

0.1 g dieser Verbindung gab, mit 2 ccm Eisessig und 2.5 ccm konz. H_2SO_4 2 Min. zum Sieden erhitzt, über rot eine gelbbraune Lösung, aus der Wasser einen roten Niederschlag füllte, der sich, aus Alkohol umkrystallisiert, durch Schmp. und Misch-Schmp. als reines 1-Amino-anthra-chinon (Schmp. 241^0) erwies. Das gelbe Anhydro-*m*-xylyl- α -anthrachinonyl-keton-oxim, $C_{13}H_{15}O_2N$, vom Schmp. 240^0 (s. o.) konnte dabei nicht beobachtet werden. Bei der Zinkstaub-Destillation gibt das *m*-Xyloyl- α -amino-anthrachinon Anthracen.

2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-anilid.

Aus 6 g 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid²⁴⁾ und 6 g Anilin in 200 g Benzol durch 8-stdg. Kochen. Das nach dem Konzentrieren und Erkalten ausgeschiedene Rohprodukt wurde durch Auskochen mit 5-proz. Natriumcarbonat von Säure-chlorid befreit und aus verd. Essigsäure umgelöst. Hellgelbe Krystalle. Schmp. $287-288^0$.

4.822 mg Subst.: 13.750 mg CO_2 , 1.940 mg H_2O .

$C_{22}H_{18}O_3N$ (341). Ber. C 77.40, H 4.43. Gef. C 77.79, H 4.50.

Beim Erhitzen mit Eisessig-Schwefelsäure entsteht kein „Anhydro-oxim“, es tritt lediglich Spaltung in die Komponenten ein.

Die Mikro-Elementaranalysen dieser Arbeit wurden in dankenswerter Weise von Hrn. Privatdoz. Dr. Max Boetius ausgeführt.

11. N. N. Woroshtzow und P. A. Bjelow: Studien in der Naphthalin-Reihe, III.: Über die Einwirkung von Bisulfit auf *p*-Nitrobenzol-azo- β -naphthol.

[Aus d. Technolog. Mendelejew-Institut, Moskau.]

(Eingegangen am 30. September 1930.)

Wie der eine von uns gefunden hat, führt die Einwirkung von sauren schwefligsauren Salzen auf Azofarbstoffe in der Regel zu Bisulfit-Verbindungen der Farbstoffe¹⁾, aus welchen man die ursprünglichen Farbstoffe abscheiden kann, und zwar mittels hydrolytischer Zerlegung, aber besser noch durch Zufügen von alkalischen Agenzien zur wäßrigen Lösung. Unter den Azofarbstoffen erregt besonders das Verhalten des Farbstoffs aus β -Naphthol und diazotiertem *p*-Nitranilin Interesse, einmal im Hinblick auf die große praktische Bedeutung dieses Farbstoffs („Eis-Pararot“) und ferner wegen des Vorhandenseins einer Nitrogruppe, die gegen schweflige Säure und Sulfite nicht indifferent ist.

²⁴⁾ Scholl, Wanka, B. **61**, 979, 980 [1928]. Das ebenda beschriebene 1-Cyan-2-methyl-anthrachinon und die 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure (s. auch die zahlreichen Abkömmlinge derselben bei Scholl, Renner, B. **62**, 1287ff. [1929] und bei Scholl, Donat, B. **62**, 1300, 1301 [1929]) sind von Fritz Mayer, Fleckenstein u. Günther, B. **63**, 1465, 1469 [1930], als „unbekannte“ Verbindungen nochmals beschrieben worden.

¹⁾ vergl. Woroshtzow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1669 [1915]; Ann. Chim. [9] **6**, 381, 7, 50 [1917]; Woroshtzow, Über die Reaktion zwischen Natriumbisulfit und Azofarbstoffen [Moskau, 1916]

