

der als Zwischenprodukt an zusehenden Tetrahydroxy-abietinsäure stehen geblieben.

In der neben dieser Säure ebenfalls durch Auskochen mit Wasser aus dem Oxydationsharz gewonnenen sauren Substanz, die im Gegensatz zu der Tetrahydroxysäure von kaltem Aceton leicht aufgenommen worden war, scheint eine Ketonsäure vorzuliegen, da sie mit essigsaurem Phenylhydrazin reagierte. Das abgeschiedene Produkt war indessen von so schmieriger Beschaffenheit, daß es zur Regenerierung bzw. Charakterisierung der ursprünglichen Säure nicht benutzt werden konnte.

Die weitere Oxydation von Tetrahydroxy-abietinsäure sowohl mit Kaliumpermanganatlösung als auch mit Salpetersäure in der Wärme hat dagegen bereits zu einem Resultat geführt, indem es mir gelungen ist, zu krystallisierenden Substanzen zu gelangen. Über diese Versuche, die mich zurzeit noch beschäftigen, hoffe ich bald an dieser Stelle weiter berichten zu können.

Aachen, den 2. November 1909.

623. Fr. Fichter und Walter Bernoulli: Die elektrolytische Reduktion des 2-Nitro-toluol-4-sulfochlorids.

(Eingegangen am 1. November 1909.)

Die elektrolytische Reduktion aromatischer Sulfochloride an Bleikathoden in schwefelsaurer Lösung führt bei Anwendung genügender Stromdichte und Stromkonzentration unter intermediärer Bildung von Sulfinsäuren zu Mercaptanen¹⁾. Dabei entwickelt sich gegen Ende der Reaktion Wasserstoff, und zur Erzielung guter Ausbeuten ist es notwendig, etwa das Anderthalbfache der berechneten Strommenge einzuführen. Eine gewisse Schwierigkeit liegt ferner darin, daß die Sulfochloride in Alkohol bzw. alkoholischer Schwefelsäure gelöst werden müssen, wodurch die Möglichkeit unerwünschter Nebenreaktionen entsteht.

Ist aber in dem Sulfochlorid eine Nitrogruppe vorhanden, so setzt die Reduktion zuerst an ihr ein; das entstehende Aminoderivat löst sich leicht in der sauren Kathodenflüssigkeit, und dadurch wird eine besonders glatte Durchführung der Reduktion des Sulfochlorids bzw. der Sulfinsäure ermöglicht. Zur näheren Untersuchung dieser

¹⁾ Verh. d. Naturf. Ges. in Basel **19**, 37 [1908]; Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 310 [1907].

Verhältnisse diente uns die Reduktion des Chlorids der 2-Nitrotoluol-4-sulfosäure.

2-Nitro-toluol-4-sulfosaures Natrium¹⁾.

97 g toluol-4-sulfosaures Natrium werden in kleinen Portionen in eine erkaltete Mischung von 73 ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) und 111 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen; nach dem Abkühlen wird mit 400 ccm Eiswasser vermischt und durch Zusatz von 300 ccm gesättigter Kochsalzlösung gefällt. Das 2-nitrotoluol-4-sulfosaure Natrium bildet gelblichweiße, glänzende Blättchen, läßt sich aus Wasser umkrystallisieren und verwittert im Exsiccator.

$C_7H_6O_5NSNa + H_2O$. Ber. H_2O 7.00. Gef. H_2O 7.03.

$C_7H_6O_5NSNa$ (bei 170° getrocknet). Ber. S 13.41. Gef. S 13.52.

Das 2-nitrotoluol-4-sulfosaure Natrium gibt beim Erwärmen mit wäßriger Natronlauge eine intensiv rotgelbe Färbung.

2-Nitrotoluol-4-sulfochlorid, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(SO_2Cl)^4$.

Durch Einwirkung von 42 g Phosphorpentachlorid auf 48 g getrocknetes, fein gepulvertes 2-nitrotoluol-4-sulfosaures Natrium und halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht ein Brei, der beim Zusammenbringen mit Eiswasser und wiederholten Waschen schließlich erstarrt. Das 2-Nitrotoluol-4-sulfochlorid krystallisiert aus trockenem Äther in großen gelblichen Tafeln vom Schmp. 34° . Das von Otto und Gruber²⁾ unter dem gleichen Namen beschriebene Öl war vermutlich mit Isomeren verunreinigt.

$C_7H_6O_2NClS$. Ber. Cl 15.05, S 13.61.

Gef. » 14.86, » 13.79.

2-Nitrotoluol-4-sulfamid.

Das 2-Nitrotoluol-4-sulfamid entsteht durch Kochen von 2-Nitrotoluol-4-sulfochlorid mit verdünntem wäßrigem Ammoniak und bildet, aus Wasser umkrystallisiert, schmale, spießförmige, weiße Blättchen vom Schmp. 143° . Otto und Gruber fanden den Schmp. 128° .

$C_7H_8O_4N_2S$. Ber. C 38.85, H 3.73, N 12.99, S 14.83.

Gef. » 39.04, » 4.06, » 12.66, » 15.04.

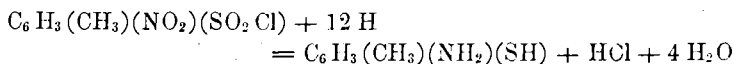
Elektrolytische Reduktion des 2-Nitro-toluol-4-sulfochlorids.

