

saure angesäuert. Man erhält auf diese Weise etwa 0.3 g rohe Chinolin-carbonsäure. Die Oxydation in der Lösung starker Schwefelsäure gibt keine bessere Ausbeute.

Die rohe Chinolin-carbonsäure wurde aus starker Salzsäure umkristallisiert und das Chlorhydrat mit Ammoniak und Essigsäure zersetzt.

Die erhaltene Säure zeigt alle Eigenschaften, in denen sich nach Lellmann und Alt die *pseudo*-Chinolin-*ana*-carbonsäure von der *ana*-Carbonsäure unterscheidet. Ihr Schmelzpunkt 338—340° (korr.) und das Verhalten sowohl des Chlorhydrates gegen Wasser, als auch des Ammoniumsalzes gegen Salze der Schwermetalle stimmen mit den Angaben der oben genannten Forscher überein.

Zum Schlusse möchte ich noch für die wertvollen Ratschläge, welche mir seinerzeit reichlich erteilt wurden, dem Hrn. Prof. v. Niementowski meinen besten Dank aussprechen.

Lwów, Techn. Hochschule, Laboratorium für Allgemeine Chemie.

476. Fr. Fichter und Walter Tamm: Die elektrolytische Reduktion aromatischer Sulfochloride¹⁾.

(Eingegangen am 28. Oktober 1910.)

Um die allgemeine Anwendbarkeit der elektrolytischen Reduktion der Sulfochloride zu Mercaptanen zu prüfen, wurden die früher am Benzol-sulfochlorid, am *p*-Toluol-sulfochlorid und am 2-Nitro-toluol-4-sulfochlorid durchgeführten Versuche ausgedehnt auf das α -Naphthalin-sulfochlorid, das β -Naphthalin-sulfochlorid, das *m*-Benzol-disulfochlorid, das *p*-Anisol-sulfochlorid, das *m*-Nitro-benzolsulfochlorid und das *p*-Dimethylanilin-sulfochlorid, und zwar in allen sechs Fällen mit positivem Ergebnis. Neben den Mercaptanen wurden in der Regel noch die Sulfinsäuren erhalten und durch Überführung in die Diarylsulfon-hydroxylamine²⁾ charakterisiert.

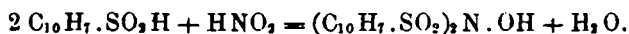
α -Naphthalin-sulfochlorid.

Als Kathode dient ein unten zu einem zylindrischen Kolben erweiterter Bleistab von 40 qcm eingetauchter Oberfläche, der gleich-

¹⁾ Frühere Mitteilungen siehe Verh. der Naturf. Ges. in Basel **19**, 37 [1909]; Ztschr. f. Elektrochemie **13**, 310 [1907]; diese Berichte **42**, 4308 [1909].

²⁾ R. Otto, Ann. d. Chem. **141**, 370 [1867]; **145**, 19 [1868]; E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. [2] **63**, 167 [1901].

zeitig durch rasche Rotation ein energisches Durchrühren der Kathodenflüssigkeit veranlaßt. Der Kathodenraum wird durch eine Tonzelle gebildet; die aus einer Bleirohrschlange bestehende, in doppelt-normale wäßrige Schwefelsäure tauchende Anode erlaubt eine Kühlung des ganzen Apparates durch fließendes Wasser, so daß die Temperatur im Kathodenraum höchstens 25° erreicht. Die Kathodenflüssigkeit besteht aus einer Lösung bzw. Suspension von 11.3 g α -Naphthalinsulfochlorid in 40 ccm 6-fachnormaler¹⁾ alkoholischer Schwefelsäure; bei 18° erfordert 1 g α -Naphthalinsulfochlorid 5.5 g absoluten Alkohol zur völligen Auflösung, so daß bei den gewählten Mengenverhältnissen erst im Verlauf des Versuchs, unterstützt durch den Rührer, alles in Lösung geht. Die Stromdichte an der Kathode beträgt 0.06 Amp/qcm. Nur in den ersten 10 Minuten wird der Wasserstoff vollständig verbraucht, dann setzt eine schwache Wasserstoff-Entwicklung an der Kathode ein, die sich immer mehr steigert, und nach Ablauf von einem Drittel der Versuchsdauer bekommt man deutliche Mercaptan-Reaktion mit Bleiacetat und durch den Geruch. Nach Einleiten des 1.6-fachen der berechneten Strommenge wird der Versuch unterbrochen: die klare Kathodenflüssigkeit enthält am Boden eine Ölschicht, bestehend aus einer Mischung des bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen α -Thionaphthols mit α -Naphthyldisulfid und etwas α -Naphthalin-sulfinssäure. Man versetzt mit konzentriertem Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion und oxydiert das Mercaptan durch einen Luftstrom zum Disulfid, das als weißer flockiger Niederschlag in einer Menge von 6.5 g = 81.3 % der theoretischen Ausbeute herauskommt und nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 86° besitzt. Das ammoniakalische Filtrat wird nach Zusatz von 0.6 g Natriumnitrit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und scheidet dann einen Niederschlag von Di- α -naphthylsulfon-hydroxylamin aus, entstanden nach der Gleichung



