

Die nicht flüchtigen, resp. sehr schwer flüchtigen, pechartig aussehenden Rückstände der ersten Destillation können ähnlich verarbeitet werden wie die oben erwähnten, glasigen Massen: sie enthalten auch manchmal den  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -chinolincarbonsäureester neben dem bei 318° schmelzenden Körper. Alle diese Körper sind jetzt bedeutend leichter und schneller durch fractionirte Krystallisation rein zu bekommen, offenbar dank der Abwesenheit des Anilins, des Aethylbenzoats u. dergl.

Am raschesten gelangte man zum Ziel, wenn das ursprüngliche Reactionsproduct mit viel Aether versetzt und die ausgeschiedene Krystallmasse, welche die Hauptmenge der festen Condensationsproducte enthielt, nach einigen Tagen abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde nach dem Abdestilliren des Aethers im Vacuum fractionirt. Sammelt man dabei auch die oberhalb 200° siedende Fraction, z. B. von 200—280°, bei 30 mm Druck, so entsteht gewöhnlich bald in diesem dickflüssigen, gelben Oele eine reichliche Krystallisation des reinen  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -chinolincarbonsäureesters.

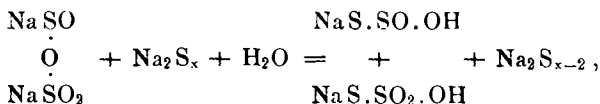
Lwów, im April 1905. Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

### 355. A. Binz: Einwirkung von Natriumpolysulfid auf Natriumhydrosulfid<sup>1)</sup>.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. Mai 1905.)

Natriumhydrosulfid wirkt auf Einfach-Schwefelnatrium nicht ein, reagirt dagegen stürmisch mit Natriumpolysulfid. Letzteres wird entfärbt, zugleich entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff, und Schwefel scheidet sich aus. Zwei Versuche in einer Kohlensäureatmosphäre unter Vorlegung von Jodlösung und mit Polysulfid im Ueberschuss ergaben aus 0.2072 g Hydrosulfidpulver B. A. S. F. 0.0115 g Schwefelwasserstoff und aus 0.9995 g Hydrosulfid 0.0227 g Schwefelwasserstoff. Die Erscheinung lässt sich in analoger Weise deuten, wie Reinking, Dehnel und Labhardt die Einwirkung von Formalddehyd auf Hydrosulfid erklärt haben<sup>2)</sup>:



<sup>1)</sup> II. Mittheilung zur Kenntniss des Hydrosulfids. Die I. Mittheilung s. diese Berichte 37, 3549 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 1074 [1905].

nur sind die entstehenden Körper nicht, wie in jenem Fall beständig, sondern zerfallen unter Abgabe wechselnder Mengen Schwefelwasserstoff.

Ganz bestimmte Reactionen finden dagegen statt, wenn man Natronlauge hinzufügt. Bei den unten angegebenen Mengenverhältnissen erwärmt sich das Gemisch auf 30°; auf Zusatz von Methylalkohol scheiden sich Krystalle aus, die sich bei der Analyse als reines Thiosulfat erweisen, falls man Polysulfid in einigem Ueberschuss angewandt hatte.

Der Vorgang wurde folgendermaassen quantitativ untersucht:

Analyse der Reagentien. Das Polysulfid, welches durch Lösen von 45 g Schwefel und 125 g Schwefelnatrium in 150 ccm ausgekochtem Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre dargestellt und unter Wasserstoff in eine Bürette gefüllt wurde, enthielt 19.48 pCt. Gesamtsulfidschwefel, 13.95 pCt. nicht an Natrium gebundenen Sulfidschwefel, 0.78 pCt. Thiosulfatschwefel und kein Sulfat. Das Hydrosulfit wurde jodometrisch nach Bernthsen<sup>1)</sup> und durch Titration nach Ekker<sup>2)</sup> analysirt und bestand aus 88.60 pCt. Natriumhydrosulfit, 6.12 pCt. Pyrosulfit, 2.20 pCt. Thiosulfat und 2.30 pCt. Sulfat.

