

Über elektrolytische Reduktion von Sulfochloriden.

Von

Fr. Fichter.¹⁾

Reduktionsprozesse können durchgeführt werden durch die Entwicklung von Wasserstoff innerhalb der Lösung des zu reduzierenden Stoffes, und wir besitzen eine grosse Anzahl Methoden, um durch Einwirkung von Wasser oder von Säuren auf verschiedene Metalle mehr oder weniger energische Reduktionsreaktionen zu erzielen.

Wasserstoff lässt sich auch durch Elektrolyse an der Kathode in wässrigen Lösungen entwickeln. Der augenfällige Vorteil, den diese Methode bei Reduktionen gegenüber dem rein chemischen Verfahren besitzt, beruht darin, dass bei geeigneter Wahl des Kathodenmaterials und des Lösungsmittels keine Metallsalze in die Reduktionsflüssigkeit gelangen. Speziell bei der Reduktion organischer Stoffe ist der genannte Vorteil nicht zu unterschätzen: die Entfernung des gelösten Zinns z. B. aus Flüssigkeiten, die mit Zinn und Salzsäure reduziert wurden, ist eine zum mindesten zeitraubende Aufgabe, die aber unter Umständen bei empfindlichen Reduktionsprodukten grosse Schwierigkeiten bereitet.

Bei der Reduktion organischer Verbindungen mit Hilfe elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs darf nicht übersehen werden, dass die meisten organischen Körper selbst den Strom nicht leiten, dass also ihrer Lösung ein Elektrolyt, eine Mineralsäure oder ein Salz, zuge-

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung vom 6. Juni 1906.

setzt werden muss — ein Umstand, der natürlich die Vorteile des elektrolytischen Verfahrens gelegentlich in Frage stellt.

Die Aufgabe, organische Körper elektrolytisch zu reduzieren, ist schon von verschiedenen Seiten studiert worden¹⁾, und hat im Gebiete der Nitroverbindungen und der Carbonylderivate zu grossen Erfolgen geführt.

Eine Veranlassung, die elektrolytische Reduktion der aromatischen Sulfochloride zu versuchen, fand ich bei der Untersuchung von aromatischen Mercaptanen, im Zusammenhang mit Studien im Gebiet der Schwefel-farbstoffe.

Die ersten orientierenden Versuche in dieser Richtung führte Hr. Dr. *Jar. Fröhlich* aus; eingehender beschäftigt sich nunmehr Hr. *Walter Bernoulli* mit der Untersuchung.

Es ist längst bekannt, dass aromatische Sulfochloride bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Mercaptane liefern: auf eine Sulfochloridgruppe sind dabei 6 Wasserstoffatome erforderlich:



Versuche, eine wässrig-alkoholische Lösung von p-Toluolsulfochlorid (dieses diente als Ausgangsmaterial, weil es als kristallisierter Körper leicht rein darstellbar ist) unter Zusatz von Salzsäure an Nickeldrahtnetz- oder Bleikathoden zu reduzieren, führten nicht direkt zu brauchbaren Resultaten.

Nun ist bei der elektrolytischen Reduktion der Nitro-körper folgende Beobachtung gemacht worden: Nitrobenzol wird durch den elektrischen Strom an der Kathode

¹⁾ Eine hübsche Zusammenstellung gibt *Elbs* in den „Berichten über einzelne Gebiete der angewandten physikalischen Chemie herausgegeben von der Deutschen *Bunsen*-Gesellschaft, Berlin 1904“ pag. 30—46.

ohne Wasserstoffentwicklung glatt reduziert zunächst zu Nitrosobenzol, und dieses zu Phenylhydroxylamin



Die definitive Reduktion des Phenylhydroxylamins zu Anilin aber gelingt nur sehr viel schwerer durch den elektrolytisch entwickelten Wasserstoff, und wenn nicht sehr kräftig reduziert wird, so hat das Phenylhydroxylamin Gelegenheit, sich rein chemisch weiter zu verändern, unter Umlagerung zu p-Aminophenol in saurer Lösung, oder unter Kombination mit dem Nitrosobenzol zu Azoxybenzol in alkalischer Lösung: die Reduktion packt auch das Azoxybenzol an und führt dasselbe in Hydrazo- bzw. Azobenzol über, so dass unter Umständen eine bunte Mannigfaltigkeit von Produkten sich bildet.