In einer Mischung von 120 ccm Alkohol und 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure suspendiert man 17.7 g möglichst fein gepulvertes 2-Ni-

¹⁾ Vgl. auch Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chem. Präparate, S. 87 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. **145**, 23 [1868].

tritoluol-4-sulfochlorid mit Hilfe eines energisch wirkenden, gläsernen Rührers, der bis an den Boden der den Kathodenraum bildenden Tonzelle reicht. Als Kathode dient ein gelochter Zylinder aus Walzblei mit 20 qcm wirksamer Oberfläche. Die Tonzelle steht in einem dickwandigen Becherglas, das eine Bleirohrschlange als Anode und doppeltnormale wäßrige Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit enthält. Die Bleischlange ist mit der Wasserleitung verbunden und erlaubt, die Temperatur auch im Innern der Tonzelle unter 20° zu halten. Die Reduktion wird mit einer Stromdichte von 0.07 Amp./qcm und mit Aufwendung des Anderthalbfachen der nach der Gleichung

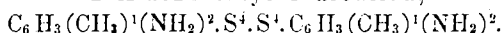


berechneten Strommenge durchgeführt. Das suspendierte Sulfochlorid löst sich bald völlig auf, infolge der zuerst eintretenden Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe, und erst nach einiger Zeit tritt an der Kathode Wasserstoff-Entwicklung ein, ein Zeichen dafür, daß nun die weniger glatt verlaufende Reduktion der Sulfochloridgruppe zur Sulfinsäure und zum Mercaptan sich abspielt.

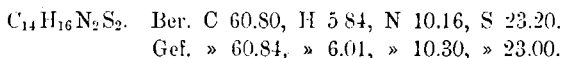
Die klare Kathodenflüssigkeit riecht mercaptanartig und gibt mit Bleiacetat eine gelbe Fällung: sie enthält das 2-Amino-tolyl-4-mercaptan als Sulfat. Läßt man sie in einem lose verschlossenen Gefäß stehen, so fällt unter gleichzeitigem Nachlassen und Aufhören der Mercaptanreaktion das Sulfat des 2-Aminotolyl-4-disulfids als weißer Niederschlag aus, in einer Ausbeute von etwas über 70%. Das in Wasser unlösliche Salz wird nach dem Auflösen in heißer verdünnter Salzsäure durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als feiner, kristallinischer Niederschlag gefällt.



2-Amino-tolyl-4-disulfid,



Durch Zersetzen des Sulfats mit warmer Natronlauge entsteht die Disulfidbase, die beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in fast farblosen, feinen, vielfach verwachsenen Nadelchen vom Schmp. 82° erhalten wird. Sie löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, aber nicht in Wasser.



2-Acetamino-tolyl-4-disulfid.

Beim Vermischen des 2-Aminotolyl-4-disulfid-Sulfats mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhält man das Acetylderivat, das nach der

Behandlung der Reaktionsmasse mit Wasser aus Alkohol oder besser aus Eisessig in ganz kleinen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 239° erhalten wird.

$C_{18}H_{20}O_2N_2S_2$. Ber. C 59.94, H 5.59, S 17.79.

Gef. » 60.06, » 5.73, » 17.86.

Basel, Oktober 1909. Universitätslaboratorium I.

624. Fr. Fichter und Otto Walter: Zur Kenntnis des *p*-Diphenylphenols.

(Eingegangen am 1. November 1909.)

Durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die α, δ -Diphenyl- α, γ -pentadien- ε -carbonsäure (I) erhielten Fr. Fichter und E. Grether¹⁾ das *p*-Diphenylphenol (II), zu dessen näherer Charakterisierung eine Anzahl Derivate dargestellt wurden. Wir haben in Ergänzung der früheren Untersuchung noch folgende zwei Abkömmlinge bereitet.

p-Toluolsulfosäureester des *p*-Diphenylphenols.

Aus einer Lösung von 2.46 g *p*-Diphenylphenol in alkoholischer Kalilauge durch Kochen mit 1.9 g *p*-Toluolsulfchlorid erhalten, kristallisiert der *p*-Toluolsulfosäureester des *p*-Diphenylphenols aus Alkohol in schönen, weißen Nadeln vom Schmp. 102°.

$C_{23}H_{20}O_3S$. Ber. S 8.00. Gef. S 8.11.

p-Nitrobenzol-azo-diphenylphenol (Formel III).

Eine diazotierte Lösung aus 1.4 g *p*-Nitranilin wird mit einer alkoholisch-alkalischen Lösung von Diphenylphenol vermischt und der Azokörper nach längerem Stehen durch Ansäuern gefällt. Der dunkelrote Niederschlag kristallisiert aus Alkohol in roten Nadelchen, die sich bei 243—245° zersetzen.

$C_{24}H_{17}O_2N_3$. Ber. C 72.91, H 4.30, N 10.63.

Gef. » 73.04, » 4.54, » 11.00.

Wir haben dann versucht, ob der Ringschluß sich mit der von Fr. Fichter und S. Hirsch²⁾ dargestellten Cinnameryl-itacon-

¹⁾ Diese Berichte **36**, 1407 [1903]. ²⁾ Diese Berichte **34**, 2188 [1901].