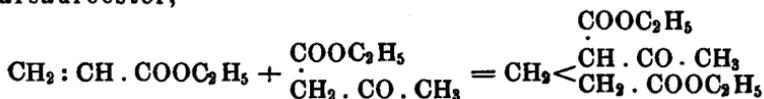


von Dihydroresorcin einen directen Vergleich der verschiedenen Präparate, ihrer Dioxime und Formaldehydverbindungen ermöglichte.

Die besprochenen Reactionen können zu den einfachsten gezählt werden, welche den Uebergang zwischen aromatischen und aliphatischen Verbindungen veranschaulichen.

Die Darstellung des Dihydroresorcins gelingt nicht aus Natriumacetessigester und Acrylsäureester. Es entsteht  $\alpha$ -Acetglutarsäureester,



aber die Ringschliessung findet unter den üblichen Bedingungen nicht statt.

Ueber diese Versuche werde ich gemeinsam mit Hrn. Knötzsich berichten.

#### 467. Arthur A. Noyes und John J. Dorrance: Die elektrolitische Reduction von Paranitroverbindungen in Schwefelsäurelösung.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. v. Dechend.)

##### Einleitung.

Noyes und Clement <sup>1)</sup> haben vor einiger Zeit gezeigt, dass das Nitrobenzol in Schwefelsäurelösung durch elektrolytischen Wasserstoff in die Paraamidophenolsulfonsäure verwandelt wird. Seitdem ist durch die Untersuchungen von Gattermann und seinen Schülern <sup>2)</sup> bewiesen worden, dass dieses Verhalten eine allgemeine Charakteristik der aromatischen Nitroverbindungen bildet, indem stets eins der Sauerstoffatome der Nitrogruppe während der Reduction in die Parastellung unter Bildung einer Hydroxylgruppe wandert. Es ist aber einleuchtend, dass dieses nicht stattfinden kann, wenn die Parastellung zur Nitrogruppe von einem anderen Element oder Radical als Wasserstoff besetzt ist. Der Zweck unserer Untersuchung war nun, die Natur der Reductionsproducte einer Anzahl solcher Verbindungen zu ermitteln, um das unterliegende allgemeine Princip, wenn ein solches existirt, zu entdecken. Blos drei solcher Verbindungen hatte man vorher in dieser Beziehung erforscht, nämlich das Paranitrotoluol und das Paranitroorthotoluol von Gattermann <sup>3)</sup> und die Paranitrobenzoëssäure von Noyes und Clement <sup>4)</sup>. Wir haben nun drei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 990.

<sup>2)</sup> ibid. 26, 1844, 2810; 27, 1927.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1850, 1852. <sup>4)</sup> American Chemical Journal 16, 511.

weitere Substanzen, Paranitranilin, Parantropbenol und Parachlor-nitrobenzol, untersucht, und wollen die Ergebnisse mittheilen.

#### Ausführungsweise der Versuche.

Die Ausführungsweise der Reduction war in allen Fällen wesentlich dieselbe. Der Apparat bestand aus einem kleinen Becherglas, an dessen Seiten eine grosse Platinelektrode dicht angepasst wurde und in welches eine cylindrische, mit einer kleinen Platinelektrode versehene poröse Zelle gestellt wurde. Die Zelle beschickte man anfangs mit concentrirter Schwefelsäure und setzte von Zeit zu Zeit während der Elektrolyse kleine Mengen verdünnter Säure hinzu, als der Zelleninhalt rauchend wurde. Die zu elektrolysirende Lösung bereitete man durch Auflösung von 20—30 g Substanz in  $2\frac{1}{2}$ —3 mal ihrem Gewicht von starker Schwefelsäure und führte sie in das Becherglas ausserhalb der Zelle hinein. Man leitete dann durch die Lösung einen Strom von ein oder zwei Ampère während 40—50 Stunden.

Das Reductionsproduct schlug sich entweder während der Elektrolyse oder nach dem Erkalten nieder. Es wurde auf einem gehärteten Filter gesammelt und durch Ausbreiten auf poröse Platten getrocknet. Das Filtrat wurde mit einem gleichen Volum Wasser versetzt und ein etwaiger Niederschlag mit dem ursprünglichen vereinigt. Die nachherige Behandlung war in den verschiedenen Fällen verschieden und wird unter den einzelnen Substanzen beschrieben.

#### Reduction des Paranitranilins.

Das angewandte Paranitranilin war zum Theil ein Kahlbaum-sches Präparat und zum Theil von uns selbst nach den Angaben von Noeltig und Collin <sup>1)</sup> dargestellt. Es zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 146°.

Das auf Thonplatten getrocknete Reductionsproduct wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Es erwies sich, dass es aus Paradiamidobenzolsulfat bestand. Es war in kaltem Wasser sehr schwer löslich <sup>2)</sup> und seine Lösung wurde durch Eisenchlorid violett gefärbt. Seine Analyse lieferte folgende Ergebnisse.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_2SO_4$ .

	Procente: C 34.94,	H 4.85,
Gef. » »	35.10, 35.18, 35.08,	» 4.99, 4.92, 5.08,
	Ber. Procente: $SO_3$ 38.85.	
Gef. » »	38.32, 38.68, 38.04,	38.44.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 262.

<sup>2)</sup> Widersprechende Angaben befinden sich in der Literatur über die Löslichkeit dieses Salzes (vgl. Nietzki, diese Berichte 11, 1098, und Vignon, Bull. soc. chim. 50, 153). Die Angabe von Vignon, dass es in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist, ist nach unserer Erfahrung richtig.