Die Reduktion des Phenylhydroxylamins zu Anilin vollzieht sich aber ganz glatt, wenn dem Elektrolyten kleine Mengen von Zinn- oder Kupfersalzen zugesetzt werden ¹⁾. Durch die Wirkung des Stromes werden die Metalle an der Kathode in feinverteilter schwammiger Form abgeschieden, und dann sind sie befähigt, mit grosser Geschwindigkeit das Hydroxylamin zum Amin zu reduzieren.

In neuerer Zeit sind ähnliche Beobachtungen aus Patenten der Höchster Farbwerke bekannt geworden. Namentlich vorteilhaft soll nach diesen Angaben ein Zusatz kleiner Mengen der violetten Salze des dreiwertigen Titans wirken (die ihrerseits durch elektrolytische Reduktion der farblosen Salze des vierwertigen Titans dargestellt werden). Dabei wird kein Titanmetall abgeschieden, sondern das violette Titantrichlorid wirkt sozusagen als Reduktionsüberträger; indem es die

¹⁾ C. F. Boehringer & Söhne, D. R. P. 116 942 und 117 007.

organischen Verbindungen reduziert unter Übergang in Titantrichlorid und an der Kathode sofort wieder regeneriert wird.

Wenn also die elektrolytische Reduktionswirkung nicht hinreicht, so kann sie durch Zugabe kleiner Mengen von Wasserstoffüberträgern wesentlich unterstützt werden.

In der Tat gelingt die Reduktion der Sulfochloride sofort bei Zusatz von kleinen Mengen von Titantrichlorid: das Verfahren gestaltet sich etwa folgendermassen:

Als Apparat dient ein dickwandiges Becherglas, in welchem eine Tonzelle steht; in der Tonzelle befindet sich eine Kathode aus Nickeldrahtnetz, von etwa 100 cm² Oberfläche, und das Becherglas enthält ein Stück Retortenkohle als Anode.

Die Kathodenflüssigkeit ist eine Lösung von 4.75 gr p-Toluolsulfochlorid in einer Mischung von 200 cm³ Alkohol und 65 cm³ konz. Salzsäure, zu welcher 15 cm³ Titantrichloridlösung zugesetzt werden. Die (käufli.) Titantrichloridlösung ist nicht sehr stark: 1 cm³ derselben entspricht 0.001 gr Wasserstoff, also 15 cm³ 0.015 gr Wasserstoff, während für die Reduktion der 4.75 gr p-Toluolsulfochlorid 0.15 gr Wasserstoff erforderlich sind: die angewandte Titantrichloridmenge ist also $\frac{1}{10}$ der berechneten. Die Kathodenflüssigkeit wird während der Elektrolyse mit der Turbine kräftig gerührt: die Stromstärke wird auf 1.9 bis 2 Ampère eingestellt.

Die Anodenflüssigkeit ist einfach verdünnte wässrige Salzsäure.

Da 1 Ampère-Stunde 0.037 gr Wasserstoff entwickelt, sind zur Reduktion von 4.75 Toluolsulfochlorid fast genau 4 Ampère-Stunden erforderlich. Wenn diese Strommenge eingeleitet ist, so wird wieder eine Portion von 4.75 gr p-Toluolsulfochlorid eingetragen, und von

Neuem elektrolysiert, und so fährt man fort, bis die Lösung genügend an Reduktionsprodukten gesättigt ist. Sie zeigt dann starke Mercaptanreaktion mit Bleiacetat: lässt man aber einfach über Nacht stehen, so geht das p-Tolylmercaptan von selbst am Sauerstoff der Luft in p-Tolyldisulfid über und krystallisiert als solches aus.

Bei einem derartigen Versuch wurden beispielweise im Ganzen 14.25 gr p-Tolylsulfochlorid reduziert unter Anwendung von 15 statt 12 Ampère-Stunden: erhalten wurden 6.1 gr rohes p-Tolyldisulfid, was einer Ausbeute von 66^o/_o der Theorie entspricht; und nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig und aus Alkohol resultierten daraus 4 gr reines p-Tolyldisulfid vom Schmelzpunkt 46^o.

