braucht; seine Vibrationsgeschwindigkeit kann in weiten Grenzen verändert werden, ohne dass man ihn für den Zweck zum Stillstand zu bringen braucht. Das Instrument, welches ich benutzte,

konnte zwischen 20 und 800 Schwingungen pro Sekunde variiert werden.

März 1903.

(Eingegangen: 15. April.)

DIE ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION EINIGER STILBENABKÖMMLINGE.

Von K. Elbs und R. Kremann.

Der bekannte Farbstoff **Sonnengelb**, welcher durch Erwärmen von *p*-Nitrotoluolsulfonsäure mit Natronlauge dargestellt wird, ist keine einheitliche Substanz. Immerhin ist die Ansicht, dass das **Sonnengelb** in der Hauptsache aus der Azoxystilbendisulfonsäure

bestehe, durch die bisherigen Untersuchungen so gut begründet, dass sie wohl allgemein Annahme gefunden hat. Bedenken waren nur insofern noch vorhanden, als durch die Reduktion des **Sonnengelbs** und noch mehr seiner nicht sulfonierten Analogen unter gewissen Bedingungen Produkte entstehen, deren Bildung aus der Azoxystilbenformel sich nicht einfach ableiten lässt. (Litteratur über **Sonnengelb**: Schultz, *Chemie des Steinkohlenteers*, 2. Aufl., 2, 57; Bender und Schultz, *Ber.* 19, 3234; O. Fischer und Hepp, *Ber.* 26, 2233, 28, 2281; Klinger, *Ber.* 16, 943; Bender, *Ber.* 28, 422.) Da die elektrochemische Reduktion hier vielleicht Aufklärung schaffen konnte, so haben wir das **Sonnengelb** und einige damit in Beziehung stehende Stilbenabkömmlinge nach dieser Richtung untersucht.

A. Reduktionsversuche in alkalischer Lösung mit Nickeldrahtnetzkatode.

1. **Sonnengelb**. Der Farbstoff wurde nach der Vorschrift von Walter (*Bull. Mulh.* 1887, 99) dargestellt, indem je 100 g reines, wasserfreies *p*-nitrotoluolsulfonsaures Natrium in der eben nötigen Menge Wassers heiss gelöst und mit 10 g Aetzkali zum Kochen erhitzt wurden, bis fuchsinrote Färbung und Dickflüssigkeit eintrat.

Nun wurde mit Essigsäure schwach angesäuert, auf dem Wasserbade eingedampft, der noch feuchte Rückstand mit 96prozentigem Alkohol zur Entfernung von Natriumacetat und unzersetztem nitrotoluolsulfonsaurem Natrium ausgekocht und dann getrocknet. Das so erhaltene Natriumsalz stimmt in den Eigenschaften mit dem reinen technischen **Sonnengelb** überein.

Als Bad diente in allen Fällen ein schlankes Becherglas mit eingestellter Thonzelle als Anodenraum, Blei als Anode, kaltesättigter Sodaauslösung als Anodenflüssigkeit und Nickeldrahtnetzcyliner von 200 qcm einseitiger Oberfläche als Kathode.

a. Zufuhr von 2 H auf 1 Mol. **Sonnengelb**.

10 g **Sonnengelb**, gelöst in 100 ccm Wasser, dienen als Kathodenflüssigkeit und werden bei Siedehitze mit einer Stromdichte von 0,5 Amp. auf 1 qdm reduziert. Nach Zufuhr von 75 Amp.-Minuten wird die aus Orangerot in Schwarzrot verfärbte Lösung mit der vierfachen Menge Salzsäure vom spez. Gewicht 1,06 gefällt, der schwarze, flockige Niederschlag nach einiger Zeit abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gedeckt und schliesslich bei 100° getrocknet.

Das mikrokristalline, metallglänzende schwarze Pulver löst sich in reinem Wasser mit orangeroter, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe und besteht im wesentlichen aus *p*-Azoxystilbendisulfonsäure. Das Baryumsalz der Verbindung ist ein dunkelrotes, kristallines, in Wasser schwer lösliches Pulver.