## Reduction des Paranitrophenols.

Eine Probe der Substanz von Kahlbaum, welche den richtigen Schmp. (113°) hatte, wurde benutzt.

Das Reductionsproduct war selbst in kochendem Wasser praktisch unlöslich, es löst sich aber leicht in Natronlauge und Sodalösung. Es wurde durch Auflösen in der letzteren, Filtriren und sofortiges Ansäuern mit Salzsäure gereinigt. Man wusch den Niederschlag nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether und trocknete ihn bei 125°. Die Ausbeute aus 30 g Nitrophenol betrug 12 g.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften und die Analyse des Körpers identificiren ihn als die *p*-Amidophenolsulfonsäure. Er reducirte Silbernitratlösung in der Kälte unter Erzeugung einer violetten Farbe und bräunte sich schnell in alkalischer Lösung durch Oxydation. Die Sulfogruppe wurde beim Erwärmen bis 180° mit starker Salzsäure abgespalten, und das Hydrochlorat der Basis krystallisirte aus der kalt gewordenen Lösung. Die daraus gewonnene Basis schmolz, ebenso wie das Paraamidophenol, bei 183° unter Zersetzung. Uebrigens zeigte sie die charakteristische Farbenreaction dieser Substanz mit Chlorkalk und Eisenchlorid.

Die Analyse der Sulfonsäure ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für  $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot OH \cdot SO_3H$ .

Procente: N 38.09, S 3.70.

Gef. » » 38.06, » 4.13.

## Reduction des Parachlornitrobenzols.

Wir benutzten auch in diesem Falle ein Kahlbaum'sches Präparat vom Schmp. 83°. Das Reductionsproduct erwies sich wiederum als eine Sulfonsäure, und es wurde genau so wie dasjenige des Nitrophenols gereinigt. Es war nach einer qualitativen Prüfung chlorfrei. Es zeigte in der That alle charakteristischen Eigenschaften der *p*-Amidophenolsulfonsäure, indem es in heissem Wasser fast unlöslich war, in alkalischer Lösung sich schnell bräunte und Silbernitratlösung leicht reducirte. Es wurde derselben Behandlung wie das Product aus Nitrophenol mit identischen Resultaten unterworfen. Ausserdem stellten wir durch Kochen mit Essigsäureanhydrid das Diacetylderivat der Basis dar und fanden seinen Schmelzpunkt bei 149°. (Diacetylparaamidophenol schmilzt nach Ladenburg bei 150—151°.)

Die folgende Analyse wurde von der Sulfonsäure gemacht:

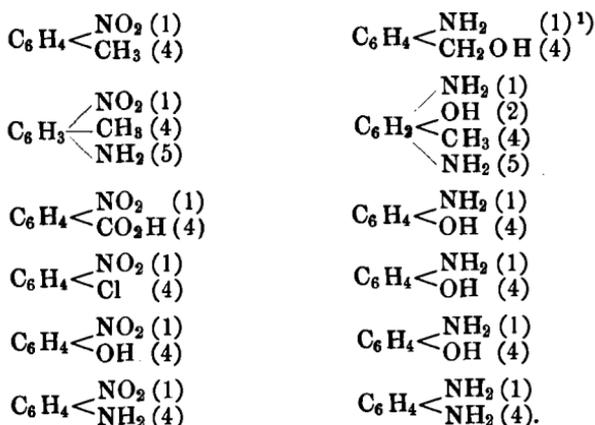
Analyse: Ber. für  $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot OH \cdot SO_3H$ .

Procente: C 38.09, H 3.70.

Gef. » » 38.02, » 3.90.

## Discussion der Resultate.

Die Paranitroverbindungen, welche bisher der elektrolytischen Reduction unterworfen worden sind, sind neben ihren Reductionsproducten hier zusammengestellt.



Die auffallendsten dieser Ergebnisse sind diejenigen mit der Nitrobenzoesäure und dem Chlornitrobenzol, indem die zum Nitro-radical in Parastellung befindliche Gruppe in beiden Fällen durch den Sauerstoff ausgetrieben wird. Ob dieses Verhalten, wie nicht unwahrscheinlich erscheint, ein allgemeines Kennzeichen von Nitroverbindungen mit negativen Paragruppen ist, muss durch eine Untersuchung anderer solcher Körper festgestellt werden.

Es ist auch bemerkenswerth, dass das Sauerstoffatom in blos einem der sechs Fälle, dem des Nitrotoluidins, irgend welche Tendenz aufweist, in eine andere als die Parastellung zu wandern.

Boston, Massachusetts Institute of Technology, August 1895.

**468. C. Blacher: Synthesen mittels Natramidverbindungen.**  
(Weitere Mittheilung.)

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Da ich durch Aenderung meiner Stellung in der Lage bin, meine Untersuchungen in diesem Gebiete bis auf weiteres unterbrechen zu müssen, so will ich die mittlerweile ausgeführten weiteren Versuche noch in Folgendem anführen und kann die Bitte, mir dieses Gebiet zu überlassen, nicht mehr aufrecht erhalten.

Ich habe noch weiter studirt: die Darstellung der Natramidverbindungen und die Einwirkung von halogenisirten Kohlenwasserstoffen, Säureanhydriden und Estern auf dieselben.

<sup>1)</sup> Die thatsächlich isolirte Substanz war ein Condensationsproduct von diesem mit einer zweiten Molekel von Paranitrotoluol. Dieses ist aber unzweifelhaft das primäre Reductionsproduct.