

**360. N. N. Woroshtzow und J. M. Kogan:**  
**Über die Wirkung von schwefliger Säure und ihren Salzen**  
**auf Chinolin-Derivate. (Vorläufige Mitteilung.)**

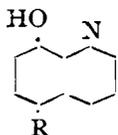
(Eingegangen am 14. Juli 1930.)

Die Umsetzung zwischen Chinolin und Bisulfiten wurde von Brunck und Graebe beobachtet, die als Produkte leicht lösliche krystallinische, nicht näher untersuchte Verbindungen erhalten haben<sup>1)</sup>.

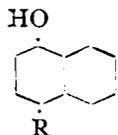
Vor einigen Jahren haben A. Korezynski und A. Glebocka die Verbindungen von  $\gamma$ -Chlor-chinaldin bzw.  $\alpha$ -Naphthochinolin mit trockenem Schwefligsäure-anhydrid dargestellt, welche Verbindungen von diesen Forschern als Analoga der Molekularverbindungen von Schwefligsäure-anhydrid mit aromatischen Aminen angesehen werden<sup>2)</sup>. Die Neigung seitens gewisser Chinolin-Derivate, mit schwefliger Säure Additionsprodukte zu bilden, steht also außer Zweifel.

Von den zahlreichen Chinolin-Derivaten bot für unsere Zwecke Interesse in erster Reihe die Untersuchung der Oxyverbindungen bzw. der Azofarbstoffe aus Oxyverbindungen, da die zwei Verbindungsgruppen eine große Struktur-ähnlichkeit mit den Naphtholen bzw. Naphthol-Azofarbstoffen aufweisen und da sich die genannten Naphthalin-Verbindungen durch die ausgeprägte Neigung, mit schwefligsauren Salzen wohldefinierte Produkte zu bilden, auszeichnen.

Zunächst behandelten wir mit Natriumbisulfit-Lösung das *o*-Oxychinolin (I), das sich seiner Struktur nach dem  $\alpha$ -Naphthol(II) nähert:



I. R = H.    III. R = N:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.    IV. R = N:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>3</sub>H(*p*).



II. R = H.    V. R = N:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.    VI. R = N:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>3</sub>H(*p*).

Wir erhielten dabei aus dem farblosen Oxy-chinolin gelbe Krystalle, die sich in dunkelgelber wäßriger Lösung beim Erwärmen unter Entweichen der schwefligen Säure und Ausscheiden des Oxy-chinolins zersetzen und dieselbe Unbeständigkeit bei Zugabe von schwachen Alkalien oder Mineralsäuren aufweisen. Die Analyse ergab, daß die Verbindung aus einem Molekül Oxy-chinolin und einem Molekül Schwefligsäure-anhydrid besteht. Es ist uns also gelungen, die Verbindung durch Einwirkung der schwefligen Säure in wäßriger Lösung auf das Oxy-chinolin darzustellen.

Der bei der Bildung der Schwefligsäure-Verbindung beobachtete Farbumschlag legt die Vermutung sehr nahe, daß bei der Reaktion der Chinolin-Kern die Hauptrolle spiele. Tatsächlich geht das Chinolin selbst beim Erwärmen mit wäßriger Lösung von schwefliger Säure bzw. von Natriumbisulfit

<sup>1)</sup> H. Brunck u. C. Graebe, B. 15, 1783 (1882).

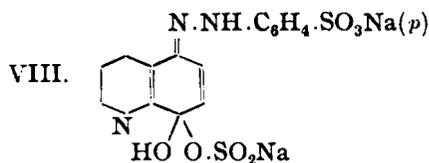
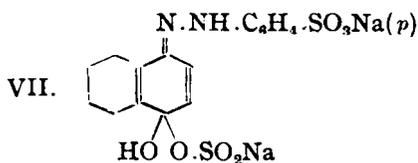
<sup>2)</sup> A. Korezynski u. A. Glebocka, C. 1921, I 28.

in Lösung, aus welcher beim Stehen gelbe Krystalle ausfallen, die durch Analyse als Additionsprodukt von je einem Molekül schwefliger Säure und Chinolin charakterisiert werden konnten. Das Produkt zeigt dasselbe Verhalten in wäßriger Lösung gegen Erwärmen, Alkalien- und Säure-Zusatz wie sein Analogon aus Oxy-chinolin. Die gelbe Substanz scheint mit den von Brunck und Graebe beobachteten Produkten der Umsetzung von Bisulfiten mit Chinolin identisch zu sein.

