

308. M. Claasz: Über die Reduktion von Disulfiden durch Traubenzucker. Darstellung von Mercaptanen.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Labor. der Kgl. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 23. Juli 1912.)

Die *o*-Nitrophenyl-thioglykolsäure, $C_6H_4(NO_2).S.CH_2.COOH$, hat deshalb ein gewisses Interesse erlangt, weil sie bei der Herstellung des Sulfazons und der daraus zu gewinnenden Sulfazon-Farbstoffe¹⁾ als Zwischenprodukt auftritt. Ihre Herstellung aus *o*-Nitrophenyl-mercaptan und Monochlor-essigsäure ist in einer früheren Arbeit (l. c.) beschrieben. Die damals mit 80 % ermittelte Ausbeute bezog sich auf das Rohprodukt. Zahlreiche, später angestellte Versuche ergaben jedoch, daß die Ausbeute an reiner Säure nicht über 50—60 % hinauskommt. Zwecks technischer Darstellung der Säure mußte dieser Mangel gehoben werden.

Das erforderliche Mercaptan war aus dem Disulfid am besten zugänglich. Wegen der leichten Oxydierbarkeit des Mercaptans an der Luft war es jedoch nicht zweckmäßig, es zu isolieren, sondern es mußte in der Reduktionsmischung sogleich mit Monochloressigsäure weiter verarbeitet werden. Als Reduktionsmittel kamen deshalb nur solche in Frage, die der Kupplung in alkalischer Lösung nicht hindernd im Wege standen.

Außer den bekannten metallischen Reduktionsmitteln eignen sich zur Spaltung von Disulfiden besonders Ätznatron, auch Natriumdisulfid.

Nach Schiller und Otto²⁾ werden Disulfide durch Ätznatron nach der Gleichung:

$$4C_6H_5.S.SC_6H_5 + 8NaOH = 6C_6H_5.SNa + 2C_6H_5.SOONa + 4H_2O$$

in Mercaptan und sulfinsaures Salz gespalten. Die Ausbeuten sind deshalb nicht befriedigend.

Fromm und Wittmann³⁾ stellten dann an dem *p,p'*-Dinitrodiphenyl-disulfid fest, daß durch Ätznatron in alkoholischer Lösung außerdem noch ein alkaliunlöslicher Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_{20}N_8S_2O_4$ in nicht geringem Betrage gebildet wird, wodurch die Ausbeute an Mercaptan noch weiter vermindert wird.

Otto und Rössing⁴⁾ hatten aber weiter gezeigt, daß Disulfide durch Kaliumsulfid ziemlich glatt unter Bildung von Kaliumdisulfid

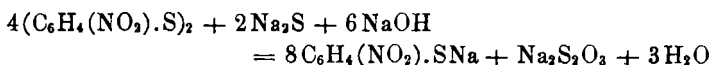
¹⁾ Claasz, B. **45**, 747 [1912]; Patentanmeldungen 21837 IV/12o und 21486 IV/12p.

²⁾ B. **9**, 1637 [1876]. ³⁾ B. **41**, 2266 [1908]. ⁴⁾ B. **19**, 3129 [1886].

nach der Gleichung $(C_6H_5.S)_2 + 2K_2S = 2C_6H_5.SK + K_2S_2$ in Mercaptan übergeführt werden.

Die Widerstandsfähigkeit der Nitrogruppen in Nitro-aryl-disulfiden gegen Reduktionsmittel war durch Cleve¹⁾ bekannt geworden, und Ekbo²⁾ gelang es nicht, selbst durch Kochen mit überschüssigem Jodwasserstoff, die Nitrogruppen in Disulfiden zu reduzieren. Diese Tatsache war für die Auffindung eines technisch brauchbaren Reduktionsmittels günstig, und so gelang es auch Brand³⁾, durch eine Kombination von Ätznatron und Natriumsulfid ein geeignetes Reduktionsmittel für Nitro-aryl-disulfide ausfindig zu machen.

