

0.1420 g Sbst.: 0.3456 g CO₂, 0.0855 g H₂O.

C₁₈H₁₉O₂N₃ + H₂O. Ber. C 66.00, H 6.47.

Gef. » 66.37, » 6.73.

5-Methyl-2-oxybenzal-azin wird von Alkohol auch in der Siedehitze nur schwierig aufgenommen, lässt sich dagegen gut aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkristallisieren. Es scheidet sich daraus in gelben, glänzenden Nadelchen vom Schmp. 122° ab.

0.1915 g Sbst.: 18.6 ccm N (26°, 759 mm).

C₁₆H₁₆O₂N₂. Ber. N 10.47. Gef. N 10.76.

Die Diacetylverbindung des Azins schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 163°.

0.1830 g Sbst.: 0.4562 g CO₂, 0.0973 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₄N₂. Ber. C 68.14, H 5.72.

Gef. » 67.99, » 5.95.

486. Julius Tafel und Gustav Friedrichs:

Elektrolytische Reduction von Carbonsäuren und Carbonsäureestern in schwefelsaurer Lösung.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 1. August 1904.)

Wenn man Oxalsäure im Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle bei Gegenwart von Schwefelsäure elektrolysiert, so nimmt sie 2 Atome Wasserstoff auf und geht glatt in Glyoxylsäure über. Aber bei anderen Dicarbonsäuren, so bei Malonsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, bleibt die Reduction ebenso aus, wie bei den einfachen Monocarbonsäuren. Brenztraubensäure wird zwar sehr rasch reducirt, aber die Reduction liefert nur Milchsäure, die Carboxylgruppe wird nicht angegriffen.

Dagegen kann eine ganze Reihe von Carbonsäureestern in verdünnt alkoholisch-schwefelsaurer Lösung elektrolytisch reducirt werden. Und zwar scheint die Natur der mit der Carboxäthylgruppe verbundenen Reste einen hervorragenden Einfluss auf die Reducirbarkeit auszuüben.

Während Essigester, Cyanessigester und Phenylessigester nicht reducirt werden und Ameisensäureester, Bernsteinsäureester und Weinsäureester unter den gewählten Bedingungen nur sehr langsam angegriffen werden, haben wir beim Oxalester, Malonsäureester, Acetessigester, Oxalessigester, ferner beim Benzoësäureester und Phtalsäure-

ester eine sehr kräftige Reduction beobachtet. Die Letztere muss sich beim Acetessigerester auch auf die Carboxäthylgruppe erstrecken, weil auf ein Molekül nahezu 6 Atome Wasserstoff verbraucht worden sind¹⁾. Dagegen war der Wasserstoffverbrauch beim Benzoylessigester und Oxalessigester nur 2 Atome pro Molekül, sodass wahrscheinlich nur die Ketongruppe angegriffen wird. Es scheint also eine zweite Carboxäthylgruppe (und ebenso eine Acetylgruppe) der Carboxäthylgruppe Reducirbarkeit zu verleihen, auch dann, wenn sie von ihr durch ein oder zwei Kohlenstoffatome getrennt ist; aber die Reducirbarkeit nimmt mit der Entfernung der beiden Carboxäthylgruppen ab.

Das erwähnte Resultat mit dem Beuzoylessigester und Oxalessigerester kann selbstverständlich nur beweisen, dass die Ketongruppe derselben wesentlich leichter angegriffen wird als die Carboxäthylgruppe.

Der Benzolkern erzeugt Reducirbarkeit nur, wenn er direct mit der Carboxäthylgruppe verbunden ist.

Die Cyangruppe scheint überhaupt keine Wirkung auf die Reducirbarkeit der Carboxäthylgruppe auszuüben. Es wird wohl der Cyanameisensäureester glatt unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff angegriffen, aber in der die ammoniakalische Silberlösung kräftig reducirenden Flüssigkeit sind dann reichliche Mengen Blausäure nachweisbar, sodass also offenbar eine Spaltung in Cyanwasserstoff und Ameisensäureester eingetreten ist. Der Cyanessigerester wird, wie oben erwähnt, überhaupt nicht angegriffen.

Wir haben dann versucht, ob vielleicht eine Kohlenstoffdoppelbindung Einfluss auf die Reducirbarkeit der Carboxäthylgruppe hat. Wir haben jedoch bei Zimmtsäureester und Maleinsäureester in verdünnt alkoholisch-schwefelsaurer Lösung nur Bildung von Hydrozimmtsäureester und Bernsteinsäureester beobachten können, womit allerdings wieder nur bewiesen ist, dass das Angreifen der doppelten Bindung leichter erfolgt als dasjenige der Carboxäthylgruppe.