Wir stellten auch die zwei *o*-Oxy-chinolin-Azofarbstoffe von den Formeln III und IV her, die ganz ähnliche Struktur mit den von dem einen von uns in der Reaktion mit Bisulfiten geprüften  $\alpha$ -Naphthol-Azofarbstoffen<sup>3)</sup> der Formeln V und VI besitzen:

Nach der Umsetzung mit Bisulfit-Lösung liefert Benzolazo-*o*-oxy-chinolin (III) eine orange gefärbte krystallinische Verbindung, die bis jetzt nicht in analysenreinem Zustande dargestellt werden konnte. Die charakteristische Farbenänderung: gelber Azofarbstoff  $\rightarrow$  orange Schwefligsäure-Verbindung, sowie die Leichtigkeit, mit welcher die Verbindung in wäßriger Lösung beim Erwärmen in den gelben Ausgangsfarbstoff übergeht, indem sie schweflige Säure entwickelt, veranlaßt uns zur Annahme, daß das Benzolazo-*o*-oxy-chinolin (III) mit Schwefligsäure-anhydrid eine molekulare Verbindung bilde, die ihren Eigenschaften und dementsprechend ihrer Bindungsart nach mit der obengeschilderten Schwefligsäure-Verbindung des Chinolins und Oxy-chinolins in einer Reihe steht.

Ein ganz anderes Verhalten gegen Bisulfit zeigt die Sulfonsäure des genannten Azofarbstoffes (IV), welche aus diazotierter Sulfanilsäure und *o*-Oxy-chinolin erhalten worden ist. Benzol-*p*-sulfonsäure-azo-*o*-oxy-chinolin reagiert schon beim leichten Erwärmen mit wäßriger Natriumbisulfit-Lösung. Die aus der Lösung ausgeschiedene krystalline Substanz ist der Analyse nach ein Additionsprodukt von Bisulfit an den Azofarbstoff. In der Zusammensetzung unterscheidet sich die Verbindung von den sämtlichen obengeschilderten Chinolin-Derivaten, welche letztere nur Schwefligsäure-anhydrid addieren, und nähert sich dem analog gebauten Derivat des Naphthol-Azofarbstoffes. Der eine von uns hatte vor Jahren die Reaktionsfähigkeit des Benzol-*p*-sulfonsäure-azo- $\alpha$ -naphthols (VI) gegen Bisulfit geprüft und dabei eine wohldefinierte Verbindung erhalten, die als Bisulfit-Additionsprodukt entsprechend einem Chinon-hydrason formuliert wurde (VII):



Die Bisulfit-Verbindung des Chinolin-Farbstoffes (IV) ähnelt der aus dem Naphthol-Azofarbstoffe gebildeten auch darin, daß sie wie diese gelb, der Ausgangsfarbstoff (Mononatriumsalz) dagegen dunkelrot ist; also liegen

<sup>3)</sup> N. N. Woroshtzow, Ann. Chim. [9] 7, 77 [1917]; Bull. Soc. chim. France [4] 35, 996 [1924]; „Über die Reaktion zwischen Natriumbisulfit und Azofarbstoffen“, Moskau 1916 (russisch).

die Farbverhältnisse zwischen Farbstoff und Bisulfit-Derivat gerade umgekehrt wie bei den übrigen Schwefligsäure-Derivaten der Chinolin-Verbindungen.

Aus sämtlichen oben angeführten Gründen schien es uns möglich, daß die Bisulfit-Verbindung des Benzol-*p*-sulfonsäure-azo-*o*-oxy-chinolins dieselbe Struktur (VIII) habe wie die aus dem Naphthol-Azofarbstoff gebildete (VII). Zur Prüfung der Richtigkeit unserer Vermutung beobachteten wir, wie sich die neue Bisulfit-Verbindung in wäßriger Lösung beim Verdünnen, bei der Zugabe von alkalischen Reagenzien und von Säuren verhält, nachdem der eine von uns seinerzeit die entsprechenden Verhältnisse der Bisulfit-Verbindungen einiger Naphthol-Azofarbstoffe (darunter auch von  $\alpha$ -Naphthol-Derivaten) studiert hatte.