Angewandte Substanz: 0,1627 g. Gefunden: $\text{Ba SO}_4 = 0,0745 \text{ g.}$

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6 \text{ Ba} = 27,3\% \text{ Ba.}$
Gefunden: 26,9% Ba.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_7 \text{ Ba} = 26,1\% \text{ Ba.}$

Während **Sonnengelb** aus sodaalkalischem Bade Baumwolle orange gelb anfärbt, ist die unter gleichen Bedingungen erhaltene Färbung mit dem reduzierten Produkte rotorange und stimmt überein mit der Färbung, wie sie das technisch auf ähnlichem Wege wie **Sonnengelb** gewonnene „Direktorange“ liefert. (Fischer, Hepp, *Ber.* 26, 2231 [1893]; Schultz, *Tabellarische Uebersicht der künstlichen Farbstoffe* 1902, 9.)

Die Verschiebung des Farbtones von Orange gelb nach Rotorange entspricht der Umwandlung der Azoxyverbindung in die Azoverbindung durch Zufuhr zweier Wasserstoffatome auf 1 Mol. Die Ausbeute an reiner Azoxystilbendisulfonsäure beträgt nur etwa 50%; ein erheblicher Teil bleibt mit leichter löslichen, gelben Farbstoffen gemengt in den Mutterlaugen.

Um einen weiteren Vergleich zu ermöglichen, wurde auch *p*-Dinitrostilbendisulfonsäure, gewonnen nach den Angaben von Green und

Wahl (Ber. 30, 3100 [1899]), an einer Nickeldrahtnetzkatode in bekannter Weise zur Azoverbindung reduziert. Man erhält aus der konzentrierten Kathodenflüssigkeit leicht in sehr guter Ausbeute ein ziemlich schwer lösliches Natriumsalz der Azostilbendisulfonsäure, welches sich in reinem Wasser orangerot löst und nach dem Trocknen bei 100° ein tief rotbraunes Krystallpulver mit metallischer Oberflächenfarbe bildet.

Angewandte Substanz: 0,1670 g. Gefunden: $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,0575$ g.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Na}_2$: 11,2% Na.
Gefunden | 11,2% Na.

Salzsäure fällt aus der Lösung des Natriumsalzes als schwarzes, krystallines, nach dem Trocknen metallisch glänzendes Pulver, dessen Eigenschaften mit dem der Azosulfonsäure aus Sonnengelb übereinstimmen.

Ausserdem wurde nach der Vorschrift von Green und Wahl die Dinitrodibenzylidisulfonsäure dargestellt und gleichfalls an einer Nickeldrahtnetzkatode im Sinne der Gleichung

reduziert. Auch hier scheidet sich aus der konzentrierten Kathodenflüssigkeit das Natriumsalz der Azodibenzylidisulfonsäure in sehr guter Ausbeute ab; es bildet nach dem Trocknen bei 100° ein ziegelrotes, krystallines Pulver, mässig löslich in Wasser.

Angewandte Substanz: 0,1530 g. Gefunden: $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,0550$ g.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Na}_2$: 11,2% Na.
Gefunden: 11,7% Na.

Die als schwarzes, krystallines Pulver aus dem Natriumsalz durch Salzsäure gefällte Sulfonsäure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure braunrot auf, nicht blau, wie die Azostilbendisulfonsäure. Ihr Natriumsalz färbt aus sodaalkalischer Lösung Baumwolle nur mangelhaft gelb an, nicht kräftig rotorange, wie die entsprechende Stilbenverbindung. Azodibenzylidisulfonsäure und Azostilbendisulfonsäure sind also leicht zu unterscheiden.

b. Zufuhr von 8H auf 1 Mol. Sonnengelb.

