

erforderliche Stromzufuhr erreicht ist, beginnt Wasserstoff sich zu entwickeln und die Lösung färbt sich dunkelbraun, um schliesslich hellbraun zu werden. Beim Erkalten scheidet sich nichts aus, und die Flüssigkeit schwärzt sich; auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure fällt reichlich ein tiefgrüner, amorpher Farbstoff aus. Nebenbei enthält die Lösung *o*-Aminobenzolsulfonsäure und Benzidin-*o*-Disulfonsäure, die sich bequem durch Diazotieren und Kuppeln mit *R*-Salz nachweisen lassen; man erhält nämlich ein Gemisch zweier Azofarbstoffe: einen roten, von der *o*-Aminobenzolsulfonsäure abstammenden, der Wolle aus saurem Bade gelbrot färbt, und einen blauvioletten, von der Benzidin-*o*-Disulfonsäure abstammenden, der ungebeizte Baumwolle aus alkalischem Bade blauviolett färbt.

Wenn man die Stromzufuhr unterbricht, sobald sie zur Bildung einer Azoxybenzoldisulfonsäure der Berechnung nach ausreicht, so kann man sehr geringe Mengen einer solchen durch Aufarbeiten der Kathodenflüssigkeit gewinnen.

Verwendet man als Ausgangsmaterial statt des *o*-nitrobenzolsulfonsauren Kaliums das Ammoniumsalz, und ersetzt gleichzeitig an der Anode die Soda durch Ammoniumkarbonat, so wird die Kathodenflüssigkeit durch tiefrot hellbraun und schliesslich farblos; sie liefert dann über 80% der theoretischen Ausbeute von *o*-Aminobenzolsulfonsäure neben ganz geringen Mengen von Benzidin-*o*-Disulfonsäure.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die *p*-Nitrobenzolsulfonsäure bei der elektrochemischen Reduktion in schwach alkalischer Lösung an Nickelnkathoden sich normal verhält, d. h. wie die *m*-Nitrobenzolsulfonsäure und die Nitrobenzolkarbonsäuren Azoverbindungen liefert. Bei der *o*-Nitrobenzolsulfonsäure dagegen geht die Reduktion nur ganz untergeordnet normal in die Azorichtung; überwiegend entstehen komplizierte Produkte und *o*-Aminosulfonsäure, ein Verhalten, das auffällig abweicht von dem der analogen *o*-Nitrobenzoesäure.

Giessen, im Juli 1902.

Physik.-Chemisches Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen: 13. August.)

ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION DES *m*-NITROPHENOLS IN ALKALISCHER UND IN SAURER LÖSUNG.

Von *Erich Klappert*.



In der Reihe von Beispielen, welche K. Elbs als Belege der von ihm veröffentlichten Regeln über die elektrochemische Reduktion von Mononitrokörpern¹⁾ anführt, sind noch mehrere Lücken. Beispielsweise ist noch kein *m*-Nitrophenol, weder das einfache noch ein Abkömmling davon, untersucht, obgleich gerade diese ein besonderes Interesse bieten, da zu erwarten ist, dass sie sich analog den *m*-Nitranilinen verhalten. Dies hatte wohl seinen Grund in der umständlichen Darstellungsmethode des *m*-Nitrophenols²⁾ und seiner Homologen sowie in der schwierigen Reduktion. Durch die nachfolgend beschriebenen Versuche an einfachem *m*-Nitrophenol ist diese Lücke ausgefüllt. Hauptsache und unbedingt nötig beim Versuche ist,

dass schnell in der Wärme reduziert und nur die zur Reduktion des *m*-Nitrophenols bis zum Azokörper nötige Strommenge zugeführt wird und dass sofort nach Abbruch der Elektrolyse mit Säure ausgefällt wird.

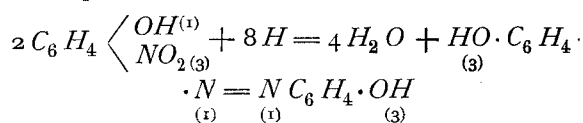
Anodenflüssigkeit: Kalt gesättigte Sodalösung.

Kathodenflüssigkeit: 10 g *m*-Nitrophenol, 5 g kristallisiertes Natriumacetat, 150 ccm Alkohol von 50 Prozent.

Anode: Bleiblech. Kathode: Nickeldrahtnetz.

D_K : 5 Atm. auf 100 qcm.

Berechnete Stromzufuhr zur Bildung von *m*-Azophenol



7,7 Ampèrestunden.

Zur Elektrolyse füllt man die Flüssigkeiten heiss in die Anoden- und Kathodenkammer. Die gelbe Farbe der Kathodenflüssigkeit geht

¹⁾ Zeitschrift für Elektrochemie 7, 133 — 138 und 141 — 146; Jahrbuch der Elektrochemie 5, 434.