Wir haben bei der Untersuchung folgendes festgestellt:

1. Die aus Benzol-*p*-sulfonsäure-azo-*o*-oxy-chinolin entstehende Bisulfit-Verbindung zerfällt in wäßriger Lösung in ihre Komponenten, und zwar um so mehr, je mehr die Verdünnung wächst. 2. Die genannte Bisulfit-Verbindung zerfällt in wäßriger Lösung unter dem Einflusse von Natriumbicarbonat-Zugabe, und zwar schnell zunehmend mit wachsender Bicarbonat-Konzentration. 3. Die Anwesenheit von Salzsäure erhöht die Beständigkeit der Bisulfit-Verbindung in wäßriger Lösung, wobei schon minimale Mengen Säure genügen, um das Fortschreiten des Zerfalls zu verhindern.

Danach stimmt das Verhalten der neuen Bisulfit-Verbindung mit dem der Bisulfit-Verbindungen der Benzol-azo-naphthole durchaus überein. Augenscheinlich spielt in unserem Falle die Hydroxylgruppe des Chinolin-Derivates ähnlich wie im Azonaphthol eine Hauptrolle.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Chinolin und schweflige Säure.

In das Gemisch von 15 g Chinolin und 50 ccm Wasser leitet man Schwefligsäure-anhydrid bis zum Sättigen ein und erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Ölschicht. Die warme Flüssigkeit wird in eine Krystallisierschale gegossen und einige Tage stehen gelassen. Die als dicker Brei ausgeschiedenen tafelförmigen, gelben Krystalle werden abfiltriert, gepreßt und mehrmals mit Wasser und Alkohol gewaschen. Nach dem Zerkleinern werden die Krystalle in Wasser bei ca. 30° aufgelöst und nochmals unter äußerem Kühlen mit Salz-Schnee-Kältemischung ausgefällt. Der Niederschlag wird abgenutscht und wie oben gewaschen. Das Krystallisieren wird dreimal wiederholt, darauf wird das Produkt im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält dabei ein gelbes, mikrokrystallinisches Pulver, das in Wasser löslich, in Alkohol und Äthyläther unlöslich ist. Beim Erwärmen oberhalb 60° beginnt die Verbindung in wäßriger Lösung zu zerfallen, indem sich Chinolin und Schwefligsäure-anhydrid bilden. Die getrocknete Substanz schmilzt bei 80–81°. Dieselbe Substanz erhält man beim Erwärmen des Chinolins mit Natriumbisulfit-Lösung.

0.1202, 0.1630 g Stbst.: 0.2482, 0.3391 g CO<sub>2</sub>, 0.0492, 0.0632 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 55.96, H 3.63. Gef. C 56.31, 56.67, H 4.62, 4.37.

#### 2. *o*-Oxy-chinolin und schweflige Säure.

*o*-Oxy-chinolin wird nach dem etwas abgeänderten Verfahren nach K. Bedall u. O. Fischer<sup>4)</sup> erhalten: 300 g Chinolin werden auf 180° erwärmt und dazu werden

<sup>4)</sup> K. Bedall u. O. Fischer, B. 14, 442, 1366 [1881].

unter ständigem Rühren 1050 g Oleum mit 18% Gehalt an Schwefelsäure-anhydrid zugegeben. Das Erwärmen dauert ca. 5 Stdn., dann ist in einer Probe kein Chinolin mehr nachweisbar. Das Sulfurierungsprodukt wird darauf in Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Sulfonsäuren abfiltriert, in Natriumsalze verwandelt und nach dem Trocknen mit Natriumhydroxyd-Lösung (1:1) im Autoklaven bei 180° geschmolzen. Die Schmelze wird in Wasser aufgelöst, mittels Säure neutralisiert und das *o*-Oxy-chinolin mit Wasserdampf abgetrieben. Ausbeute 124 g. Schmp. 74—74.5°.