Eine zehnprozentige, wässrige Lösung von Sonnengelb (Natriumsalz) als Kathodenflüssigkeit wird bei Siedehitze mit einer von 1 Amp. auf 1 qdm bis zu 0,2 Amp/qdm abnehmenden Stromdichte reduziert; erst färbt sich die Lösung

dunkler, hellt sich nach Zufuhr von etwa 6H auf ein Mol. Farbstoff auf und ist nach Zufuhr von weiteren 2—3H nahezu farblos geworden unter gleichzeitiger schwacher Wasserstoffentwicklung; die Kathodenflüssigkeit enthält einen Hydrazokörper, da sie sich an der Luft rasch rotgelb färbt und wird deshalb erst durch einen Luftstrom oxydiert, dann mit Essigsäure schwach angesäuert, stark eingedampft und der erhaltene Krystallbrei mit Alkohol ausgekocht zur Entfernung des Natriumacetats. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser ist das Reduktionsprodukt rein und erweist sich bei der qualitativen und quantitativen Untersuchung als das Natriumsalz der *p*-Azotoluoldisulfonsäure. Andere Reduktionsprodukte entstehen nur in geringer Menge.

Zum Vergleich wurde *p*-Azotoluolsulfonsaures Natrium durch elektrochemische Reduktion von *p*-nitrotoluolsulfonsaurem Natrium bei Zimmerwärme (um Bildung von Sonnengelb zu vermeiden) dargestellt. Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Salzes stimmen mit denen des Natriumsalzes aus Sonnengelb überein; bei 20° enthalten 100 g wässrige Lösung im Mittel 10,2 g *p*-Azotoluolsulfonsaures Natrium.

Ferner wurde die *p*-Azotoluolsulfonsäure aus Sonnengelb und die aus *p*-Nitrotoluolsulfonsäure in saurer Lösung nach dem Verfahren des Boehringerschen Patentes (D. R.-P. 116942 und Chilesotti, Z. Elch. 7, 768) unter Zusatz von Zinnchlorür elektrochemisch reduziert. In beiden Fällen krystallisierte aus der eingedampften Kathodenflüssigkeit in guter Ausbeute *p*-Toluidinsulfonsäure aus, entstanden nach der Gleichung:

Die beiden Säuren verschiedenen Ursprungs zeigten gleiche Löslichkeit — 100 g wässrige Lösung von 20° enthalten 2,1 g *p*-Toluidinsulfonsäure — und reduzierten ammoniakalische Silberlösung (Jenssen, A. 172, 233).

In alkalischer Lösung wird *p*-Azotoluoldisulfonsäure an einer Nickeltatode nur äusserst schwierig und unvollkommen zu *p*-Toluidinsulfonsäure reduziert; in der Hauptsache bildet die *p*-Hydrazotoluoldisulfonsäure das Endprodukt der Reduktion. Auch die *p*-Diaminostilbendisulfonsäure ist unter den nämlichen Bedingungen beständig und spaltet sich nicht in *p*-Toluidinsulfonsäure.

Auf gleiche Weise wie aus Sonnengelb lässt sich auch aus *p*-Dinitrostilbendisulfonsäure *p*-Azotoluoldisulfonsäure erhalten. In beiden Fällen lässt sich die Reihenfolge der

im Filtrat von der Diaminostilbendisulfonsäure findet sich *p*-Toluidinsulfonsäure und anscheinend auch *p*-Azotoluolsulfonsäure, die allerdings von vornherein in geringer Menge als Verunreinigung wohl stets im Sonnengelb vorkommt.

Mit steigender Stromdichte nimmt die Ausbeute an Diaminostilbendisulfonsäure ab und an Toluidinsulfonsäure zu; wendet man eine Stromdichte von 15 Amp. auf 1 qdm und reichliche Stromzufuhr an, so erhält man unter stetiger Wasserstoffentwicklung fast ausschliesslich Toluidinsulfonsäure im Sinne der Gleichung:

Die Toluidinsulfonsäure krystallisiert nach dem Eindampfen der filtrierten Kathodenflüssigkeit aus.