Nach der Brandschen Reaktionsgleichung (l. c.):



bildet sich dabei Thiosulfat.

Dieses Reduktionsverfahren für Nitro-aryl-disulfide ist den Höchster Farbwerken durch das Patent Nr. 228868 geschützt. In der Patentschrift ist besonders hervorgehoben, daß die Alkali-nitro-thiophenolate unmittelbar, ohne weitere Abscheidung, auch technisch, weiter verarbeitet werden können.

Wie schon erwähnt, wird aber nach diesem Verfahren die *o*-Nitrophenyl-thioglykolsäure in einer Ausbeute von höchstens 50—60% erhalten. Die Ursache davon konnte bisher mit Sicherheit nicht festgestellt werden. Nachgewiesen wurde, daß das Disulfid durch das angegebene Mengenverhältnis von Ätznatron und Natriumsulfid nicht restlos gelöst wird. Es bleibt stets ein beträchtlicher Rückstand. Aus dem nach dem Abscheiden der Thioglykolsäure erhaltenen, intensiv gelbrot gefärbten Filtrat scheidet sich nach einiger Zeit ein alkal unlöslicher, brauner Körper ab. Schwefel, der beim Ansäuern der thiosulfathaltigen Lösung ausfallen müßte, konnte niemals nachgewiesen werden. Daraus ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß das Thiosulfat sich bei der Reaktion beteiligt.

Nach diesen Erfahrungen erschien es erwünscht, nach anderen Reduktionsmitteln zu suchen. Dahingehende Versuche erstreckten sich zunächst auf das Hydrosulfit. Wie zu erwarten, gelingt die Reduktion durch Hydrosulfit glatt, doch begegnet man bei der Weiterverarbeitung denselben bereits geschilderten Schwierigkeiten.

Als vortreffliches Reduktionsmittel erwies sich dann Traubenzucker in alkalischer Lösung.

¹⁾ B. 21, 1099 [1888].

²⁾ B. 35, 654 [1902].

³⁾ B. 42, 3463 [1909]; vergl. auch B. 45, 1757 [1912], Fußnote 3.

Herstellung von Arylmercaptanen wird man den Weg über die Disulfide vorziehen können, zumal Aryldisulfide gut krystallisierende und leicht zu reinigende Substanzen sind. Auch sind die Ausbeuten an Disulfiden aus Halogenverbindungen und Natriumdisulfid oder Thio-sulfat meist recht gut.

Darstellung von Thio-salicylsäure, $C_6H_4(COOH)(2).SH(1)$,
und Thiophenyl-glycin-*o*-carbonsäure,
 $C_6H_4(COOH)(2).S.CH_2.COOH(1)$.

30 g Dithio-salicylsäure, erhalten aus diazotierter Anthranilsäure und Natriumsulfid, und 21 g Traubenzucker werden in 100 ccm Wasser verteilt, durch 24 g Ätznatron in Lösung gebracht und auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis die Fällung einer angesäuerten Probe sich in Alkohol vollständig löst, was nach etwa 10 Minuten erreicht ist. Aus der erkalteten Lösung kann die Thiosalicylsäure durch Mineralsäuren quantitativ gefällt werden.

Zur Weiterverarbeitung auf Thiophenylglycin-*o*-carbonsäure ist es nicht nötig, die Säure zu isolieren. Die Lösung wird mit einer mit der erforderlichen Menge Soda neutralisierten Lösung von 20 g Monochloressigsäure in 100 ccm Wasser versetzt und ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Durch Ansäuern der erkalteten, eventuell noch filtrierten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure werden 38—40 g Thiophenylglycin-*o*-carbonsäure vom Schmp. 213° erhalten.

Darstellung von *o*-Nitrophenyl-mercaptan, $C_6H_4(NO_2)(1).SH(2)$, und *o*-Nitro-phenylthioglykolsäure, $C_6H_4(NO_2)(1).S.CH_2.COOH(2)$.

