch mit der loc. cit. S. 2620 bereits angeführten Reaction.