Schon vor 15 Jahren hat der eine von uns die Einwirkung von Natriumbisulfit auf „Pararot“ studiert und gefunden, daß die Reaktion wahrscheinlich infolge der schwierigeren Löslichkeit unter den Bedingungen des Reaktionsmittels erheblich langsamer als mit den übrigen untersuchten Azonaphthol-Farbstoffen verläuft, so daß sich in jedem Falle als Endprodukt der Reaktion die gelben Krystalle einer Bisulfit-Verbindung (oder eines Gemisches mehrerer) bilden, und daß man nach genügend energisch durchgeführter Einwirkung durch Zerlegung der gebildeten Bisulfit-Verbindung eine Substanz erhalten kann, die sich vom ursprünglichen Farbstoff stark unterscheidet. Sie enthält Schwefel (anscheinend in Form einer Sulfogruppe), löst sich in wäßrigen (sogar kohlensauren) Alkalien und besitzt eine primäre, diazotierbare Aminogruppe. Augenscheinlich wird bei diesem energischen Verlauf der Reaktion mit Bisulfit die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert, wobei gleichzeitig eine Sulfogruppe eintritt, und zwar wahrscheinlich in den Benzolkern des Farbstoffes. Der neu entstandene Amino-azo-Farbstoff liefert mit überschüssigem Bisulfit die für Naphthol-Farbstoffe zu erwartende Bisulfit-Verbindung.

Wir haben die Beschreibung unserer Versuche, die wir infolge der Ungunst der Zeit nicht zu Ende führen konnten, zur Wahrung der Priorität für die spätere Fortsetzung im Jahre 1916 als versiegeltes Schreiben zur Aufbewahrung der „Gesellschaft zur Mitwirkung an der Verbesserung und Entwicklung der Textilindustrie in Moskau“ übergeben.

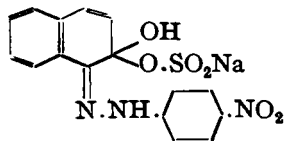
Vor ziemlich kurzer Zeit gelangte das Referat einer Arbeit von Turski und Mitarbeitern²⁾ zu unserer Kenntnis, die sich mit der gleichen interessanten Frage befaßt. Im Hinblick darauf, daß die von diesen Untersuchern gewonnenen Ergebnisse das Thema nicht erschöpfen und, soweit man das nach dem Referat beurteilen kann, keine völlige Erklärung des Reaktionsverlaufs geben, wandten wir uns der früher vorgenommenen Arbeit wieder zu und bemühten uns vor allem, festzustellen, ob die Einwirkung mit der Reduktion der Nitrogruppe des Azofarbstoffs beginnt, oder ob die Bildung der Bisulfit-Verbindung des Azonaphthol-Farbstoffs die erste Reaktionsstufe vorstellt.

Turski und seine Mitarbeiter haben in den Reaktionsprodukten *p*-Aminobenzol-azo- β -naphthol und *p*-Amino-benzol-sulfonsäure-azo- β -naphthol aufgefunden; im Referat findet sich nichts darüber, ob diese Produkte etwa erst aus ihren Bisulfit-Verbindungen abgeschieden worden sind.

Unsere Versuche haben ergeben, daß tatsächlich im Falle einer milde verlaufenden Reaktion aus Pararot und Bisulfit eine Bisulfit-Verbindung entsteht, die in ihrer Zusammensetzung dem Produkt aus 1 Mol. Bisulfit und 1 Mol. Farbstoff entspricht. Aus dieser Verbindung läßt sich leicht der unveränderte Nitro-azonaphthol-Farbstoff regenerieren. Diese Bisulfit-Verbindung weist alle Eigenschaften auf, die für die bisher untersuchten Azonaphthol-farbstoff-Derivate dieser Art hinsichtlich des hydrolytischen Zerfalls durch Verdünnung und Alkali- oder Säure-Zusatz charakteristisch sind (vergl. den experimentellen Teil). So zeigt sich die Nitrogruppe im Pararot weniger reaktionsfähig gegen Bisulfit als die Naphthol-Komponente

²⁾ Turski, Pulawski, Hillebrand, Bortnowska, C. 1927, II 2055.

dieses Farbstoffs, und ferner ergab sich, daß die Bildung der Bisulfit-Verbindung des Nitro-azofarbstoffs die weitere Einwirkung in der Richtung der Reduktion der Nitrogruppe durch das Bisulfit anscheinend erleichtert.



In Übereinstimmung mit früher³⁾ entwickelten Vorstellungen muß der von neuem erhaltenen Bisulfit-Verbindung nebenstehende Formel zugeschrieben werden.

Beschreibung der Versuche.