I. Verfahren: 20 g *o*-Oxy-chinolin und 150 ccm Natriumbisulfid-Lösung von 35% werden während 20 Stdn. auf dem Wasserbade unter Quecksilberschluß erwärmt. Das Oxy-chinolin geht dabei in Lösung, die ursprünglich farblose Flüssigkeit nimmt allmählich eine rötlich-gelbe Farbe an. Nach dem Erkalten werden zur Lösung 100 ccm verd. Salzsäure (1:3) zugegeben, und die Lösung wird auf dem Wasserbade nicht zu lange erwärmt. Dabei fällt ein reichlicher gelber Niederschlag aus. Er wird abfiltriert und zunächst mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen. Das Produkt wird darauf zweimal in Wasser von 50° aufgelöst und aus der Lösung durch Kühlen von außen ausgeschieden. Die Krystalle werden mehrmals mit geringer Menge Wasser, dann mit Alkohol und Benzol gewaschen und darauf im Vakuum-Exsiccator vorsichtig getrocknet. Gelbes Krystallpulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Benzol. Beim Erwärmen oberhalb 60° in wäßriger Lösung zerfällt es unter Bildung von Oxy-chinolin und Schwefligsäure-anhydrid. Wird die Substanz im Vakuum auf 100° erwärmt, so sublimiert *o*-Oxy-chinolin. Sie riecht etwas nach *o*-Oxy-chinolin und schmilzt bei 127—129°.

II. Verfahren. *o*-Oxy-chinolin wird zur zehnfachen Menge Wasser, die mit Schwefligsäure gesättigt ist, zugegeben und unter Quecksilberschluß auf dem Wasserbade erwärmt. Nach der 20-stdg. Erwärmung geht Oxy-chinolin in Lösung, aus der durch Kühlen gelbe Krystalle ausgeschieden werden. Die Krystalle werden, wie oben angegeben, umkrystallisiert. Sie haben dieselben Eigenschaften und zeigen denselben Schmelzpunkt 127—129°. 0.1524, 0.1910, 0.1492 g Sbst.: 0.2929, 0.3632, 0.2858 g CO<sub>2</sub>, 0.0608, 0.0818, 0.0584 g H<sub>2</sub>O. C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 51.75, H 3.35. Gef. C 52.41, 51.84, 52.24, H 4.66; 4.79, 4.36.

Ber. für Oxy-chinolin C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON: C 74.5, für C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON + H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>: C 47.5, für 2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON + H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>: C 58.0, für 2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON + SO<sub>2</sub>: C 61.0.

Zwecks Bestimmung von Schwefeldioxyd wurde eine Einwaage der Substanz in der überschüssigen Sodalauge kochend aufgelöst und Bromwasser zugesetzt; nach nochmaligem Kochen wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt:

0.2266 g Sbst.: 0.2436 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. S 15.31. Gef. S 14.72.

### 3. Benzol-azo-*o*-oxy-chinolin und schweflige Säure.

Benzol-azo-*o*-oxy-chinolin wurde von Mathëus<sup>5)</sup> und von Fox<sup>6)</sup> dargestellt. Wir erhielten es in nachfolgender Weise: 14.5 g (0.1 Mol.) *o*-Oxy-chinolin werden in der wäßrigen Lösung von 5 g Natriumhydroxyd und 60 g kryst. Natriumcarbonat aufgelöst. Die auf 0° abgekühlte Lösung wird unter Rühren zu einer aus 9.4 g Anilin mit 3 Mol. Salzsäure dargestellten Diazolösung zugegeben. Gegen Ende der Kupplung wird die Lösung nahezu neutral. Sie wird über Nacht stehen gelassen, mit ein wenig Sodalösung alkalisch gemacht und abfiltriert. Der Niederschlag wird mit warmem Wasser gründlich gewaschen, getrocknet und aus absol. Alkohol dreimal krystalli-

<sup>5)</sup> J. Mathëus, B. 21, 1644 [1888].

<sup>6)</sup> Fox, Journ. chem. Soc. London 97, 1337 [1910].

siert. Das Produkt wird in gelben Nadeln erhalten, die in Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Schmp. 187° (bei Fox 171°).

0.1504, 0.1628 g Subst.: 0.4000, 0.4298 g CO<sub>2</sub>, 0.0650, 0.0692 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 72.26, H 4.45. Gef. C 72.53, 72.01, H 4.82, 4.74.

