

**194. Arthur A. Noyes und Arthur A. Clement:
Ueber die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols in
Schwefelsäurelösung.**

[Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

Als wir diese Untersuchung unternahmen, lagen über die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols keine erfolgreichen Versuche vor. In der neuesten Zeit haben sich jedoch mehrere Forscher damit beschäftigt. Haeussermann¹⁾ löste das Nitrobenzol in alkoholischer Natronlauge und in schwefelsäurehaltigem Alkohol und erhielt als Producte der Reduction im ersten Falle Hydrazobenzol und im zweiten Benzdinsulfat. Bei der elektrolytischen Reduction der Nitrobenzolsulfonsäure in wässriger Lösung dagegen erhielt er in glatter Reaction die *m*-Sulfanilsäure. Elbs²⁾, indem er die Reduction früher unterbrach, erhielt in alkoholischer Natronlauge Azoxy- und Azobenzol, in schwefelsäurehaltigem Alkohol unter Benutzung von Zink als Kathode wurde merkwürdiger Weise Anilin gebildet. Endlich haben Gattermann und Koppert³⁾ die Reduction in ziemlich starker Schwefelsäure ausgeführt und *p*-Amidophenolsulfat als Product erhalten. Es sei uns erlaubt, auch unsere Versuche, welche zu einem etwas verschiedenen Resultat geführt haben, mitzutheilen. Die Ausführungsmethode, sowie das Ergebniss waren denen von Gattermann und Koppert ähnlich, aber nicht identisch; denn wir haben ganz concentrirte Schwefelsäure als Lösungsmittel gebraucht und die Paramidophenolsulfonsäure als Product erhalten.

Unser Verfahren war folgendes: Wir lösten 50 g Nitrobenzol in 200 g concentrirter Schwefelsäure (1.84 spec. Gewicht). In diese Lösung wurden eine Platinelektrode von grosser Oberfläche und eine poröse Thonzelle, worin concentrirte Schwefelsäure und eine kleine Platinelektrode sich befanden, eingeführt. Das äussere Gefäss wurde mit einem Asbestmantel umgeben und ein Strom von etwa 3 Ampere (Spannung 5 Volt) wurde während 15 Stunden durch die Lösung geleitet. Die Temperatur blieb zwischen 80 und 90° ohne äussere Erwärmung. Die Lösung wurde kurz nach dem Anfang tiefblau. Die Schwefelsäure in der porösen Zelle wurde theilweise durch osmotische Wirkung ausgezogen; die übrige blieb vollständig farblos und wurde allmählich stark rauchend. Dieses geschah offenbar durch die Zersetzung des SO₄-Ions an der Anode in SO₃ und Sauerstoff und die Auflösung des ersteren in der Schwefelsäure. Das spec. Gewicht (bei 20°) stieg bei einem Versuch bis zu 1.94. Es ist aber zweckmässiger, die Säure in der Zelle von Zeit zu Zeit zu verdünnen, da sonst der Widerstand sehr gross wird.

1) Chemiker-Zeitung 17, 129, 209. 2) ibid. 17, 210. 3) ibid. 17, 210.

Das Product der Reduction wird dadurch isolirt, dass man den Inhalt des Gefässes mit drei bis vier Theilen Wasser verdünnt und filtrirt. Eine grünlichschwarze Masse bleibt auf dem Filter zurück. Man behandelt diese mit Natronlauge, filtrirt den aus Schwefel und Kohle bestehenden Rückstand ab und neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure. Es scheidet sich dabei ein bläulichweisser, atlasglänzender Niederschlag aus, welchen man durch Wiederauflösen in Alkali und Ausfällen mit Säure oder durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser weiter reinigen kann. Dieser Körper erwies sich als eine Sulfonsäure, welche fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether war. Sie reducirt Silbernitratlösung schon in der Kälte unter Erzeugung einer Purpurfarbe, und die Lösungen ihrer Salze bräunen sich schnell an der Luft. Sie enthält Krystallisationswasser, welches schon bei 100° vollständig weggeht. Sie zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Eine Analyse der wasserfreien Säure zeigte, dass sie Amidophenolsulfonsäure ist.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(NH_2)(OH)(HSO_3)$

Procente: C 38.09, H 3.70, N 7.41, SO_3H^1) 42.33.

Gef. » » 38.11, » 3.87, » 7.06, » 42.79.

Ihren Eigenschaften nach ist sie offenbar die Paramidophenol-orthosulfonsäure.