1. Bisulfit-Verbindung des *p*-Nitrobenzol-azo- β -naphthols.

Das Ausgangsmaterial *p*-Nitrobenzol-azo- β -naphthol wurde auf dem normalen Wege durch Kuppelung von diazotiertem *p*-Nitranilin mit β -Naphthol gewonnen. Das 2-mal aus Toluol umkrystallisierte und bei 90° getrocknete Produkt entsprach in allen Eigenschaften dem in der Literatur beschriebenen; Schmp. 249° (unter leichter Verflüchtigung).

Die Natriumbisulfit-Lösung hatte ein spez. Gew. von 1,314 (34,5° Bé), entsprechend 33,8% NaHSO₃. Zu ihrer Herstellung wurde das Kahlbaumsche Präparat, in Wasser gelöst, mit einem Schwefeldioxyd-Strom behandelt, bis alles Unlösliche in Lösung gegangen und alles Sulfit verschwunden war (verfolgt an der Reaktion mit Formaldehyd und Phenolphthalein).

Die Reaktion wurde in einem Kolben mit Rückflußkühler und Quecksilber-Verschluß vorgenommen. Mit Rücksicht auf die geringe Löslichkeit des Pararots in Alkohol wurde dem Reaktionsgemisch als zusätzliches Solvens Chloroform zugegeben, welches der Beschleunigung des Prozesses diente.

Beispiel für einen Ansatz:

<i>p</i> -Nitrobenzol-azo- β -naphthol	14.65 g
Bisulfit-Lösung	125 ccm
Chloroform	75 „
Äthylalkohol	150 „
Wasser	70 „

Das Chloroform wurde zum trocknen Farbstoff unmittelbar zugesetzt, dann wurde Alkohol zugegeben und schließlich die mit der nötigen Menge Wasser verd. Bisulfit-Lösung. Die Reaktionsmischung wurde auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Umschütteln 20–25 Stdn. zum Sieden erhitzt. Wir verfolgten die Reaktion an der fortschreitenden Farbveränderung der Masse in gelb und an der beim Abkühlen eintretenden Abscheidung von gelben Krystallen der Bisulfit-Verbindung. Die heiße Mischung wurde möglichst schnell vom unveränderten Farbstoff abfiltriert. Beim Abkühlen des Filtrats auf 25° fällt die Bisulfit-Verbindung aus, die man sogleich von der Mutterlauge abtrennt. Beim Abkühlen der Masse auf niedrigere Temperatur fällt zu viel das Produkt verunreinigendes Mineralsalz aus. Aus der filtrierten Mutterlauge lassen sich, besser noch unter Luft-Verdünnung, Chloroform und Alkohol abdestillieren. Hierbei erhält man noch eine gewisse Menge an Bisulfit-Verbindung, die aber dunkler gefärbt und mit Mineralsalzen verunreinigt ist. Es zeigt sich, daß ein erheblicher Teil des Ausgangsmaterials nicht in Reaktion getreten ist, und die Ausbeuten an

³⁾ Woroshtzow, a. a. O.

Bisulfit-Verbindung (bei erster Ausfällung bei 25°) sind nicht groß: 2.5 g auf den oben beschriebenen Ansatz. Der unveränderte Farbstoff wird durch Zusatz von frischem Material erneut unter denselben Bedingungen zur Reaktion gebracht usw. Die gewonnene Bisulfit-Verbindung wurde bei nicht zu hoher Temperatur (30–50°) und dann im Exsiccator getrocknet.

Das Rohprodukt bildet Krystalle von gelber, in manchen Versuchen fast Orange-Farbe, anscheinend je nach seiner Reinheit. Die Löslichkeit in Wasser ist gering, etwa 1:150. Die Farbe der Lösung ist in hohen Konzentrationen orangerot, in schwachen gelb. Beim Erhitzen konzentrierter wäßriger Lösungen auf 60–65° beginnt Zersetzung unter Abscheidung eines roten Niederschlages. Das Produkt löst sich in Alkohol; beim Erwärmen dieser Lösung zum Kochen tritt keine merkliche Zersetzung ein.

Zur Analyse wurde die Substanz 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert und in Form nadel-artiger, orangefarbener Krystalle erhalten. Sie wurde über Schwefelsäure im Exsiccator bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

Die Prüfung auf Krystall-Wasser (bzw. -Alkohol), vorgenommen durch Trocknung im Vakuum⁴⁾ bei 100°, ergab Abwesenheit von Krystall-Solvens.