Die Ausbeute beträgt 1.4 g, entsprechend 13.6 % Ausbeute an α -Naphthalinsulfinssäure.

Das Di- α -naphthylsulfon-hydroxylamin löst sich leicht in Alkalien; ferner löst es sich mit tiefgelber Farbe leicht in Äthyl- und Methylalkohol, sowie in Eisessig, schwer in Benzol; in Äther ist es unlöslich. Beim Erhitzen der Lösungen tritt eine Umwandlung ein unter Abscheidung des in Alkali unlöslichen Tri- α -naphthylsulfonamids; dieser Veränderlichkeit wegen muß das Umkrystallisieren des Di- α -naphthylsulfonhydroxylamins aus Methylalkohol sehr

¹⁾ Die Anwendung verdünnterer alkoholischer Schwefelsäure verschlechtert die Ausbeute.

vorsichtig vorgenommen werden. Die Krystalle zersetzen sich zwischen 120 und 130° unter Gasentwicklung.

$(C_{10}H_7.SO_2)_2N.OH$. Ber. C 58.07, H 3.66, N 3.40, S 15.52.
Gef. » 57.83, » 3.93, » 3.67, » 15.42.

β -Naphthalin-sulfochlorid.

Das β -Naphthalinsulfochlorid ist in Alkohol schwerer löslich als das α -Isomere: 1 g erfordert bei 18° 9.15 g absoluten Alkohol. Unter Verwendung der oben geschilderten Apparatur werden 11.3 g fein gepulvertes β -Naphthalinsulfochlorid in 40 ccm 4-fachnormaler alkoholischer Schwefelsäure eingerührt und bei einer mittleren Temperatur von 20° im Kathodenraum mit einer Stromdichte von 0.057 Amp./qcm reduziert. Die Wasserstoff-Entwicklung setzt hier noch rascher ein als beim α -Naphthalinsulfochlorid, und nach etwa einem Viertel der ganzen Versuchsdauer beobachtet man die Abscheidung einer schneeweißen, im wesentlichen aus dem β -Naphthyldisulfid bestehenden Masse auf den Wänden der Tonzelle, und gleichzeitig kann β -Thionaphthol durch die Reaktion mit Bleiacetat nachgewiesen werden. Nach Zufuhr des Doppelten der berechneten Strommenge wird die milchig getrübbte, stark nach Mercaptan riechende Kathodenflüssigkeit mit 300 ccm Wasser versetzt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und durch einen Luftstrom oxydiert. So fallen 6.4 g β -Naphthyldisulfid entsprechend einer Ausbeute von 80 % aus, das nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Benzol den Schmp. 139° aufweist.

Aus dem ammoniakalischen Filtrat erhält man durch Zusatz von 0.6 g Natriumnitrit und von verdünnter Schwefelsäure einen weißen flockigen Niederschlag von Di- β -naphthylsulfon-hydroxylamin, das aus verdünntem Alkohol in fast weißen Krystallen vom Zersetzungspunkt 134° erhalten wird. Es ist sehr leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. In verdünnten Alkalien löst es sich und wird durch verdünnte Säuren wieder gefällt.