Versuch 1. 1.738 g Hydrosulfit wurden unter Benzol mit 19.6 g Natronlauge (enthaltend 17.9 pCt. Aetznatron) und 2.511 g Polysulfid übergossen. Nach 18 Stunden füllte man mit ausgekochtem, unter Wasserstoff erkaltetem Wasser auf 100 ccm auf. 20 ccm wurden mit 20 ccm einer etwa 11-proc. Suspension von reinem Cadmiumcarbonat<sup>3)</sup> von Sulfid befreit, filtrirt und ausgewaschen. Von dem Filtrat, das auf 400 ccm gebracht wurde, brauchten 100 ccm nach dem Ansäuern mit Essigsäure 19.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung; 100 ccm gaben nach der Oxydation mit Königswasser 0.2500 g Baryumsulfat; 100 ccm brauchten nach Zusatz von Chlorbaryum 22.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

Versuch 2. 1.00 g Hydrosulfitpulver wurden unter Benzol und bei Luftabschluss mit 6.055 g Natronlauge (enthaltend 17.5 pCt. Aetznatron) und 4.967 g Polysulfid übergossen und unter gelegentlichem Umschütteln stehen gelassen. Nach 1 Stunde füllte man mit ausgekochtem und unter Wasserstoff erkaltetem Wasser auf 100 ccm auf. Davon wurden dreimal je 10 ccm (a, b, c) mit 10 ccm CdCO<sub>3</sub>-Suspension geschüttelt, dann filtrirt und ausgewaschen. Filtrat a verbrauchte angesäuert 11.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung; b gab mit Königswasser oxydirt 0.5555 g Baryumsulfat; c verbrauchte nach BaCl<sub>2</sub>-Zusatz 1.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

Versuch 3. 1.00 g Hydrosulfit, 12.05 g Natronlauge (17.5-proc.), 3.493 g Polysulfid wurden wie bei 2 gemischt und analysirt. a verbrauchte 11.7 ccm

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 208, 162 [1881].

<sup>2)</sup> Rec. trav. chim. Pays Bas 13, 36 [1894]. Vergl. A. Binz und H. Bertram, Zeitschr. für angew. Chem. 18, 168 [1905]. Die Substanz stammte von der bei jener Arbeit benutzten Probe, die ich der Liberalität der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik verdanke.

<sup>3)</sup> Das scheinbar handlichere Acetat gab stets unrichtige Resultate, da ein öförmiger, schwer auswaschbarer Niederschlag entstand.

$\frac{1}{10}$ -Jodlösung, b gab 0.5165 g Baryumsulfat, c verbrauchte 29.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

Versuch 4. 1.00 g Hydrosulfit, 12.1 g Natronlauge (17.5-proc.), 3.641 g Polysulfid wurden 24 Stunden zusammen gelassen und wie oben auf 100 ccm aufgefüllt. 25 ccm wurden mit 25 ccm  $\text{CdCO}_3$ -Suspension gefällt. Filtrat und Waschwasser betragen 200 ccm. Davon verbrauchten 50 ccm 7.0 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung, 50 ccm gaben nach der Oxydation 0.3338 g Baryumsulfat.

Versuch 5. 1.00 g Hydrosulfit, 10.1 g Natronlauge (19.7-proc.), 3.547 g Polysulfid wurden 18 Stunden stehen gelassen und wie oben auf 100 ccm aufgefüllt. 40 ccm wurden mit  $\text{CdCO}_3$ -Suspension gefällt. Filtrat und Waschwasser betragen 400 ccm. Davon brauchten 100 ccm 11.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, 50 ccm gaben oxydirt 0.2800 g  $\text{BaSO}_4$ , 50 ccm verbrauchten nach  $\text{BaCl}_2$ -Zusatz 13.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