²⁾ Annalen 215, 323.

nach Stromschluss alsbald in Dunkelbraun über und hellt sich erst gegen Ende der Elektrolyse wieder etwas auf. Die Flüssigkeit gerät nach Stromschluss alsbald ins Sieden. Nach der Elektrolyse, nachdem man also die gerade zur Bildung von *m*-Azophenol nötige Strommenge zugeführt hat, wird sofort mit Essigsäure neutralisiert. Es scheiden sich dann graubraune Flocken ab, die beim Abfiltrieren nach dem Erkalten der Flüssigkeit dunkelbraun werden. Als Nebenprodukt tritt ein rotbraunes Harz auf, und in dem Filtrat befindet sich auch noch *m*-Aminophenol. Die braunen Flocken werden nun gereinigt und umkrystallisiert aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle. Man erhält dann gelbbraune Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 204° , welches der Schmelzpunkt des *m*-Azophenols ist. Die Ausbeute ist mittelmässig. Den noch im Filtrat zurückgebliebenen Rest an *m*-Azophenol kann man durch Ausäthern nur mangelhaft gewinnen. Zur weiteren Festlegung des *m*-Azophenols wurde die Diacetylverbindung daraus auf gewöhnlichem Wege mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat hergestellt. Diese bildet gereinigt gelborange Nadeln vom Schmelzpunkt 137° .

Das gleichzeitig hier von W. Kirsch aus *m*-Diamidoazobenzol durch Diazotieren und Umkochen erhaltene *m*-Azophenol ist mit dem durch elektrochemische Reduktion des *m*-Nitrophenols gewonnenen Produkt identisch.

Das *m*-Nitrophenol verhält sich also, wie es nach den bisher bekannten Regeln bei der elektrolytischen Reduktion von Mononitrokörpern in alkalischer Lösung vorausszusehen war. Es erweist sich hierbei dem *m*-Nitränilin analog, das ja auch bei alkalischer Reduktion in die Azoreihe, in das *m*-Diamidoazobenzol, und in saurer Lösung in das Phenylendiamin, übergeht. Ferner entspricht das *m*-Nitrophenol diesen Regeln, indem es als Meta-Verbindung zum Azokörper führt, während die *o*- und *p*-Nitrophenole durch ihre Befähigung zwischendurch Chinonimide zu bilden direkt Amine geben, also wieder ganz den Nitränilinen entsprechend, wo die *m*-Verbindung zwischendurch auch kein Chinondiimid infolge ihrer Konstitution bilden kann, während die *o*- und *p*-Verbindungen dies vermögen.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch ein Versuch gemacht, *m*-Nitrophenol in saurer Lösung zu reduzieren; hierbei waren die Bedingungen die folgenden:

Reduktion in saurer Lösung.

Anode: Bleiblech; Anodenflüssigkeit: Verdünnung H_2SO_4 , spez. Gewicht 1,1.

Kathode: Bleicylinder von 20×15 ccm mit eingestanzten Löchern versehen.

Kathodenflüssigkeit: 10 g *m*-Nitrophenol, 75 ccm Alkohol, 60 ccm verdünnte Schwefelsäure von 1,2 spez. Gewicht.

$D_K = 20$ bis 25 Amp. auf 300 qcm.

Man füllt die Elektrolyte warm ein; bei der hohen Stromstärke und Stromkonzentration gerät die Lösung bald ins Sieden und wird dunkel gefärbt. Nach Zufuhr von 13 bis 14 Ampèrestunden ist die Reduktion beendet. Die Stromausbeuten an Amin durch Titration von Proben mit Natriumnitrit ergeben sich zwischen 88 und 90 Prozent. Wird nach der Elektrolyse mit Soda neutralisiert, so erhält man schwarze Flocken, die aber bei 260° noch nicht schmelzen. Zur Aufarbeitung wurde die saure Anodenflüssigkeit eingedampft. Man erhält ein violettweisses, krystallines Produkt, das, über Glaswolle abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, weisse, glänzende Nadeln ergibt. Es ist nach Ausweis der Analyse *m*-Aminophenolsulfonsäure entstanden, die ebenso wie die *o*- und *p*-Aminophenolsulfonsäure keinen Schmelzpunkt zeigt. Zwei Schwefelbestimmungen ergaben folgende Resultate:

	Gefund. % S	Berechn. % S
0,2021 g Substanz ergaben 0,2490 g		
$BaSO_4 =$	16,95	—
0,2000 g Substanz ergaben 0,2430 g		
$BaSO_4 =$	16,72	16,93.

Die *m*-Aminophenolsulfonsäure, im Exsiccator getrocknet, verlor beim Erhitzen auf 160° Wasser, dessen Menge einem Viertel Molekül entspricht. Sie reduziert alkalische Silberlösung leicht beim Erwärmen, ist wenig in Alkohol löslich und lässt sich aus heissem Wasser zu feinen, weissen Nadeln umkrystallisieren.

Giessen, im Juli 1902.

Physik.-Chemisches Universitäts-Laboratorium.
(Eingegangen: 13. August.)