$(C_{10}H_7.SO_2)_2N.OH$. Ber. C 58.07, H 3.66, N 3.40, S 15.52.
Gef. » 58.32, » 4.00, » 3.44, » 15.29.

Die Ausbeute an direkt gefälltem, getrocknetem Produkt beläuft sich auf 1.3 g, entsprechend 12.6 % an β -Naphthalinsulfonsäure.

Eine Reihe von vergleichenden Versuchen über den Einfluß der Stromverhältnisse, des Kathodenmaterials, der Säurekonzentration usw. auf die Ausbeute bei der elektrolytischen Reduktion des β -Naphthalinsulfochlorids erlaubt folgende Winke für derartige Versuche zu geben: Eine Erhöhung der Stromdichte ist ungünstig, weil dadurch noch mehr Wasserstoff ungenützt entweicht. Blei und Kupfer geben fast dieselben Ausbeuten an Disulfid, die Anwendung

von Silber, Eisen, Zink, Nickel oder Platin als Kathode aber vermindert die Ausbeute in der angegebenen Reihenfolge. Bei allen Versuchen wurde beobachtet, daß die Zuführung nur des Anderthalbfachen der berechneten Strommenge noch kein Mercaptan, sondern ausschließlich Disulfid neben Sulfinsäure liefert. Bei der auf rein chemischem Wege durchgeführten Reduktion des β -Naphthalinsulfocbchlorids hatte derselbe Umstand schon B. Maikopar¹⁾ zu dem Irrtum veranlaßt, das bei ungenügender Reduktion entstehende β -Naphthyldisulfid für das β -Thionaphthalin anzusehen. Am leistungsfähigsten erwies sich die als Rührer ausgebildete Kolbenkathode: an zylindrisch gebogenen Blechen erzielt man trotz der Anwendung eines rasch rotierenden Glasrührers schlechtere Ausbeuten. Zwei wichtige Umstände endlich zur Erzielung guter Erfolge sind die Anwendung möglichst konzentrierter Lösungen an der Kathode und möglichst niedriger Temperatur, um Nebenreaktionen zu vermeiden.

m-Benzol-disulfocbchlorid.

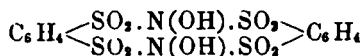
Unter Verwendung des oben beschriebenen Apparates wird eine Mischung von 6.9 g *m*-Benzoldisulfocbchlorid und 30 ccm vierfachnormaler alkoholischer Schwefelsäure mit 0.065 Amp./qcm Stromdichte an der rotierenden Bleikathode reduziert. Die Wasserstoff-Entwicklung beginnt nach 40 Minuten, und Mercaptan läßt sich nach Ablauf des ersten Drittels der Versuchsdauer mit Bleiacetat nachweisen. Die Kathodenflüssigkeit bildet nach der Zufuhr des 1.6-fachen der berechneten Strommenge eine klare, farblose, stark nach Mercaptan riechende Lösung, welche Dithioresorcin, Benzol-*m*-disulfinsäure und am Boden gewöhnlich ein Klümpchen des unlöslichen Oxydationsproduktes von Dithioresorcin enthält. Zur Trennung wird mit Wasser verdünnt und nun entweder mit Ammoniak alkalisch gemacht und durch Oxydation mit Luftsauerstoff das Dithioresorcin in das amorphe, vermutlich polymere, eine graue körnige Masse bildende Disulfid übergeführt, oder aber das Dithioresorcin aus schwach saurer²⁾ Lösung mit Äther extrahiert und als Bleimercaptid zur Wägung gebracht. Die Ausbeute an Dithioresorcin beträgt 20—25 %.

Die in der Lösung nach der Entfernung des Dithioresorcins befindliche Benzol-*m*-disulfinsäure wird mit Hilfe von Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure in ein unlösliches Hydroxylaminderivat übergeführt, das nach Zusammensetzung und Molekulargewicht als

¹⁾ Ztschr. f. Chemie 1869, 710; vergl. O. Billeter, diese Berichte 8, 463 [1875].

