

562. E. Grandmougin: Verwendung von Natriumhydrosulfit als Reductionsmittel.

[II. Mittheilung.]

(Eingeg. am 1. October 1906; mitgeth. in der Sitzung am 8. October von Hrn. F. Ullmann.)

In einer ersten Mittheilung hatte ich gezeigt¹⁾, dass sich das Natriumhydrosulfit in vielen Fällen zur Reduction von Azofarbstoffen vortrefflich eignet und vor dem sehr viel gebrauchten Zinnsalz und andern Reductionsmitteln gewisse Vortheile bieten kann.

Das Hydrosulfit ist aber nicht nur zu Constitutionsbestimmungen geeignet, es lässt sich auch sehr oft vortheilhaft, da es in der Anwendung billiger als Zinnsalz zu stehen kommt, zum präparativen Arbeiten verwenden.

So wird zum Beispiel die früher gegebene Vorschrift zur Herstellung von β -Naphtochinon²⁾ nach dem neuen Verfahren wie folgt auszuführen sein:

Herstellung von β -Naphtochinon aus Orange II.

Zur siedenden Auflösung von 100 g Orange II in ca. $\frac{3}{4}$ L Wasser giebt man unter gutem Rühren und portionenweise ca. 100 g Natriumhydrosulfit conc. der Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik trocken zu und kocht so lange, bis eine Probe, auf Filtrierpapier gebracht, einen farblosen Ring um das schwach gefärbte krystallinische Amidonaphtol ergiebt. Sollte auch bei längerem Kochen ein gelber Hof entstehen, so giebt man noch etwas Hydrosulfit zu. Nach erfolgter Reduction wird nun abgekühlt, das Amidonaphtol abgenutscht, mit etwas kaltem Wasser nachgewaschen und zur Oxydation in 200 ccm verdünnter Schwefelsäure 1:2 aufgeschlämmt resp. gelöst. Man kühlt zweckmässig durch einige hineingeworfene Eisstücke ab und giesst nun eine Auflösung von 30 g Natriumbichromat hinzu. Das Naphtochinon scheidet sich sofort aus, wird abfiltriert, gut ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute ist dieselbe wie nach dem früheren Verfahren. Aus der sulfithaltigen Mutterlauge kann durch Zusatz von Salzsäure die Sulfanilsäure krystallinisch abgeschieden und mit guter Ausbeute zurückgewonnen und charakterisirt werden.

Darstellung von 1.4-Naphtylendiamin.

Auch das Benzol-azo- α -naphtylamin wird von Hydrosulfit sehr glatt reducirt; daher eignet sich diese Methode ganz gut zur Gewinnung des 1.4-Naphtylendiamins. Man verfährt nach erfolg-

¹⁾ Diese Berichte 39, 2494 [1906].

²⁾ E. Grandmougin und O. Michel, diese Berichte 25, 981 [1892].

ter Spaltung wie Bamberger u. Schieffelin¹⁾ angeben; man fällt in der Reduktionsflüssigkeit das Sulfat des Naphtylendiamins mit verd. Schwefelsäure aus, und zerlegt es hierauf durch Sodalösung.

Die sonst leicht oxydable Base kann nahezu farblos und in beständigem Zustande durch die Vacuumdestillation erhalten werden (Schmp. 120°). Sie theilt mit dem *p*-Phenylendiamin die Eigenschaft, durch Oxydation ein äusserst tiefes und echtes Braun zu erzeugen.

Noch in zahlreichen Fällen hat sich die Hydrosulfit-Reduktionsmethode zur Herstellung von Spaltungsproducten der Azofarbstoffe bewährt; wir gedenken, gelegentlich an anderer Stelle weitere Beispiele dafür zu bringen.

Es lässt sich aber das Hydrosulfit auch zur Reduktion anderer Gruppen verwenden als der Azogruppe²⁾.

Wir sahen bereits, dass das Nitroso- β -naphtol durch die Reduktion unter gleichzeitiger Sulfurierung in eine Sulfosäure des Amidonaphtols verwandelt wird.

Von weiteren Reduktionsversuchen seien noch erwähnt:

Reduction der Nitrogruppe.

Die Nitrogruppe wird, wenn auch schwieriger, durch Hydrosulfit zur Amidogruppe reducirt.

Aus Nitrobenzol erhält man, allerdings mit schlechter Ausbeute, Anilin, welches in gewohnter Weise (Diazoreaction, Tribromanilin u. s. f.) nachgewiesen wurde.

Es bestätigt also dieser Versuch das von Dr. Kappf erhaltene Resultat³⁾, dass aus Nitrobenzol durch Einwirkung von Natriumsulfit und Ameisensäurem Natrium Anilin entsteht, denn durch Wechselwirkung der beiden genannten Substanzen bildet sich bekanntlich Hydrosulfit⁴⁾.

Auch *o*-Nitrophenol lässt sich zu Amidophenol reduciren. Man versetzt die alkalische kochende *o*-Nitrophenollösung mit der nöthigen Menge Hydrosulfit; beim Abkühlen scheidet sich blendend

¹⁾ Diese Berichte **22**, 1381 [1889].