Im übrigen haben wir die Producte der Reduction bisher nur in einigen Fällen isolirt, nämlich bei dem Benzoesäureäthylester, dem Benzoesäuremethylester und dem Phtalsäureester, welche sämmtlich 4 Atome Wasserstoff verbrauchen. Die beiden Ersteren liefern die entsprechenden Aether des Benzylalkohols, der Letztere einen Körper mit Aldehyd-Eigenschaften, wahrscheinlich ein Dialkoholat des Phtalaldehyds²⁾.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 33, 2216 [1900].

²⁾ Mit der näheren Untersuchung dieses Körpers sind wir noch beschäftigt und werden später über dieselbe berichten.

Bei den anderen genannten Estern haben wir uns bisher darauf beschränkt, nach dem von dem Einen von uns ausgearbeiteten Verfahren¹⁾ den Wasserstoffverbrauch pro Molekül festzustellen. Es machte sich hierbei in einigen Fällen ein Unterschied geltend, je nachdem in verdünnt-alkoholischer Schwefelsäure oder in rein wässriger Schwefelsäure gearbeitet wurde.

So verbrauchte der Oxalester in wässriger Lösung vier, in alkoholischer Lösung nur zwei Atome Wasserstoff. Beim Malonsäureester schwankten die Resultate zwischen zwei und vier Atomen. Der Bernsteinsäureester wurde in alkoholischer Lösung überhaupt nicht reducirt, während er in wässriger Lösung zwischen zwei und drei Atomen Wasserstoff verbrauchte.

Reduction der Oxalsäure²⁾.

Die Reduction der Oxalsäure lässt sich sowohl an Blei- als an Quecksilber-Kathoden durchführen. Am vortheilhaftesten haben wir die Verwendung des Quecksilbers gefunden, weil es in Folge der Schwerlöslichkeit der Oxalsäure zweckmässig erscheint, in den Kathodenraum nur wenig verdünnte Schwefelsäure und einen Ueberschuss an Oxalsäure zu geben. Dann aber hat die Quecksilberkathode vor der Bleikathode durch ihre Beweglichkeit erhebliche Vortheile.

Wir benutzten zu den Versuchen im geschlossenen Apparat die von Tafel und Schmitz³⁾ beschriebene Anordnung. Einer unserer Versuche sei etwas genauer beschrieben:

Kathodenflüssigkeit 50 ccm 10-procentige Schwefelsäure. Stromstärke 4 Ampère. 10 g fein zerriebene, krystallisierte Oxalsäure. Die Temperatur der Zelle wurde durch Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch auf etwa 10° gehalten. Nutzeffect: etwa 30 Minuten lang 100 pCt., fällt etwa weitere 30 Minuten langsam bis 50 pCt., dann rasch auf 1.5 pCt., dann aber wieder ganz langsam weiter. Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz 1785 ccm, während die Bildung von Glyoxalsäure 1773 ccm verlangt.

Aus der farblosen Reductionsflüssigkeit, welche ammoniakalische Silberlösung kräftig reducirt, lässt sich die Glyoxalsäure nach Ent-

¹⁾ Diese Berichte 33, 2209 [1900].

²⁾ Nachdem wir die Versuche mit der Oxalsäure abgeschlossen hatten, ist uns bekannt geworden, dass von technischer Seite bereits Glyoxalsäure durch elektrolytische Reduction von Oxalsäure hergestellt wird. Wir geben dennoch unsere Resultate bekannt, weil die nicht uninteressante Reaction in die wissenschaftliche Literatur bis jetzt nicht übergegangen zu sein scheint. Vielmehr haben sowohl Balbiano und Alessi (Gazz. chim. 1882, 190), als auch Avery und Dales (diese Berichte 32, 2237 [1899]) bei der Elektrolyse von Oxalsäure nur das Auftreten von Glykolsäure beobachtet.

³⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 1902, 282, Fig. 93.

fernung der Schwefelsäure mit Baryt durch Eindampfen im Vacuum als Syrup erhalten. Um einen Anhaltspunkt für die Ausbeute zu bekommen, haben wir eine solche Reductionsflüssigkeit mit Kaliumcarbonat fast neutralisiert, dann Natriumacetat und eine concentrirte Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin im Ueberschuss unter Kühlung zugegeben und mehrere Stunden in der Kälte stehen gelassen. Das abgeschiedene Glyoxylsäurephenylhydrazon wog nach scharfem Trocknen zwischen Papier 11.4 g, entsprach also 87.5 pCt. der theoretisch möglichen Menge. Das Product wurde direct analysirt.

0.1995 g Sbst.: 30.3 ccm N (22°, 753 mm).

$C_8H_8N_2O_2$. Ber. N 17.1. Gef. N 17.04.

Reduction von Benzoësäureestern.