²⁾ Aus stark saurer Lösung geht auch Benzol-*m*-disulfinsäure in den Äther über, obschon sie in Äther sehr schwer löslich ist (Pauly, diese Berichte 9, 1595 [1876]).

bimolekulares *m*-Phenylen-disulfonhydroxylamin bezeichnet und durch die Formel



wiedergegeben werden muß. Es ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Xylol und Chloroform, aber sehr leicht löslich in Alkali, in Methyl- und Äthylalkohol und in Aceton; die aus verdünntem Alkohol erhaltenen, kleinen, weißen, körnigen Krystalle zersetzen sich bei ca. 212° unter heftiger Gasentwicklung.

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2)_2\text{N} \cdot \text{OH}$. Ber. C 30.61, H 2.14, N 5.97, S 27.26.

Gef. » 31.00, » 2.77, » 5.88, » 26.58.

Mol.-Gew., ebullioskopisch in Aceton:

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2)_2\text{N} \cdot \text{OH}$. Ber. 235.2. } Gef. 455.
 $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2)_2\text{N} \cdot \text{OH})_2$. » 470.4. }

Die Ausbeute an Benzol-*m*-disulfinsäure bei der elektrolytischen Reduktion des Disulfochlorids, berechnet aus dem Gewicht des gefällten *m*-Phenylendisulfonhydroxylamins, beträgt 50%. Eine Trennung von Dithioresorcin und Benzol-*m*-disulfinsäure durch Destillation mit Wasserdampf ist unzulässig, weil die beiden Körper unter Bildung des amorphen polymeren Disulfids auf einander reagieren, sobald man die Lösung erwärmt.

p-Anisol-sulfochlorid.

Durch Sulfurieren von Anisol mit einem großen Überschuß von Schwefelsäure bei 130° entsteht *p*-Anisolsulfosäure, deren Chlorid aus Benzol beim langsamen Verdunsten in großen, glänzenden, flachen Tafeln vom Schmp. 42—43° krystallisiert¹⁾.

Eine Mischung von 5.2 g dieses Chlorids mit 30 ccm 4-fachnormaler alkoholischer Schwefelsäure wird an der rotierenden Bleikathode mit 0.065 Amp./qcm bei höchstens 25° reduziert, unter Anwendung des 1.6-fachen der berechneten Strommenge. Der Inhalt der Tonzelle bildet dann eine wasserhelle Flüssigkeit von intensivem, unangenehmem Mercaptan-Geruch, die mit Bleiacetat eine rotbraune Fällung liefert. Man verdünnt mit Wasser, macht mit Ammoniak alkalisch und oxydiert durch einen Luftstrom. Das ausgeschiedene ölförmige Disulfid erstarrt nach dem Extrahieren mit Äther und läßt sich aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmp. 44—45° erhalten²⁾. Die Ausbeute betrug 25.7%; sie läßt sich durch Anwendung 6-fachnormaler Schwefelsäure als Kathodenflüssigkeit auf 37.1% steigern.

¹⁾ G. T. Moody, diese Berichte 26, Ref. 606 [1893].

²⁾ L. Gattermann, diese Berichte 32, 1148 [1899].

Nach Abscheidung des *p,p'*-Dimethoxydiphenyldisulfids wird der Lösung 1 g Natriumnitrit zugefügt und das Ganze in verdünnte Schwefelsäure gegossen. Dadurch entsteht ein weißer Niederschlag von Di-*p*-methoxyphenylsulfon-hydroxylamin, dem Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf die *p*-Anisol-sulfinsäure. Der Körper löst sich leicht in Alkali, sehr leicht in Alkohol, schwer in Benzol und Äther, und zersetzt sich besonders in unreinem Zustand leicht unter Bildung einer in Alkali unlöslichen Verbindung. Aus verdünntem Alkohol erhält man sehr feine weiße Nadeln, die bei 120° unter heftiger Zersetzung schmelzen.

$(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2)_2\text{N} \cdot \text{OH}$. Ber. C 45.01, H 4.05, N 3.76, S 17.18.
Gef. » 44.79, » 4.46, » 4.12, » 17.02.

m-Nitro-benzolsulfochlorid.