10 g Farbstoff werden mit 40 ccm 35-proz. Natriumbisulfit-Lösung und mit 15 ccm Chloroform gemischt, und alles wird auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 24 Stdn. gekocht. Der gelbe Niederschlag nimmt dabei eine orange Farbe an. Unsere Bemühungen, die schließlich in großen Nadeln erhaltene Verbindung in analytisch reinem Zustande zu isolieren, waren vergeblich.

#### 4. Benzol-*p*-sulfonsäure-azo-*o*-oxy-chinolin und schweflige Säure.

Der Farbstoff wurde von O. Fischer und Renouf<sup>7)</sup> dargestellt. Wir stellen ihn nach folgender Vorschrift dar: 14.5 g (0.1 Mol.) werden mit 4.2 g Natriumhydroxyd und 80 g kryst. Soda in Wasser aufgelöst. Zur Lösung gibt man bei 3° unter stetigem Rühren eine aus 21 g Sulfanilsäure dargestellte Diazo-Lösung. Nach der Kupplung beträgt die Lösung 1200 ccm. Man läßt die Masse darauf über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, preßt die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht etwas mit Wasser und krystallisiert zweimal aus Wasser und aus 50-proz. Alkohol. Der Farbstoff wird bei 95° im Vakuum 6 Stdn. getrocknet.

0.1454, 0.1514 g Subst.: 0.2692, 0.2818 g CO<sub>2</sub>, 0.0420, 0.0489 g H<sub>2</sub>O. — Nach Abrauchen mit konz. Schwefelsäure. 0.2438 g Subst.: 0.0518 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>SNa. Ber. C 51.27, H 2.85, Na 6.55.  
Gef. „ 50.49, 50.76, „ 3.18, 3.59, „ 6.89.

Das Mononatriumsalz des Farbstoffes stellt dunkelrote Nadeln dar, die schwer löslich in kaltem, sehr leicht in warmem Wasser sind.

Zwecks Darstellung der Bisulfit-Verbindung werden 10 g Farbstoff mit 180 ccm Wasser und 60 ccm 35-proz. Natriumbisulfit-Lösung gemischt. Das Ganze wird unter Schütteln 30 Min. auf dem Wasserbade auf 70° erwärmt. Der Farbstoff geht dabei in Lösung, deren Farbe deutlich gelber wird. Zu der Lösung gibt man 60 g Kochsalz und läßt über Nacht stehen. Der gelbe mikrokristallinische Niederschlag wird abfiltriert und zwischen Filtrierpapier gut gepreßt. Die Krystalle werden zweimal aus Wasser (unter Kochsalz-Zusatz) und zweimal aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert. Wenn mit Silbernitrat-Lösung kein Chlor-Jon mehr nachweisbar ist, wird die Substanz 8 Stdn. im Vakuum bei 98° getrocknet.

0.1996, 0.1622 g Subst.: 0.2942, 0.2330 g CO<sub>2</sub>, 0.0638, 0.0618 g H<sub>2</sub>O. — 0.1358 g Subst.: 0.1482 g BaSO<sub>4</sub> (Schwefel nach Carius). — 0.1232 g Subst.: 0.0368 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1812 g Subst.: 0.0968 g BaSO<sub>4</sub> (Bestimmung der abgespaltenen schwefligen Säure durch Kocheu mit Sodalösung und Oxydieren mit Bromwasser).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>SNa + NaHSO<sub>3</sub>.

Ber. C 39.54, H 3.14, S 14.06, Na 10.10, SO<sub>2</sub> 14.06.  
Gef. „ 40.04, 39.20, „ 3.52, 3.40, „ 14.98, „ 9.67, „ 14.67.

#### 5. Jodometrische Untersuchung der Bisulfit-Verbindung des Benzol-*p*-sulfonsäure-azo-*o*-oxy-chinolins.

Die Untersuchung bestand in der Ermittlung, wieviel schweflige Säure in den wäßrigen Lösungen bei verschiedenen Verdünnungen, auch bei Zusatz von Natriumbicarbonat bzw. von Salzsäure abgespalten wird.

<sup>7)</sup> B. 17. 1642 [1884].

Wir stellen uns eine  $\frac{1}{50}$ -n. Lösung der Bisulfit-Verbindung her, indem wir 0.4552 g der Substanz in 100 ccm Wasser auflösen. Das dazu nötige Wasser wird durch Kondensation von Wasserdampf im Pyrexglaskühler gewonnen und in Kolben aus Jenaer Glas gesammelt. Die sämtlichen in der Untersuchung gebrauchten Flaschen sind aus Jenaer Glas und werden vor dem Gebrauch mit Wasserdampf behandelt.