Analyse:

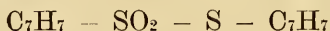
| | | | |
|--|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ S ₂ | C 68.23 ^o / _o | H 5.73 ^o / _o | S 26.04 ^o / _o |
| Gefunden: | „ 68.28 | 5.96 | 26.10 |

Mit Benzolsulfochlorid gelingt der Versuch genau in derselben Art, nur muss der grösseren Löslichkeit der Reduktionsprodukte entsprechend die Kathodenflüssigkeit aus weniger Alkohol und mehr Wasser zusammengesetzt werden. Die Ausbeute erreichte 70^o/_o, und das bei 61^o schmelzende Produkt erwies sich bei der Analyse als vollkommen rein.

Was den Mechanismus dieser Reduktion betrifft, so ist bemerkenswert, dass Titantrichlorid die Sulfochloride direkt nicht angreift. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von p-Toluolsulfochlorid mit der berechneten Menge von Titantrichlorid in salzsaurer Lösung konnte keine Andeutung einer Reduktion beobachtet werden: Mercaptan wurde sicher nicht gebildet.

Vielleicht ist folgende Beobachtung geeignet, einiges Licht auf den Verlauf der Reaktion zu werfen. Bei der

elektrolytischen Reduktion von p-Toluolsulfochlorid ohne Zusatz von Titantrichlorid¹⁾ entsteht nicht p-Tolylmercaptan oder p-Tolyldisulfid, sondern ein sauerstoffhaltiges Produkt, das sogenannte p-Tolyldisulfoxyd von der Formel



ein Körper, der schon lange bekannt ist und aus der p-Toluolsulfinsäure beim Erhitzen mit Wasser erhalten wird.

Es erscheint demnach, dass das erste Produkt der elektrolytischen Reduktion des p-Toluolsulfochlorids die p-Toluolsulfinsäure ist, die entweder — bei Gegenwart von Titantrichlorid — weiter zum Mercaptan reduziert wird, oder — bei Abwesenheit von Titantrichlorid — nicht weiter reduziert werden kann, sondern im Schoss der Lösung weiteren Veränderungen anheimfällt, die sie an sich erleiden würde. Wir würden dann anzunehmen haben, dass die Reduktion vom Sulfochlorid zur Sulfinsäure direkt an der Kathode bewirkt wird, während die zweite Stufe, die Reduktion von Sulfinsäure zum Mercaptan, erst durch die rein chemische Wirkung des Titantrichlorids erreicht wird. Selbstverständlich kann nur das Experiment die Richtigkeit dieser Anschauungen belegen.

Diese Reduktionsversuche sollen auch auf nitrierte Sulfochloride ausgedehnt werden.

Es wurde oben angedeutet, dass die elektrolytischen Reduktionsversuche im Zusammenhang ständen mit Studien im Gebiet der Schwefelfarbstoffe. Es sei mir gestattet,

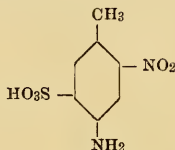
¹⁾ Wir arbeiteten zuerst mit Chromosalzen als Reduktionsüberträger, haben aber später gefunden, dass ganz ohne Zusatz dieselben Resultate erzielt werden.

andeutungsweise die bisher in jener Richtung erzielten Resultate zu kennzeichnen.