Bei der Auswerthung dieser Daten ergaben sich: 1. die Menge des nach der Reaction noch übrigen Polysulfid- und Monosulfid-Schwefels aus der Differenz des bekannten Gesamtschwefels des Reaktionsgemisches und des nach Fällen mit Cadmiumcarbonat im Filtrat gefundenen Schwefels<sup>1)</sup>. Durch Abzug der so gefundenen Zahl von dem bekannten Werth für den Polysulfid-schwefel vor der Reaction resultirten die Zahlen der 2. Columne in nachstehender Tabelle. 2. Das entstandene Thiosulfat (Column 3 der Tabelle) resp. Sulfid<sup>2)</sup> aus dem Jodverbrauch und seinem Verhältniss zum Schwefel im Filtrat. 3. Das durch die Reaction neutralisirte Alkali<sup>3)</sup> (Column 4 der Tabelle).

Auf Grund dieser Rechnung lassen sich die Ergebnisse der 5 Versuche folgendermaassen veranschaulichen:

Bezogen auf 1 Molekül Natriumhydrosulfit:

Nr. des Versuches	1.	2.	3.	4.	5.
	Als Polysulfid zugeführter, nicht an Na gebundener Schwefel	Differenz des mit $\text{CdCO}_3$ vor und nach der Reaction ausfällbaren Schwefels Atome	Entstandenes Thiosulfat Moleküle	Neutralisirtes Natriumhydroxyd Moleküle	Reactionsdauer Stunden
1	1.2 Atome	0.14	0.06	4.77	18
2	Ueberschuss	2.02	2.02	4.84	1
3	»	1.81	2.07	4.36	1
4	»	1.95	1.96	—	24
5	»	2.17	2.02	4.36	18

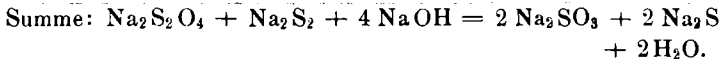
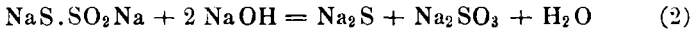
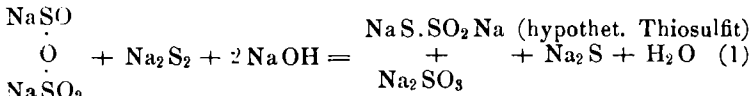
<sup>1)</sup> In Abzug kamen der Sulfatschwefel des Hydrosulfits und der vom Pyrosulfit durch Thiosulfatbildung aufgenommene Polysulfidschwefel.

<sup>2)</sup> In Abzug kamen Thiosulfat und Sulfid (resp. Pyrosulfit) der Reagentien und das aus Pyrosulfit und Polysulfid gebildete Thiosulfat. Durch besondere Versuche wurde gefunden, dass Polysulfid unter den hier angewandten Versuchsbedingungen nicht etwa mit der Natronlauge Thiosulfat giebt.

<sup>3)</sup> In Abzug kam das vom Pyrosulfit neutralisirte Alkali.

Man sollte erwarten, aus Spalte 2 dieser Tabelle lasse sich entnehmen, wieviel Atome Schwefel von 1 Molekül Hydrosulfit bei der Berührung mit Polysulfid aufgenommen werden.

Indessen zeigt Versuch 1, dass dies nicht der Fall ist. Denn hier war zwar kurze Zeit nach Zusammenbringen der Reagentien die ursprüngliche gelbe Farbe des Polysulfids vollkommen verschwunden, es waren also 1.2 Atome Schwefel (Spalte 1) in Reaction getreten; trotzdem aber ist die Differenz des mit Cadmiumcarbonat vor und nach der Reaction ausfällbaren Schwefels (Spalte 2) so gering, als habe eine Reaction kaum stattgefunden. Diese auffällige Thatsache legt den Schluss nahe, dass der in das Hydrosulfit eingetretene Polysulfidschwefel als Einfach-Schwefelnatrium wieder zum Vorschein kommt, und das führt weiter zu der plausibelen Annahme, es entstehe bei der Reaction ein Thiosulfit, aus dem durch Zerfall Mono-sulfid und Sulfit wird:



