

180. Arthur G. Green und André R. Wahl: Ueber die
Oxydation der Paranitrotoluolsulfosäure.

(Eingegangen am 22. April.)

In einer zweiten Mittheilung über *p*-Dinitrodibenzylsulfosäure¹⁾ haben C. Ris und C. Simon einige von uns in unserer ersten Mittheilung²⁾ veröffentlichte Resultate über obigen Gegenstand in Frage gezogen.

Wir sehen uns daher veranlasst, eingehender auf dieses Thema einzugehen, als uns in der vorigen Mittheilung gestattet war.

Ris und Simon sind der Ansicht, dass die von uns als Dinitrodibenzylsulfosäure und Dinitrostilbendisulfosäure beschriebenen Verbindungen nicht die freien Säuren, sondern die sauren Natriumsalze seien und sagen, dass sie es unmöglich fanden, die freien Säuren durch Zersetzung der neutralen Natriumsalze mit wässriger Salzsäure zu erhalten.

Abgesehen davon, dass wir uns natürlich überzeugten, dass unsere Producte bei der Verbrennung auf dem Platinblech keine Asche hinterlassen, zeigen die schon veröffentlichten Analysen deutlich, dass die Producte, die wir in Händen hatten, die freien Säuren und nicht die sauren Natriumsalze waren.

Dinitrodibenzylsulfosäure.

$C_{14}H_{12}N_2S_2O_{10}$.	Ber. N 6.48, S 14.81.
$C_{14}H_{11}N_2S_2O_{10}Na$.	» » 6.17, » 14.1.
	Gef. » 6.72, » 14.42.

Dinitrostilbendisulfosäure.

$C_{14}H_{10}N_2S_2O_{10}$.	Ber. N 6.51, S 14.8.
$C_{14}H_9N_2S_2O_{10}Na$.	» » 6.19, » 14.15.
	Gef. » 6.8, » 14.6.

Um der Ursache der Verschiedenheit unserer Resultate von denen von Simon und Ris auf den Grund zu gehen, haben wir eine weitere Reihe von Experimenten über diesen Gegenstand gemacht, welche zu folgenden Schlüssen führen.

Die Bildung der freien Säuren oder der sauren Natriumsalze bei der Behandlung der neutralen Natriumsalze mit wässriger Salzsäure ist nur eine Frage der Bedingungen, unter welchen man arbeitet und hängt von der Verdünnung und der Schnelligkeit, mit welcher man abkühlt, ab. Aus ziemlich concentrirten Lösungen scheiden sich gewöhnlich die sauren Natriumsalze, aus verdünnten die freien Säuren ab. Aus Lösungen mittlerer Concentration scheiden sich beim lang-

¹⁾ Diese Berichte 31, 354.

²⁾ Diese Berichte 30, 3097.

samen Abkühlen die sauren Natriumsalze ab, kühlt man dagegen schnell, so erhält man die freien Säuren.

Zum Beispiel wurden 10 g des Dinatriumsalzes der Dinitrostilbendisulfosäure in 200 ccm kochendem Wasser gelöst und 400 ccm Salzsäure (27 pCt. HCl) hinzugefügt. Die Mischung wurde dann in zwei Theile getheilt, die eine Hälfte wurde langsam abkühlen gelassen, die andere schnell durch Eintauchen des Becherglases in kaltes Wasser gekühlt und die ausgeschiedenen Krystalle sofort abfiltrirt. Aus der langsam abgekühlten Hälfte schieden sich gelbliche Nadeln aus, aus der schnell gekühlten weisse glimmerähnliche Blättchen. Die Blättchen sind viel löslicher, als die Nadeln.

Die Analyse der beiden Producte gab folgende Zahlen:

Für saures Natriumalz.	Ber. Na 5.09.
Langsam abgekühlt (Nadeln).	Gef. » 4.76.
Rasch abgekühlt (Plättchen).	» » 0.16.

Wenn man in diesem Experimente die Plättchen der freien Säure eine Zeit lang mit der Mutterlauge in Berührung lässt, so verwandeln sie sich in Nadeln des sauren Natriumsalzes. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen wird nur die freie Säure erhalten. Dieselben Erscheinungen wurden bei der Dinitrodibenzylsulfosäure beobachtet.