Der Einfluß der Verdünnung wird auf folgende Weise festgestellt: In eine Anzahl von Stöpselflaschen werden je 4 ccm der  $\frac{1}{50}$ -n. Lösung der Bisulfit-Verbindung hineingebracht und darauf Wasser in verschiedener Menge bis zur Erreichung der gewünschten Konzentration zugegeben. Die Flaschen werden darauf in einem Thermostaten 6 Stdn. bei 25° erhalten. Dann wird der Inhalt der Flaschen mit  $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung in der Weise titriert, daß wir einen Überschuß sogleich mit einer  $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat-Lösung (unter Zusatz von Stärke-Lösung) zurücktitrieren. Man ermittelt mit genügender Genauigkeit den Endpunkt der Titration als Übergang einer dunkelgrünlichen Farbe in eine rote.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle I und Figur 1 zusammengestellt. Man sieht daraus, daß der Dissoziationsgrad der Bisulfit-Verbindung mit der Verdünnung der Lösung wächst.

Tabelle I.

Dissoziation der Bisulfit-Verbindung des Natriumsalzes des Benzol-*p*-sulfonsäure-azo-oxy-chinolins in Abhängigkeit von der Verdünnung der Lösung.

4 ccm  $\frac{1}{50}$ -n. Lösung. Ausgangslösung enthaltend 4.5518 g im Liter.

Ver- such Nr.	Menge des zugefügten Wassers in ccm	Mol. Verdünnung des SO <sub>2</sub> ( $\frac{1}{50}$ -n. = 1)	Verbrauch an $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung insgesamt in ccm	Prozentuales Ver- hältnis des jodo- metrisch bestimmt. SO <sub>2</sub> zu der in der Verbindung vor- handenen Gesamt- menge
1	0	1	0.15	1.88
2	4	2	0.20	2.5
3	8	3	0.24	3.0
4	16	5	0.30	3.7
5	36	10	0.35	4.4
6	56	15	0.42	5.3
7	76	20	0.50	6.2
8	156	40	0.70	8.8
9	316	80	1.02	12.8
10	396	100	1.12	14.0

Die Dissoziation der Bisulfit-Verbindung unter dem Einfluß des Natriumcarbonat-Zusatzes (Hydroxyl-Ionen) wird wie nachfolgend untersucht.

Zu 4 ccm einer  $\frac{1}{50}$ -n. Lösung der Bisulfit-Verbindung, die sich in einer Stöpselflasche aus Jenaer Glas befinden, wird eine Bicarbonat-Lösung in Mengen von 0.01 bis 2.5 Mol. auf 1 Mol. der Bisulfit-Verbindung hinzugegeben und so viel Wasser hinzugesetzt, daß in allen Fällen die Flüssigkeit das gleiche Volum und zwar 50 ccm hatte. Die Konzentration der Bisulfit-Verbindung ist in allen Fällen dieselbe. Die Flaschen werden darauf 6 Stdn. in einem Thermostaten bei 25° gehalten. Beim Ermitteln des Dissoziationsgrades ist unbedingt eine durch Verdünnung verursachte Dissoziation (siehe

den vorangehenden Versuch) in Betracht zu ziehen und ein entsprechender Wert von dem erhaltenen abzuziehen.

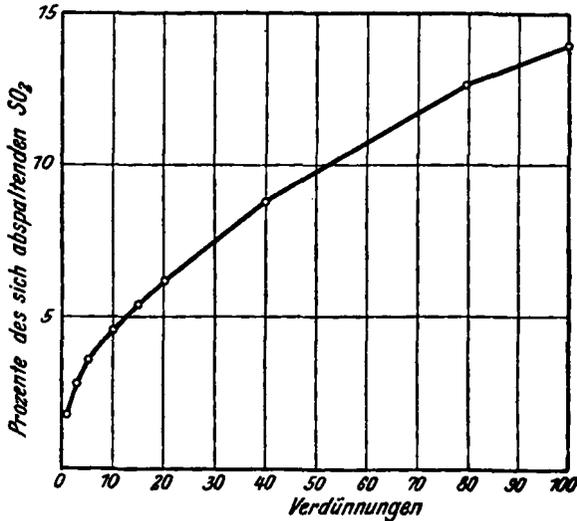


Fig. 1.