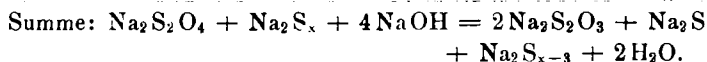
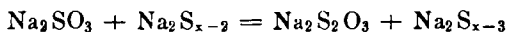
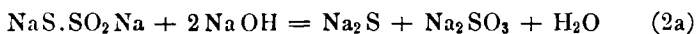
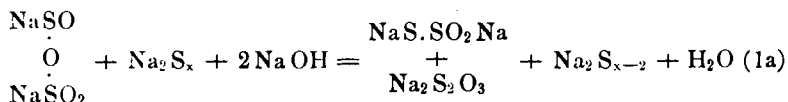
Spalte 2 der Tabelle muss also 1 Atom Schwefel weniger anzeigen, als aus dem Polysulfid in das Hydrosulfit hinübergegangen ist. Auch die übrigen, bei Versuch 1 gewonnenen Zahlen stimmen mit dieser Auffassung überein: die Menge des Thiosulfates ist verschwindend klein, dagegen fanden sich nach Ausfällen des Sulfides im Filtrat 2.1 Atome Schwefel auf 3.9 Atome Jod<sup>1)</sup>. Das entspricht sehr angenähert dem Natriumsulfit, und zwar ergibt die Berechnung der experimentellen Daten 2.02 Mol. Sulfit auf 1 Mol. Hydrosulfit, ganz wie es die Summengleichung verlangt. Der Alkaliverbrauch (Spalte 4) dagegen ist etwas höher, als es der Theorie gemäss ist. Die Ursache liegt in einem Mangel der analytischen Methode, denn bei einem blinden Versuch ohne Hydrosulfit zeigte sich, dass eine geringe, dem gefundenen Plus entsprechende Menge Aetznatron durch Cadmiumcarbonat umgesetzt wird.

Die analytischen Ergebnisse decken sich also mit obigen Gleichungen, wonach bei Zuführung von rund 1 Atom Schwefel aus Polysulfid in 1 Mol. Hydrosulfit der Schwefel ausschliesslich in denjenigen

<sup>1)</sup> Die Titration mit Jod ist nicht ganz einwandfrei, da Sulfit und Thiosulfat mit Jod Trithionat geben (Spring, diese Berichte 7, 1161 [1874]), in dessen kann dieser Fehler bei der kleinen Thiosulfatmenge nicht gross sein.

Theil des Hydrosulfitmoleküls eintritt, der nach Bernthsen's Nomenclatur<sup>1)</sup> für die hypothetische Säure  $H_2SO_2$  als Sulfoxylatrest zu bezeichnen ist<sup>2)</sup>.

Behandelt man Natriumhydrosulfit mit einem Ueberschuss von Polysulfid (Versuche 2—5), so wird selbstverständlich das nach (1) und (2) abgespaltene Sulfit in Thiosulfat umgewandelt. Die Reaktionsgleichungen sind dann folgende:



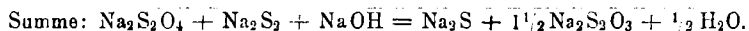
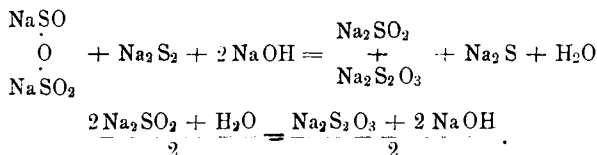
Die bei den Versuchen 2—5 gewonnenen Zahlen entsprechen dieser Summengleichung in befriedigender Weise. Auch hier tritt scheinbar 1 Atom Polysulfidschwefel weniger in Reaction als thatsächlich der Fall ist, weil bei der Analyse der nach (2a) abgespaltene Monosulfidschwefel beim Cadmium bleibt.