²⁾ Siehe auch P. Goldberger, Oester. Chem.-Ztg. **3**, 470; Chem. Centralblatt **1900**, I, 1014, der Bisulfit und Zink zu Reduktionszwecken gebrauchte. Selbstverständlich ist der Gebrauch von Natriumhydrosulfit weit praktischer. Die Reduktion der Nitrogruppe mit Natriumhydrosulfit wurde bereits von P. Aloy, A. Frébault und A. Rabaut (Chem. Centralblatt **1905**, I, 1602 u. **1905**, II, 229) studirt. Unsere Resultate decken sich mit den Erfahrungen dieser Autoren.

³⁾ Dr. S. Kappf, D. P.-A. K 28905.

⁴⁾ Dubosc, R.-G.-M., Chem. Centralblatt **1905**, 99.

weisses, prachtvoll krystallisirtes *o*-Amidophenol aus vom Schmp. 174°.

Doch wird im allgemeinen die Reduction der Nitrogruppe vortheilhafter durch das billigere Schwefelnatrium auszuführen sein, das oft recht vorzügliche Dienste leistet.

Gerade die Reduction des *o*-Nitrophenols zu *o*-Amidophenol geht mit Schwefelnatrium sehr gut¹⁾ und mit vorzüglicher Ausbeute, wenn auch das erhaltene Product nicht so tadellos herauskommt wie nach der Hydrosulfitmethode.

Reduction der Chinone.

Die Chinone werden, wie das schon a priori leicht vorauszu-sehen war, glatt zu den entsprechenden Hydrochinonen reducirt.

So liefert:

Benzochinon mit Hydrosulfit reducirt: Hydrochinon, β -Naphtochinon das zugehörige β -Hydronaphtochinon, Phenanthrenchinon wie mit schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff mit vorzüglicher Ausbeute das Phenanthrenhydrochinon.

In einzelnen Fällen kann diese Reducionsmethode vor den bisher üblichen gewisse Vortheile bieten.

So z. B. bei der

Reduction des Anthrachinons zu Oxanthranol.

Man schlämmt 2 g fein vertheiltes Anthrachinon in 20–25 g Alkohol auf, erhitzt zum Sieden und giebt eine Lösung von 5 g Hydrosulfit concentrirt in Wasser hinzu. Die Farbe des Anthrachinons schlägt rasch nach gelb grün um. Das gebildete Oxanthranol wird abfiltrirt und ausgewaschen. Es löst sich vollkommen in Alkalien mit rother Farbe auf; die alkalische Lösung entfärbt sich bekanntlich beim Schütteln mit Luft unter Rückbildung von Anthrachinon.

Zur Charakterisirung der Verbindung wurde ausserdem durch Acetylirung das von Liebermann bereits hergestellte Acetyloxanthranol²⁾ dargestellt und mit den beschriebenen Eigenschaften erhalten.

Die vorliegende Methode dürfte zur Zeit die bequemste zur Herstellung der genannten Verbindung und einfacher in der Ausführung sein, als die von Graebe und Liebermann angegebene³⁾.

¹⁾ Bereits von Hofmann, Ann. d. Chem. 103, 351 dazu verwandt.

²⁾ Ann. d. Chem. 212, 67.

³⁾ Ann. d. Chem. 160, 126.

Reduction des Benzils.

Das Benzil, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, wird in alkoholischer Lösung durch Hydrosulfit vollkommen glatt zu Benzoin reducirt, das durch den Schmelzpunkt 134° , die Krystallform und durch Acetylierung identificirt wurde.

Das Acetylproduct wurde sowohl nach der alten Zinin'schen Vorschrift¹⁾ mit Acetylchlorid, als rascher mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid hergestellt.

Nach beiden Methoden erhalten, erwies es sich als identisch und zeigte die bekannten Eigenschaften²⁾.

Noch in anderen Fällen lässt sich das Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel für organische Substanzen verwenden. So dürfte auch die von Binz³⁾ beobachtete Bildung von Dimethylsulfon aus Dimethylsulfat weniger einer Veresterung der hydroschwefligen Säure, als vielmehr der Reduction des Dimethylsulfats seine Entstehung verdanken.

Ich gedenke über weitere Reductionsversuche zu berichten, sobald die betreffenden Arbeiten zum Abschluss gelangt sein werden.

Bei der Ausführung der vorliegenden Versuche wurde ich von Hrn. E. Bodmer bestens unterstützt.

Zürich, Chem. techn. Laboratorium des Polytechnicums.

563. J. König: Zur Kenntniss der pflanzlichen Zellmembran.

[Aus der agric.-chem. Versuchsstation⁴⁾ in Münster i. W.]

(Eingegangen am 8. October 1906; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

In der pflanzlichen Zellmembran wurden in den letzten Jahren verschiedene neue Bestandtheile aufgefunden; von diesen sind die Hemicellulosen (leicht hydrolysirbare Hexosane und Pentosane), sowie die Inkrusten [Bitterstoffe, Gerbstoffe, Farbstoffe, Pektinstoffe, gummi- und schleimliefernde Stoffe, die aromatischen Aldehyde (Coniferin, Vanillin und Hadromal)] in verdünnten Säuren oder Alkalien löslich, während die Inkrusten (das Liginin bzw. die Lignine, das Suberin und das von uns nachgewiesene Cutin) neben dem Hauptbestandtheil

¹⁾ Ann. d. Chem. 104, 120.

²⁾ V. Pápcke, diese Berichte 21, 1336 [1888].

³⁾ Diese Berichte 37, 3549 [1904].

⁴⁾ Die nachstehend angegebenen Versuche sind in Gemeinschaft mit den HHrn. Dr. A. Fürstenberg und Dr. R. Murdfield ausgeführt worden.