Gleichgewichte beim Verdünnen der Bisulfit-Verbindung.

Die Versuchs-Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Figur 2 zusammengestellt. Aus den Daten ist zu ersehen, daß die Dissoziation der Bisulfit-Verbindung mit der Erhöhung der Bicarbonat-Konzentration wächst, wie das auch bei Bisulfit-Verbindungen der Azonaphthole stattfand<sup>6)</sup>. Das Vorhandensein eines Mol. Natriumbicarbonat ruft schon einen Zerfall der Verbindung auf mehr als 50% hervor.

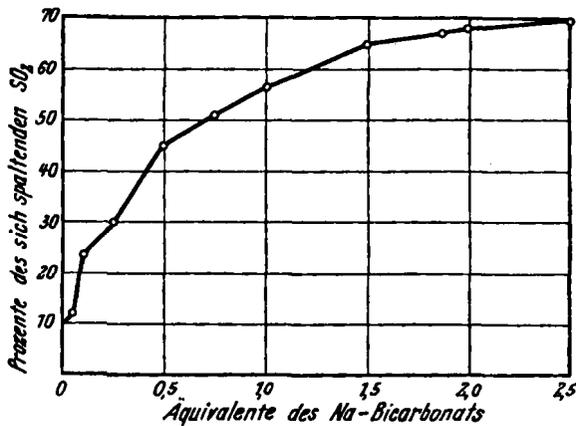


Fig. 2.

Gleichgewichte der Bisulfit-Verbindung in wäßriger Lösung bei Gegenwart von NaHCO<sub>3</sub>.

<sup>6)</sup> vergl. Woroshtzow, Bull. Soc. chim. France [4] 35, 1015 [1924].

Tabelle 2.

Dissoziation der Bisulfit-Verbindung des Natriumsalzes des Benzol-*p*-sulfonsäure-azo-*o*-oxy-chinolins in Abhängigkeit von zugesetztem Natriumbicarbonat.

4 ccm  $\frac{1}{50}$ -n. Ausgangslösung.

Ver- such Nr.	Menge der hinzu- gefügteten $\frac{1}{100}$ -n. NaHCO <sub>3</sub> -Lsg. in ccm	Mol. NaHCO <sub>3</sub> auf 1 Mol. Verbindung	Menge des zugefügten Wassers in ccm	Verbrauch an $\frac{1}{100}$ -n. Jod- Lsg. (in ccm) zur Reaktion mit SO <sub>2</sub>	Prozentuales Ver- hältnis des jodo- metrisch bestimm- ten SO <sub>2</sub> zu der in der Verbindung vorhandenen Gesamtmenge
I	—	—	46.0	0.50	6.2
2	0.04	0.01	46.0	0.51	6.4
3	0.2	0.05	45.8	1.05	13.1
4	0.4	0.10	45.6	1.94	24.2
5	1.0	0.25	45.0	2.34	29.3
6	2.0	0.50	44.0	3.60	45.0
7	3.0	0.75	43.0	4.08	51.0
8	4.0	1.00	42.0	4.51	56.3
9	6.0	1.50	40.0	5.20	65.0
10	8.0	2.00	38.0	5.43	67.7
11	10.0	2.50	36.0	5.55	69.7

Um den Einfluß von Wasserstoff-Ionen (Hinzufügen von Salzsäure) auf die Dissoziation der Bisulfit-Verbindung des Natriumsalzes des Benzol-*p*-sulfonsäure-azo-*o*-oxy-chinolins zu untersuchen, wurden ähnlich wie zuvor zu je 20 ccm der  $\frac{1}{100}$ -n. Lösung der Bisulfit-Verbindung verschiedene Mengen  $\frac{1}{100}$ -n. (bzw.  $\frac{1}{10}$ -n.) Salzsäure und darauf Wasser bis auf 50 ccm hinzugefügt. Bei den einzelnen Versuchen schwanken die Mengen der Salzsäure zwischen 0.01 und 5 Mol. HCl auf 1 Mol. Bisulfit-Verbindung. Die Proben wurden 6 Stdn. im Thermostat bei 25° stehen gelassen und dann jodometrisch analysiert. Die Versuchs-Ergebnisse sind in Tabelle 3 und Figur 3 zusammengestellt.