2. *p*-Dinitrostilbendisulfonsäure, Reduktion zu *p*-Diaminostilbendisulfonsäure. Kathodenflüssigkeit: 5 g *p*-Dinitrostilbendisulfonsäure, in 70 ccm heissem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1,5 g krystallisiertem Zinnchlorür mit 25 ccm zwölfprozentiger Salzsäure versetzt; Stromdichte 1 Amp. auf 1 qdm; Stromzufuhr 240 Amp.-Minuten statt der berechneten 202 Amp.-Minuten; während der Reduktion Erwärmung auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene *p*-Diaminostilbendisulfonsäure abfiltriert, in verdünnter Natronlauge gelöst und durch Salzsäure heiss gefällt; man erhält 60 bis 70% der theoretischen Ausbeute.

3. *p*-Dinitrodibenzylidisulfonsäure wird unter den soeben für die Dinitrostilbendisulfonsäure angegebenen Bedingungen mit gleicher Ausbeute zu der von Ris und Simon (Ber. 30, 2618) beschriebenen Diaminodibenzylidisulfonsäure reduziert.

4. *p*-Dinitrostilben. Kathodenflüssigkeit: 5 g fein gepulverter Nitrokörper suspendiert in einer Mischung aus 500 ccm Alkohol, 25 ccm zwölfprozentiger Salzsäure und 2 g Zinnchlorür. Unter häufigem Umrühren siedend heiss reduziert mit einer Stromdichte von 3 Amp. auf 1 qdm und einer, die theoretisch erforderlichen 360 Amp.-Minuten etwas übersteigenden Stromzufuhr. Nach dem Abfiltrieren von etwas unangegriffenem Nitrokörper destilliert man etwa drei Viertel des Alkohols ab und fällt entweder das Diaminostilben mit Natronlauge aus, oder dampft noch weiter ein und lässt durch Abkühlen das salzsaurer *p*-Diaminostilben in bräunlichen Schuppen auskrystallisieren. In beiden Fällen gewinnt man etwa 85 bis 90% der theoretischen Ausbeute.

Eine Chlorbestimmung des salzsauren Diaminostilbens zeigte, dass das neutrale Salz vorliegt.

Angewandte Substanz: 0,0550 g. Gefunden: *AgCl* = 0,0555 g.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$: 25,3% *Cl*. Gefunden: 25,0% *Cl*.

Zusammenfassung.

1. Die Ergebnisse der elektrochemischen Reduktion des Sonnengelbs stimmen mit der Auffassung überein, dass dieser Farbstoff im wesentlichen aus *p*-Azoxystilbendisulfonsäure besteht.

2. Sonnengelb, *p*-Azostilbendisulfonsäure und auch *p*-Dinitrostilbendisulfonsäure liefern bei der elektrochemischen Reduktion in alkalischer Lösung als Endprodukt *p*-Azotoluoldisulfonsäure; die Aethylenbindung wird gesprengt und die zur Hydrazogruppe reduzierte Azogruppe durch den Luftsauerstoff wieder zurückgebildet.

3. *p*-Dinitrostilben liefert bei der elektrochemischen Reduktion in alkalischer Lösung *p*-Azoxystilben, in saurer Lösung nach dem Boehringschen Verfahren *p*-Diaminostilben.

4. Unter den nämlichen Bedingungen liefert *p*-Dinitrodibenzylidisulfonsäure *p*-Azodibenzylidisulfonsäure, bzw. *p*-Diaminodibenzylidisulfonsäure.

5. Aus Sonnengelb entsteht bei der Reduktion nach dem Boehringschen Verfahren nebeneinander *p*-Diaminostilbendisulfonsäure und *p*-Toluidinsulfonsäure; unter denselben Bedingungen erzeugt *p*-Dinitrostilbendisulfonsäure im wesentlichen nur *p*-Diaminostilbendisulfonsäure.

Giessen, im April 1903.

Physikalisch-Chemisches Universitätslaboratorium.

(Eingegangen: 20. April.)