Die Ausbeute von 50 g Nitrobenzol betrug bei drei Versuchen 30 g wasserfreie Säure oder 40 pCt. der theoretischen. Besondere Versuche zeigten, dass die Ausbeute kleiner war, wenn zwei Theile Schwefelsäure statt vier auf einen Theil Nitrobenzol angewandt wurden. Auch bei niedrigerer Temperatur ($50-60^{\circ}$) war das Resultat weniger günstig. Oberhalb 100° dagegen tritt Verkohlung ein.

Die Versuche von Gattermann und Koppert sind von unseren nur darin verschieden, dass sie die Lösung des Nitrobenzols in Schwefelsäure mit so viel Wasser versetzen, dass Ausscheidung von Nitrobenzol beginnt. Sie erhalten jedoch keine Sulfonsäure, sondern das Sulfat des Paramidophenols. Es ist möglich nur etwa 4 g Wasser zu 150 g Schwefelsäure (1.83 spec. Gew.) ohne Fällung zuzusetzen, doch genügt dieses, die Bildung der Sulfonsäure vollständig zu verhindern, wie wir auch durch einen Versuch ermittelt haben.

Es ist bemerkenswerth, dass Brunner und Kraemer²⁾ bei Erwärmung von Nitrobenzol mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure auch die *p*-Amidophenolsulfonsäure erhielten. Bei ihren Versuchen spielte offenbar das Resorcin die Rolle des Reductionsmittels.

Die Leichtigkeit der Abspaltung der Sulfogruppe haben wir auch untersucht. Dieses geschieht quantitativ, wenn man die Säure mit

¹⁾ Durch Titration mit Alkali bestimmt.

²⁾ Diese Berichte 17, 1867.

starker Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 170° erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich schöne grosse Krystalle von Paramidophenolhydrochlorat aus. Die Temperatur, bei welcher die Zersetzung merklich zu werden beginnt, ist zu 150—155° bestimmt worden.

Das *p*-Amidophenol selbst ist bekanntlich ein vorzüglicher photographischer Entwickler. Hr. W. K. Gaylord und wir haben zum Vergleich seine Sulfonsäure in dieser Richtung untersucht. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Einführung der Sulfogruppe die Wirkung sehr verzögert, so dass nur bei langer Dauer der Entwicklung und unter Benutzung grosser Mengen der Säure gute Negative zu erhalten sind.

Endlich sei bemerkt, dass weder *o*-Nitrotoluol noch α -Nitronaphtalin unter gleichen Umständen reducirt eine unlösliche Sulfonsäure liefern, sondern es wird in beiden Fällen das Sulfat einer leicht oxydirbaren Basis gebildet.

Boston, im März 1893. Massachusetts Institute of Technology.

195. A. Bernthsen: Ueber *m*-Amidodialkyl-*o*-toluidine.

[Entgegnung an Herrn A. Weinberg.]

(Eingegangen am 13. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im letzten Heft der Berichte¹⁾ kommt A. Weinberg auf seine frühere Mittheilung²⁾ über Meta- (er sagt Para-)amidodialkyl-*o*-toluidin zurück und versucht, den früher behaupteten und von mir bestrittenen Gegensatz zwischen diesen Basen einerseits und *p*-Amidodimethylanilin andererseits durch ein neues Argument aufrecht zu erhalten. Er erblickt einen solchen Gegensatz nunmehr in dem Umstand, dass die genannte Thiosulfonsäure »in keiner Weise in das dem Methylenblau entsprechende Tetralkylditoluthionin« (durch Zusammenoxydiren mit Dialkyl-*o*-toluidin) übergeführt werden könne.

Bei dieser Argumentation widerfährt Hrn. Weinberg indess das Missgeschick, zu übersehen, dass Dialkyl-*o*-toluidin, welches bekanntlich überhaupt sehr wenig reactionsfähig ist, auch mit Amidodimethylanilinthiosulfonsäure und Chromat nicht zusammentritt, also als zweite Componente (als Monamin) zur Darstellung von Thioninfarbstoffen überhaupt nicht verwendbar ist. Damit ist denn auch der von Hrn. A. Weinberg gezogene Schluss hinfällig.

Uebrigens ist die Frage nach der eventuellen Darstellbarkeit eines Tetralkylditoluthionins aus *p*-Amidodialkyl-*o*-toluidin in der seitherigen Discussion gar nicht berührt worden, sodass Hr. Weinberg

¹⁾ Diese Berichte 26, 307.

²⁾ Diese Berichte 25, 1610.