Hier wie auch bei den Bisulfit-Verbindungen der Azonaphthole können wir feststellen, daß die Hydrolyse durch die Gegenwart von Wasserstoff-Ionen vermindert wird, und daß die Stabilisierung der Bisulfit-Verbindung schon bei Gegenwart von 0.05 Mol. HCl stattfindet.

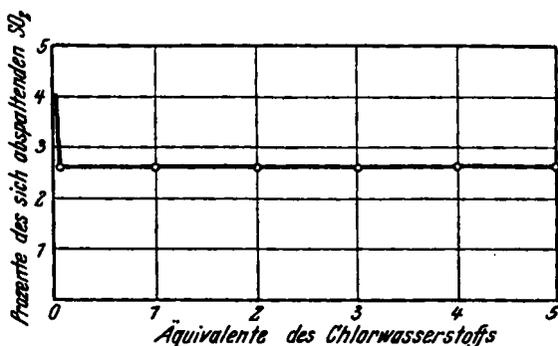


Fig. 3.

Gleichgewichte der Bisulfit-Verbindung in wäßriger Lösung bei Gegenwart von HCl.

Tabelle 3.

Dissoziation der Bisulfit-Verbindung des Natriumsalzes des Benzol-*p*-sulfonsäure-azo-o-oxy-chinolins in Gegenwart von Salzsäure.  
20 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Ausgangslösung.

Versuch Nr.	Menge der zugefügten $\frac{1}{100}$ -n. Salzsäure in ccm	Mol. HCl auf 1 Mol. Verbindung	Menge des zugefügten Wassers in ccm	Verbrauch an $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung zur Reaktion mit SO <sub>2</sub> in ccm	Prozentuales Verhältnis des jodometrisch best. SO <sub>2</sub> zu der in der Verbindung vorhandenen Gesamtmenge
1	—	—	30	0.8	4.0
2	0.2	0.01	29.8	0.72	3.6
3	1.0	0.05	29	0.52	2.6
4	2.0	0.10	28	0.52	2.6
5	5.0	0.25	25	0.52	2.6
6	10.0	0.50	20	0.52	2.6
7	20.0	1.00	10	0.52	2.6
8	5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl	2.50	25	0.52	2.6
9	10 „ „ „	5.00	20	0.52	2.6

Moskau, Technologisches Mendelejew-Institut.

### 361. N. D. Zelinsky und P. P. Borissow: Über die Autoxydation von Cyclohexen durch Sauerstoff.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 19. August 1930.)

Gemäß der Theorie von Lewis-Langmuir hat jedes Atom das Bestreben, sich beim Eintritt in das Molekül mit einer äußeren Hülle aus 8 Elektronen zu umgeben, ein sogenanntes „Oktett“ zu bilden. Die chemische Bindung zwischen den Atomen wird dann mittels eines Paares von Elektronen bewerkstelligt, von denen jedes dem eigenen Atom zugehört. Somit ist im normalen Zustande um das Wasserstoffatom eines Moleküls ein Paar Elektronen vorhanden, wogegen um das Kohlenstoffatom eine Gruppe von 8 Elektronen zugegen ist. Falls diese Bedingungen erfüllt sind, liegt ein Molekül einer gesättigten, beständigen Verbindung vor, welche durch geringe Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist. Es muß die Hilfe eines Katalysators, Zuführung von Wärme, Belichtung oder Druckerhöhung in Anspruch genommen werden, um eine solche Verbindung mit einem anderen Körper in Reaktion zu bringen. Ganz anderen Charakter tragen die ungesättigten Verbindungen, welche, mit großer Reaktionsfähigkeit begabt, zu Umlagerungen jeder Art neigen und andere Körper leicht addieren. Zu solchen Körpern gehören der Sauerstoff, das Äthylen, das Acetylen und viele andere.

Eine der Eigenschaften des gewöhnlichen Sauerstoffs stellt sein scharf ausgeprägter Paramagnetismus dar — eine Erscheinung, die zweifellos eng mit dem ungesättigten Zustand seines Moleküls zusammenhängt. Das