Bei Versuch 3 ist der Werth für den Schwefel (Spalte 2) etwas zu niedrig und der Thiosulfatwerth (Spalte 3) etwas zu hoch. Die Ursache ist wahrscheinlich die, dass nach 1 Stunde (Spalte 5) die Reaction nicht mit Sicherheit ihr Ende erreicht und bei der Titration mit Jod noch etwas Sulfit vorhanden war.

Zum Schluss sei ein Versuch angeführt, aus dem man ebenfalls erkennen kann, wie begierig der Sulfoxylatcomplex Schwefel aufnimmt: 0.5 g Hydrosulfit werden mit 1 g Thiosulfat, das vorher in 10 ccm 10-procentiger Natronlauge unter Zusatz von etwas Cadmiumacetat gelöst wurde, schwach erwärmt. Es bildet sich Schwefelcadmium, was durch die Annahme verständlich wird, dass das Thio-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1051 [1905].

<sup>2)</sup> Würde sich der Polysulfidschwefel an den Sulfitrest binden, so wäre nur Thiosulfat zu erwarten, kein Sulfit; ferner dürfte nur ein Molekül Alkali verschwinden an Stelle von vieren:



sulfat in Sulfit übergeht, indem es Schwefel an den Sulfoxylatcomplex abgibt, und das entstehende Thiosulfit in Schwefelnatrium und Schwefeldioxyd zerfällt. Natriumbydrosulfit wirkt also auf Natriumthiosulfat gerade so wie Natriumamalgam<sup>1)</sup> oder Natriumarsenit<sup>2)</sup>. Thiosulfat oder Hydrosulfit geben eines ohne das andere unter den genannten Bedingungen kein Sulfid<sup>3)</sup>.

Lässt man Hydrosulfit und Thiosulfat in alkalischer Lösung mehrere Stunden lang stehen, so findet man auch ohne Erwärmen Schwefelnatrium. Diese Beobachtung erklärt das Auftreten von Schwefelnatrium in ursprünglich reinen alkalischen Hydrosulfitlösungen, die nicht mehr ganz frisch sind. Denn bekanntlich bildet sich in ihnen Thiosulfat<sup>4)</sup>, und dieses macht sich dann in der genannten Weise geltend.

Das Ergebniss dieser Arbeit ist kurz Folgendes: Natriumhydrosulfit nimmt aus Natriumpolysulfid bei Gegenwart von Natronlauge Schwefel in den Sulfoxycomplex auf. Dabei zerfällt das Molekül in Sulfit und Sulfid, wahrscheinlich nach vorausgegangener Bildung von Thiosulfit. Aehnlich wie Polysulfid, nur langsamer, wirkt Thiosulfat auf Hydrosulfit.

Den Herren H. Bertram und R. Claus danke ich für ihre vortreffliche Unterstützung bei den Versuchen.

### 356. A. Hantzsch: Syndiazote als primäre Producte der Reaction zwischen Nitrosobenzolen und Hydroxylamin.

(Eingegangen am 19. Mai 1905.)

Nach Bamberger<sup>5)</sup> sollen die durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrosobenzole nach dem Umwandlungsschema:



entstehenden Diazoverbindungen Isodiazotate (Antidiazotate) sein. Dieses Resultat ist wegen seiner Wichtigkeit fast in alle Lehrbücher (so auch in meinen »Grundriss der Stereochemie«) übergegangen; es

<sup>1)</sup> Spring, a. a. O.

<sup>2)</sup> Gutmann, diese Berichte 38, 1728 [1905].

<sup>3)</sup> Cadmiumhydroxyd schwärzt sich beim Erwärmen oder längeren Stehen mit Hydrosulfit und Natronlauge. Vermuthlich entsteht metallisches Cadmium oder das Cadmiumoxydul von Morse und Jones (Amer. chem. Journ. 12, 488 [1890]).

<sup>4)</sup>  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . Berntsen, Ann. d. Chem. 208, 161 [1881].

<sup>5)</sup> Zur Constitution der Isodiazohydrate; diese Berichte 28, 1218 [1895].