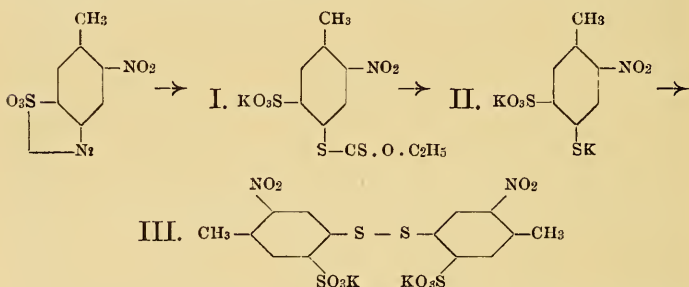
Die sogenannten Schwefelfarbstoffe, die seit einigen Jahren eine grosse Rolle spielen, werden aus allen möglichen organischen Stoffen durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali gewonnen: sie sind ausgezeichnet durch ihre Löslichkeit in wässrigem Schwefelalkali und durch ihre Verwandtschaft zur Baumwolle, auf der sie sich direkt fixieren. Obschon die chemische Konstitution der einzelnen Schwefelfarbstoffe noch nicht ergründet ist (da sie durch ziemlich gewaltsame Reaktionen entstehen und meist nicht krystallisierbar sind), so darf man doch wohl annehmen, dass die charakteristischen *gemeinsamen* Eigenschaften der Löslichkeit in Schwefelalkali und der Verwandtschaft zur Baumwollefaser gebunden sind an das Vorhandensein von Disulfidgruppen: bei der Behandlung mit Schwefelalkalilösung werden diese aufgesprengt unter Bildung der löslichen Alkalisalze der Mercaptane, und auf der Faser bilden sich durch Oxydation am Luftsauerstoff wieder die unlöslichen Disulfide zurück. Demnach muss es möglich sein, *synthetisch* einen Schwefelfarbstoff zu gewinnen, indem man eine beliebige chromophore Gruppe, z. B. die Azogruppe, mit Disulfidgruppen kombiniert.

Versuche mit Hrn. Dr. *Jar. Fröhlich* ergaben zunächst die Tatsache, dass Kombinationen mit nur *einer* Disulfidgruppe keine genügende Löslichkeit in Schwefelalkali und keine genügende Verwandtschaft zur Faser aufweisen, und deshalb giengen wir an die Synthese eines Körpers mit zwei Mercaptangruppen heran: eine besonders gute Wirkung schien die Ortho-Stellung dieser Gruppen zu versprechen. Um aus dem Dimercaptan einen Azofarbstoff aufbauen zu können, musste noch eine Aminogruppe eingeführt werden.

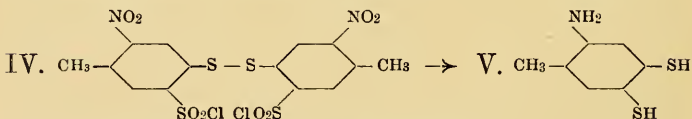
Diese Forderungen liessen sich in folgender Weise erfüllen. Die aus dem nitrierten p-Toluidin erhaltene bekannte 2-Nitro-4-Toluidin-5-sulfosäure¹⁾



wird diazotiert und nach *Leuckart*²⁾ mit Kaliumxanthogenat in Reaktion gebracht: es bildet sich zunächst unter Stickstoffentwicklung der Xanthogenatkörper I, der durch Verseifung in das Mercaptansalz II und schliesslich durch Oxydation am Luftsauerstoff in's Disulfid III übergeht³⁾



Das Disulfidsalz wird ins Chlorid IV verwandelt und das letztere reduziert, mit Zinn und Salzsäure (später soll die Reduktion elektrolytisch durchgeführt werden), zum Chlorhydrat des Aminotoluoldimercaptans V:

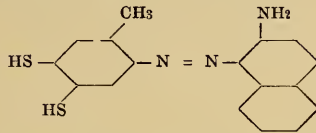


1) *Foth*, *Annalen der Chemie* 230, 300.

2) *Journal f. praktische Chemie* (2) 41, 179.

3) Die genaue Ausarbeitung dieser Reaktionen hat Hr. *Marx Jalou* übernommen, der später eine ausführliche Beschreibung aller dieser Produkte veröffentlichen wird.

Dieses Amin ist diazotierbar und gibt dann bei der Kombination mit β -Naphtylamin einen roten Farbstoff, dem offenbar die Formel



mit 26.91% Schwefel, zukommen muss. Der Farbstoff ist nun in Schwefelalkali leicht löslich und fixiert sich auf Baumwolle in roten Tönen, die zwar waschecht, aber weder licht- noch säureecht sind: es liegt ein richtiger synthetischer Schwefelazofarbstoff vor, der allerdings keinerlei praktische Bedeutung besitzt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel](#)

Jahr/Year: 1908

Band/Volume: [19_1908](#)

Autor(en)/Author(s): Fichter Fr.

Artikel/Article: [Über elektrolytische Reduktion von Sulfochloriden 37-45](#)