0.1577 g Sbst.: 0.2781 g CO₂, 0.0507 g H₂O. — 0.2504 g Sbst.: 0.4423 g CO₂, 0.0759 g H₂O. — 0.1376 g Sbst.: 0.2454 g CO₂, 0.0392 g H₂O. — 0.1077 g Sbst.: 0.0192 g Na₂SO₄. — 0.2295 g Sbst.: 0.1298 g BaSO₄ (nach Carius). — 0.2425 g Sbst.: 0.1396 g BaSO₄ (durch Zerlegung mit NH₃ und folgende Oxydation des Sulfits zu Sulfat durch Bromwasser).

C₁₆H₁₂O₆N₃SNa. Ber. C 48.36, H 3.02, Na 5.80, S 8.06.
Gef. „ 48.09, 48.18, 48.65, „ 3.60, 3.39, 3.19, „ 5.75, „ 7.73, 7.89.

2. Zersetzungs-Produkt der Bisulfit-Verbindung.

Wenn man zur filtrierten Lösung der Bisulfit-Verbindung in Wasser (unter Zusatz von wenig Essigsäure) unter Erwärmen Soda zufügt, so beginnt die Substanz sich, rasch zu zersetzen, und rote Flocken eines Körpers fallen aus, wobei sich die überstehende Flüssigkeit entfärbt. Die Fällung wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Bei 2 von den 15 Versuchen blieb irgendein rotes lösliches Produkt im Filtrat, vielleicht eine Sulfonsäure des Amino-azofarbstoffs (?). Es gelang, durch Verdampfen der angesäuerten Mutterlauge eine Substanz zu sammeln, aber in einer zur Analyse unzureichenden Menge. Ätzende Alkalien bewirken eine noch raschere Zersetzung der Bisulfit-Verbindung des Nitrobenzol-azo-naphthols als Soda; bei ihrer Anwendung kommt man ohne Erwärmen aus. Der rote Niederschlag des Zersetzungsproduktes wurde aus Toluol umkrystallisiert. Die bei 100° getrockneten Krystalle schmolzen bei 249.5°. Der Schmelzpunkt einer Mischung aus diesem Produkt und dem ursprünglichen Farbstoff zeigte keine Depression. Das Produkt weist auch keine diazotierbare Aminogruppe auf. Die Analyse der Substanz ergab gleichfalls deren Identität mit dem Ausgangsmaterial.

0.1753 g Sbst.: 0.4196 g CO₂, 0.0565 g H₂O. — 0.2083 g Sbst.: 0.4957 g CO₂, 0.0767 g H₂O.

C₁₆H₁₁O₃N₃. Ber. C 65.53, H 3.75. Gef. C 65.27, 64.91, H 3.64, 4.12.

Man muß also als erwiesen betrachten, daß bei der Bildung der Bisulfit-Verbindung unveränderter Azofarbstoff beteiligt ist, und daß die Nitrogruppe von der Reaktion unberührt bleibt. Um zu erforschen, wieweit diese

⁴⁾ vergl. Woroshtzow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 47, 1689 [1915].

Beständigkeit der Nitrogruppe in Azonaphthol-Farbstoffen geht, untersuchten wir die Einwirkung des Bisulfit auf *p*-Nitrobenzol-azo- α -naphthol (aus Nitrobenzol umkrystallisiert, Schmp. 277^o) unter denselben Bedingungen, wie oben beim β -Isomeren beschrieben. Die nadelförmigen gelben Krystalle der Bisulfit-Verbindung wurden mittels Soda zersetzt; das erhaltene Produkt erwies sich durch seine Eigenschaften und den Schmelzpunkt von 278^o als identisch mit dem ursprünglichen.

3. Schwermetallsalze der Bisulfit-Verbindung des Pararots.

Beim Versetzen der Lösung der Bisulfit-Verbindung mit konz. Lösungen von CaCl_2 , BaCl_2 , NiCl_2 , CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 entstehen sofort Niederschläge. Diese bewahren ihre gelbe Färbung in Gegenwart von Wasser oder Feuchtigkeit; trocknet man sie jedoch an der Luft oder im Exsiccator, nehmen sie eine tiefere Färbung an. Unter dem Mikroskop erscheinen die Verbindungen in Form von Blättchen. Barium- und Kupfersalz wurden in zur Analyse hinreichenden Mengen gewonnen.