Fussend auf den Verbrennungszahlen des Dinatriumsalzes behaupten Ris und Simon, dass das von uns als Dinitrostilbendisulfosäure bezeichnete Product ein Atom Sauerstoff weniger enthalte, als der Formel einer solchen Verbindung zukommt und dass es in der That eine empirische Formel $C_{14}H_9N_2O_9S_2Na_2$ habe, also eine Nitro-nitrosoverbindung wäre.

Abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit einer solchen Formel, ist die Bildung der Dinitrostilbendisulfosäure durch Oxydation von *p*-Nitrotoluolsulfosäure, wobei ein Atom Sauerstoff für jedes Molekül *p*-Nitrotoluolsulfosäure erforderlich ist, durchaus nicht in Einklang zu bringen. Auch passt die Formel nicht für die weitere Oxydation der Verbindung mit Kaliumpermanganat, welche, wie wir in unserer ersten Mittheilung gezeigt haben, fast quantitativ nach folgender Gleichung sich vollzieht:



Ausserdem stimmen die von uns schon für die freie Säure veröffentlichten Analysen viel besser auf unsere ursprüngliche Formel, als auf die von Ris und Simon:

$C_{14}H_{10}N_2S_2O_{10}$ (G. u. W.).	Ber. N 6.51, S 14.8.
$C_{14}H_{10}N_2S_2O_9$ (R. u. S.).	» » 6.76, » 15.46.
	Gef. » 6.8, » 14.6.

Um endgültig zwischen den beiden Formeln zu entscheiden; haben wir eine quantitative Reductionsmethode angewandt, welche wir, da

sie in ähnlichen Fällen von allgemeinem Nutzen sein dürfte, hier eingehend beschreiben wollen.

Die Methode besteht darin, die Substanz mit einem Ueberschuss von Zinkstaub von bekanntem Gewicht zusammen mit Salmiak zu reduciren und das übrig gebliebene, metallische Zink mit Ferrisulfat und Permanganat nach der von Wahl¹⁾ vorgeschlagenen Zinkstaubbestimmungsmethode zu titriren.

Das Verfahren ist folgendes:

2 g (oder mehr) Salmiak und etwas Wasser werden in eine kleine mit Gummistopfen und Bunsenventil versehene Flasche gegeben, dann setzt man eine abgewogene Menge Zinkstaub, dessen Gehalt vorher nach Wahl's Methode bestimmt wurde, etwa 4 g (86-procentig), und 3—4 g der Nitroverbindung hinzu, schliesst die Flasche und schüttelt kalt etwa eine halbe Stunde, erwärmt dann bis zum Sieden und kocht bis zur vollendeten Reduction.

Die Flüssigkeit gießt man nach dem Absetzen von übrig gebliebenem Zink und Zinkoxyd ab und wäscht letztere durch Decantiren aus. Darauf setzt man 10 g Ferrisulfat und etwas Wasser zum Rückstand; die Mischung erwärmt sich und das übrig gebliebene metallische Zink löst sich unter gleichzeitiger Reduction eines Theils des Ferrisulfats zu Ferrosulfat auf. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure füllt man auf 500 ccm mit Wasser auf und titirt einen Theil mit $\frac{1}{10}$ -normal Kaliumpermanganatlösung. Durch Subtraction des im Rückstand gefundenen Zinks von dem angewandten erhält man die zur Reduction verbrauchte Zinkmenge. Die Methode wurde an dem Natriumsalz der *p*-Nitrotoluolsulfosäure geprüft und gab befriedigende Resultate:

Ber. Zn 81.58. Gef. Zn 81.64.

Auf das Dinatriumsalz der Dinitrostilbendisulfosäure angewandt, urden folgende Zahlen erhalten:

$C_{14}H_8N_2S_2O_{10}Na_2$ (G. u. W.). Ber. Zn 82.27.

$C_{14}H_8N_2S_2O_9Na_2$ (R. u. S.). » » 70.96.

Gef. • 82.28, 81.86.

Die Formel $C_{14}H_{10}N_2S_2O_{10}$ für die Dinitrostilbendisulfosäure ist daher zweifellos die richtige.

Hrn. E. Wray sind wir für seine werthvolle Unterstützung bei obigen Untersuchungen zu bestem Danke verpflichtet.

Manchester, Laboratorium der Clayton Aniline Co. Ltd.

¹⁾ Journ. Soc. of Chemical Industry 1897, 15.