30 g *o,o'*-Dinitro-diphenyl-disulfid und 21 g Traubenzucker werden in 100 ccm Alkohol auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, nach und nach mit einer Lösung von 16 g Ätznatron in 30 g Wasser versetzt und unter öfterem Umschwenken solange erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist.

Nach dem Verdünnen mit Wasser kann das *o*-Nitro-phenyl-mercaptan durch Mineralsäuren abgeschieden werden. Soll das Mercaptan weiter verarbeitet werden, so ist die Abscheidung nicht erforderlich. Man fügt eine mit der erforderlichen Menge Soda neutralisierte Lösung von 20 g Monochloressigsäure in 500 g bis 1 l Wasser hinzu, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, läßt erkalten und fällt die *o*-Nitro-phenyl-thioglykolsäure vom Schmp. $163\text{—}164^\circ$ durch verdünnte Schwefelsäure aus. Ausbeute 38—40 g, gleich 90—95 % der Theorie.

Darstellung von Phenyl-thioglykolsäure, $C_6H_5.S.CH_2.COOH$.

20 g Diphenyl-disulfid werden in Alkohol warm gelöst, mit einer konzentriert wäßrigen Lösung von 20 g Traubenzucker versetzt und falls das

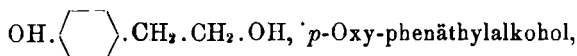
Disulfid ölig ausfallen sollte, durch weiteren Zusatz von Alkohol wieder in Lösung gebracht. In diese warme Lösung werden nach und nach 40–50 ccm einer 40-prozentigen Natronlauge eingetragen und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis eine Probe sich in Wasser klar löst. Die Lösung hat eine braune Farbe angenommen. Dann setzt man eine mit der erforderlichen Menge Soda neutralisierte Lösung von 20 g Monochloressigsäure in 300 g Wasser hinzu und erwärmt das Gemisch eine Stunde oder solange auf dem Wasserbade, bis bei einer angesäuerten Probe ein Thiophenol-Geruch nicht mehr wahrzunehmen ist. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, worauf die Phenyl-thioglykolsäure vom Schmp. 62° nach einiger Zeit sich krystallinisch abscheidet.

309. Felix Ehrlich und P. Pitschimuka: Synthesen des Tyrosols und seine Umwandlung in Hordenin.

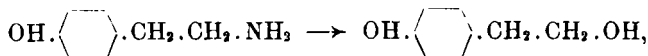
[Aus dem Landwirtsch.-technol. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 30. Juli 1912.)

Das Tyrosol von der Formel



ist zuerst von F. Ehrlich¹⁾ bei der Vergärung des Tyrosins mit Hefe entdeckt worden und wurde dann später von uns²⁾ auch durch Einwirkung gewisser Heferasen und Schimmelpilze auf *p*-Oxyphenäthylamin,



in besonders guten Ausbeuten erhalten.

Wie wir fanden, läßt sich die letztere Reaktion direkt auch rein chemisch durchführen, wenn man das salzsaure Salz des Amins in neutraler oder ganz schwach saurer Lösung mit überschüssigem Nitrit längere Zeit in der Hitze behandelt, liefert aber selbst unter den günstigsten Bedingungen nur etwa 40 % der theoretischen Ausbeute.

Neuerdings hat J. v. Braun³⁾ eine Synthese des Tyrosols beschrieben, die vom β -Phenyl-äthylalkohol über 4 Zwischenstufen zu diesem Körper führt. Wir gelangten etwas einfacher mit relativ guten Ausbeuten zu dem gleichen Ziele, indem wir von dem käuflichen ω -Phenyl-äthylamin ausgingen, dieses direkt nitrierten, den *para*-Nitrokörper mit salpetriger Säure in den Nitroalkohol verwan-

¹⁾ B. 44, 139 [1911].

²⁾ F. Ehrlich und Pitschimuka, B. 45, 1006 [1912].

³⁾ B. 45, 1274 [1912].