Die elektrolytische Reduktion des *m*-Nitrobenzolsulfochlorids gestaltet sich, ähnlich wie die früher beschriebene des 2-Nitrotoluol-4-sulfochlorids, besonders bequem, weil im Verlauf des Versuches durch Reduktion der Nitrogruppe Zwischenprodukte entstehen, die in der sauren Kathodenflüssigkeit leicht löslich und darum der weiteren Reduktion sehr zugänglich sind.

33 g *m*-Nitrobenzolsulfochlorid, gelöst und suspendiert in 150 ccm 8-fachnormaler alkoholischer Schwefelsäure, werden mit 0.4 Amp./qcm an rotierender Bleikathode mit der berechneten Strommenge reduziert. Die Kathodenflüssigkeit riecht champignonähnlich und ist getrübt durch das weiße, krystallinische, schwer lösliche Sulfat des Di-*m*-aminophenyldisulfids, von dem sich im Verlauf einiger Tage 17 g, entsprechend 65.6% Ausbeute, ausscheiden. Durch Anwendung eines Stromüberschusses gelingt es leicht, die Ausbeute auf 70% zu steigern. Das Sulfat kann aus schwefelsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert werden und gibt mit Alkalien das neuerdings von H. Siebenbürger¹⁾ beschriebene Di-*m*-aminophenyl-disulfid, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}_2$, vom Schmp. 59—60°.

p-Dimethylanilin-sulfochlorid.

Schon C. Laar²⁾ hat durch die Bildung des Äthylesters, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, nachgewiesen, daß im Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf *p*-Dimethylanilin-sulfosäure das Sulfochlorid ent-

¹⁾ Dissertation Basel 1908, 18.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 20, 242 [1879].

halten ist. Durch Mischung von 20 g *p*-dimethylanilin-sulfosaurem Natrium und 20 g Phosphorpentachlorid und halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht eine breiartige gelbe Reaktionsmasse, die bei der Einwirkung auf überschüssiges Anilin ein Gemenge von Aniliden liefert, aus welchem durch verdünnte Natronlauge das *p*-Dimethylanilin-sulfanilid, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, extrahiert wird: die Ausbeute an dem durch Ansäuern erhaltenen flockigen Niederschlag beträgt 87.5 %. Das *p*-Dimethylanilin-sulfanilid ist in Alkohol, Aceton und Chloroform leicht, in Äther unlöslich; es bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 176°.

$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Ber. C 60.82, H 5.84, N 10.17, S 11.60.
Gef. » 60.63, » 5.71, » 10.31, » 11.85.

Nachdem auf diesem Wege der Beweis geleistet worden ist, daß das Reaktionsprodukt aus *p*-dimethylanilinsulfonsaurem Natrium und Phosphorpentachlorid das gesuchte *p*-Dimethylanilin-sulfochlorid in reichlicher Menge enthält, setzten wir einen elektrolytischen Reduktionsversuch mit einer Lösung des aus 11.1 g Natriumsalz dargestellten rohen Sulfochlorids in 30 ccm alkoholfreiem Essigester unter Zusatz von 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure im üblichen Apparat an. Die Temperatur wurde durch Eiskühlung möglichst niedrig gehalten, trotzdem veranlaßte der durch Verseifung des Essigesters entstehende Alkohol die Bildung von *p*-Dimethylanilin-sulfosäureester. Daneben aber ließ sich das *p*-Dimethylamido-thiophenol durch den Geruch und die Fällung mit Bleiacetat erkennen, und, nach Beendigung der Elektrolyse, aus der ammoniakalischen Lösung durch Oxydation mit Luft-sauerstoff als Dithio-dimethylanilin vom Schmp. 118° ausfällen. Die Ausbeute betrug freilich wegen der großen Unbeständigkeit des Sulfochlorids nur 1.3 g.

$[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{S}_2$. Ber. S 21.07. Gef. S 21.13.

Basel, Anorg. Abt. der Chem. Anstalt, Oktober 1910.