Zur Herstellung des Bariumsalzes wurde die Lösung der aus Alkohol umkrystallisierten Bisulfit-Verbindung benutzt. Bariumchlorid wurde hinzugefügt, und zwar wurde, wenn der Niederschlag sich nicht mehr vermehrte, ein Überschuß hinzugegeben, der eben so groß war wie die vorher schon zugesetzte Menge. Das gebildete Salz ist wenig löslich. Die gelbe Farbe des feucht aufbewahrten Niederschlages geht beim Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure in orange über.

Die im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz enthielt noch Krystallwasser, was durch Trocknen bei 96^o im luft-verdünnten Raum festgestellt wurde.

0.3059, 0.3672 g Sbst.: 0.0059, 0.0069 g Verlust.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{N}_6\text{S}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 1.99. Gef. H_2O 1.98, 1.91.

0.2999 g trockne Sbst.: 0.0767 g BaSO_4 .

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{11}\text{N}_6\text{S}_2\text{Ba}$. Ber. Ba 15.48. Gef. Ba 15.04.

Das entsprechende Kupfersalz fällt beim Hinzufügen der ersten Tropfen Kupfervitriol-Lösung zur filtrierten Lösung der Bisulfit-Verbindung als Niederschlag aus. Auch vom Kupfervitriol wurde mehr angewendet, als zur Fällung der gesamten Bisulfit-Verbindung erforderlich. Der anfänglich gelbe Niederschlag nimmt beim Trocknen bei erhöhter Temperatur oder im Exsiccator über Schwefelsäure eine rote und schließlich rötlichbraune Färbung an. Zersetzt man das Salz mit starkem Ammoniak und filtriert vom Niederschlag ab, so erhält man ein dunkelblaues Filtrat.

Die im Exsiccator getrocknete Substanz wurde noch bei 96^o im luft-verdünnten Raum getrocknet.

0.3969 g Sbst.: 0.0591 g Verlust.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_{12}\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu} + 8\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 15.05. Gef. H_2O 14.9.

0.1126, 0.1179 g getrocknet. Sbst.: 0.0100, 0.0105 g CuO .

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_{11}\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}$. Ber. Cu 7.6. Gef. Cu 7.1, 7.1.

IV. Beständigkeit der Natriumbisulfit-Verbindung in wäßrigen Lösungen unter verschiedenen Bedingungen.

A. Einfluß einer Verdünnung der Lösung: Es wurde eine $\frac{1}{100}$ -n. (bezogen auf H_2SO_3) Lösung der Bisulfit-Verbindung in Wasser hergestellt, welches aus einem Gefäß aus Jenenser Glas destilliert worden war. Je 25 ccm dieser Lösung wurden in ein vorher ausgedämpftes Kölbchen aus Jenenser Glas gebracht; hierzu wurden verschiedene Mengen Wasser gefügt, wonach die Kölbchen mit Stopfen, die mit Paraffin-Papier umwickelt waren, verschlossen und 24 Stdn. in einem Thermostaten auf 25^o gehalten wurden.

Der Grad des Zerfalls der Verbindung wurde hernach jodometrisch bestimmt: In jedes Kölbchen wurden 10 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung gegeben und sogleich der Jod-Überschuß mit $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat unter Anwendung von Stärkekleister zurücktitriert. Die hierbei gewonnenen quantitativen Resultate zeigt Tabelle I.

Tabelle I.

Dissoziation der Natriumbisulfit-Verbindung des *p*-Nitrobenzol-azo- β -naphthols in Abhängigkeit von der Verdünnung der Lösung.
Angewendet je 25 ccm $n/100$ -Lösung, 1,985 g Sbst. im 1 enthaltend.

ccm Wasser zugesetzt	Konzentrat. d. erhalten. Lösg.	Relativ. Verdünn.	Jodlösung ($n/100$) gebunden ccm	SO ₂ jodometr. bestimmt / Gesamt- SO ₂ in %
0	$\frac{1}{100}$ -n.	1	1.67	6.68
25	$\frac{1}{200}$ -n.	2	1.78	7.12
100	$\frac{1}{500}$ -n.	5	2.2	8.8
225	$\frac{1}{1000}$ -n.	10	2.48	9.92
275	$\frac{1}{1200}$ -n.	12	2.64	10.56
350	$\frac{1}{1500}$ -n.	15	2.77	11.08

Wie man sieht, steigt die Dissoziation parallel mit der Verminderung der Konzentration.