In wässriger Schwefelsäure lösen sich Aethyl- und Methyl-Ester der Benzoësäure so wenig, dass die Reduction nicht mit Erfolg ausgeführt werden kann. Dagegen haben wir bei Verwendung alkoholisch-wässriger Schwefelsäure im grossen und ganzen dasselbe Resultat gefunden, einerlei ob an Quecksilberkathoden, Bleikathoden oder Cadmiumkathoden gearbeitet wurde. Auffallend war, dass in diesem Falle Bleikathoden bessere Stromausbeuten ergaben als Quecksilberkathoden. Ebenso wenig hat die Concentration der Kathodenflüssigkeit an Alkohol und Schwefelsäure einen wesentlichen Einfluss auf das Resultat. Wir beschreiben daher nur einen Versuch.

Kathodenflüssigkeit: 6 g Benzoësäureäthylester wurde mit 4 g 50-prozentiger Schwefelsäure übergossen und mit Alkohol auf 20 ccm gebracht. Stromstärke 2 Ampère. Präparierte Bleikathode, Fläche 20 qcm¹⁾. Die Temperatur im Kathodenraum wurde durch Eis-Kochsalz-Gemisch auf etwa 12° gehalten. Maximale Stromausbeute 83 pCt. Versuchsdauer 5½ Stunden. Wasserstoff-Verbrauch pro 10 g Substanz 3022 ccm, während für die Gleichung:



3006 ccm sich berechnen.

Unter den entsprechenden Verhältnissen wurden im offenen Apparat 60 g Ester reducirt. Beim Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser fiel ein Oel aus, das mit Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde destillirt, bis das Thermometer auf 150° stieg. Der Rückstand wurde zur Entfernung etwa unveränderten Esters mit der doppelten Menge starker, alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden gekocht. Dann wurde die Flüssigkeit wieder mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, das Oel mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen fractionirt. Es gingen 30 g zwischen 187—189° bei 732 mm Druck über. Für Aethyl-benzyl-äther hat Cannizzaro den Sdp. 185° angegeben.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 33, 2216 [1900].

0.0990 g Sbst.: 0.2889 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — 0.0935 g Sbst.: 0.2728 g CO₂, 0.0731 g H₂O.

C₉H₁₂O. Ber. C 79.4, H 8.8.

Gef. » 79.59, 79.34, » 9.07, 8.76.

In der gleichen Weise, nur unter Anwendung von Methylalkohol als Lösungsmittel, wurde der Benzoësäuremethylester reducirt und der Methyl-benzyl-äther gewonnen vom Sdp. 169° (732 mm Druck).

0.1240 g Sbst.: 0.3561 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₉H₁₀O. Ber. C 78.7, H 8.2.

Gef. » 78.32, » 8.25.

487. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

[VI.¹⁾ Mitth.; aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaft. zu München.]

(Eingegangen am 9. August 1904.)

Ein Problem, welches uns in den fünf früheren Abhandlungen beschäftigt hat, ist die Frage, ob die Färbung der Anisylcarbinolsalze, auf denselben Ursachen beruht wie die der Farbsalze der Fuchsingruppe. Zur Beantwortung derselben haben wir zunächst gesucht, die Lücken auszufüllen, welche frühere Untersuchungen in dem Kapitel der Triphenylmethanfarbstoffe gelassen hatten. Nachdem dies in befriedigender Weise durch die vierte und fünfte Abhandlung geschehen ist, kann jetzt daran gegangen werden, eine Vergleichung zwischen dem Verhalten der *p*-Anisylcarbinole und der *p*-Aminotriphenylcarbinole anzustellen. Es ergiebt sich dabei eine merkwürdige Ueber-einstimmung in dem Verhalten des *p*-Trianisylcarbinols und des *p*-Monoaminotriphenylcarbinols, sowohl in Bezug auf die Färbung der Salze, als auch in Bezug auf die Basicität, die so gross ist, dass man bei oberflächlicher Betrachtung beide Substanzen verwechseln könnte. Die drei Methoxylgruppen in der Parastellung üben daher eine ähnliche Wirkung aus wie eine Aminogruppe.

¹⁾ Die fünf ersten Mittheilungen: Diese Berichte 35, 1189, 3013 [1902]; 36, 2774 [1903]; 37, 597, 2848 [1904]. Zur fünften Mittheilung haben wir berichtigend nachzutragen, dass schon Rosenstiehl den Methyläther des Krystallviolets durch Einwirkung von Methylalkohol und Natronlauge auf das Farbsalz dargestellt hat. Compt. rend. 120, 192; Bull. soc. chim [3] 13, 546 [1895]. Herzig und Wengraf haben den entsprechenden Aethyläther analysirt (Monatsh. für Chem. 22, 609 [1901]).