B. Einfluß eines Zusatzes von Bicarbonat (Hydroxyl-Ion).

In 9 Kolben aus Jenenser Glas, die vorbereitet und ausgerüstet waren wie beim vorigen Versuch, wurden je 50 ccm derselben Lösung der Bisulfit-Verbindung eingeführt. In die Kölbchen wurden dann verschiedene Mengen $\frac{1}{10}$ -n. Natriumbicarbonat-Lösung gegeben und so viel Wasser, daß in allen Fällen die Konzentration der Bisulfit-Verbindung die gleiche blieb und hierdurch der Einfluß allein der Verdünnung auf die Dissoziation eliminiert wurde. Die Kölbchen wurden im Thermostat 24 Stdn. auf 25° erhalten und darauf ihr Inhalt jodometrisch bestimmt wie unter A. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II.

Dissoziation der Natriumbisulfit-Verbindung des *p*-Nitrobenzol-azo- β -naphthols in wäßriger Lösung in Abhängigkeit vom Natriumbicarbonat-Zusatz.

Angewendet je 50 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Lösung der Verbindung.

ccm Wasser hinzugefügt	ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaHCO ₃ -Lösg.	Äquivalent. NaHCO ₃	$\frac{1}{100}$ -n. Jodlösg. gebunden ccm	SO ₂ jodometr. bestimmt / Gesamt- SO ₂ in %
25	0	0	2.68	5.58
24.90	0.1	0.04	9.68	19.36
24.75	0.25	0.1	14.76	29.52
24.5	0.5	0.2	18.5	37.00
23.75	1.25	0.5	26.74	53.48
22.5	2.5	1	31.14	62.28
20.0	5.0	2	33.8	67.6
12.5	12.5	5	34.0	68.0
0	25	10	36.5	73

Wir sehen also, daß die Dissoziation unserer Verbindung parallel mit wachsender Konzentration des Alkalis in der Lösung fortschreitet.

C. Einfluß des Zusatzes von Salzsäure (Wasserstoff-Ion).

In 9 Jena-Kolben wurden je 25 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Lösung der Bisulfit-Verbindung angesetzt. In jedes Kölbchen wurde $\frac{1}{20}$ -n. Salzsäure gegeben und (gegebenenfalls) Wasser zur Auffüllung aller Kolben auf dasselbe Volumen. Im übrigen wurden die Versuche ähnlich angestellt wie oben. Die Temperatur des Thermostaten betrug 25°, die Versuchszeit 24 Stdn. Die Ergebnisse sind in Tabelle III niedergelgt.

Tabelle III.

Dissoziation der Bisulfit-Verbindung des *p*-Nitrobenzol-azo- β -naphthols in wäßriger Lösung in Abhängigkeit vom Salzsäure-Zusatz.

Angewendet je 25 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Lösung der Verbindung.

ccm Wasser hinzugefügt	ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure	Äquivalent. HCl	$\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. gebunden ccm	SO ₂ jodometr. bestimmt / Gesamt-SO ₂ in %
25	0	0	2.3	9.2
24.95	0.05	0.02	0.96	3.84
24.75	0.25	0.1	0.80	3.2
24.5	0.5	0.2	0.59	2.36
23.75	1.25	0.5	0.46	1.84
22.5	2.5	1	0.45	1.8
20	5	2	0.43	1.72
12.5	12.5	5	0.43	1.72
0	25	10	0.39	1.56

In diesem Falle ist eine Verzögerung der Dissoziation zu beobachten, die schon nach dem Zusatz geringer Mengen Salzsäure einsetzt und sich noch mehr ausprägt mit steigender Säure-Konzentration bis 0.5 Äquival. HCl; eine weitere Steigerung der Beständigkeit ist kaum bemerkbar.

Die neue Bisulfit-Verbindung unterscheidet sich mithin in diesen Eigenschaften ihrer wäßrigen Lösungen nicht von den Bisulfit-Verbindungen der Azonaphthol-Farbstoffe⁵⁾ und der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1)⁶⁾, die der eine von uns früher untersucht hat.

⁵⁾ N. N. Woroshtzow, a. a. O.

⁶⁾ N. N. Woroshtzow, B. **62**, 57 [1929]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 483 [1929].