

Das Salz der *l*-Base schmilzt bei 149—150°, das der Isobase bei 150—151° bei gleichzeitiger Beobachtung.

Die Analyse des *l*-Salzes ergab 16.1 pCt. Chlor, während 15.7 pCt. berechnet sind. Die Analyse des Isosalzes ergab:

Ber. C 69.2, H 8.87.

Gef. » 69.1, » 8.99.

Auch die Golddoppelsalze beider Basen zeigen die grösste Aehnlichkeit. Sie fallen ölig aus und erstarren fast momentan krystallinisch. Beim Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure erhält man gelbe, glänzende, feine Prismen. Das Salz der *l*-Base schmilzt bei 116—117°, das der Isobase bei gleichzeitiger Beobachtung bei 117 bis 118°, d. h. es fängt zu schmelzen an, wenn das andere geschmolzen ist. Die Goldbestimmung des letzteren Salzes ergab 36.9 pCt. Gold, während 37.29 pCt. berechnet sind.

584. Carl Mettler: Die elektrolytische Reduction aromatischer Ester.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

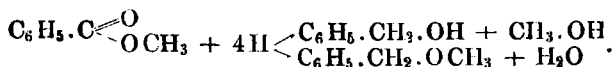
(Eingegangen am 1. October 1904.)

Die im Ferienheft S. 3187 von Tafel erschienene Arbeit veranlasst mich, über Versuche zu berichten, welche im Laufe des verflossenen Sommersemesters im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind und ihren vorläufigen Abschluss in einer Patentanmeldung, die am 14. Juli in Berlin eingereicht wurde, gefunden haben.

Er erschien mir erstrebenswerth, eine Methode zu schaffen, welche gestattet, durch Reduction von aromatischen Säuren direct zu den entsprechenden Alkoholen zu gelangen. Bereits vor Jahrzehnten ist eine derartige Reaction von Hermann¹⁾ beobachtet worden, dem es gelang, Benzoësäure in schwach saurer Lösung mittels Natriumamalgam in Benzylalkohol umzuwandeln. Die glänzenden Erfolge, welche in letzter Zeit mit Hülfe des elektrolytisch abgeschiedenen, reactionsfähigen Wasserstoffes erreicht worden sind, liessen mich hoffen, dass sich dieses Ziel wohl am ehesten durch elektrolytische Reduction werde verwirklichen lassen. In der That hat es sich gezeigt, dass aromatische Ester, die zweckmässig an Stelle der freien Säuren gewählt werden, befähigt sind, unter geeigneten Bedingungen Wasserstoff aufzunehmen und in Verbindungen überzugehen, denen die hervorragendste Eigenschaft der Ester, die Verseifbarkeit durch Alkalien, nicht mehr zu-

¹⁾ Ann. d. Chem. 132, 76 [1864].

kommt. So wird Benzoë Säuremethylester, den man der Reducionswirkung einer Bleikathode in schwefelsaurer, alkoholischer Lösung aussetzt, bei genügender Stromzufuhr vollständig in eine nicht verseifbare Flüssigkeit vom Sdp. 165–195° übergeführt; durch wiederholte, fractionirte Destillation, oder weit besser mit Hülfe gewisser Agentien gelingt es, sie in zwei Fractionen zu zerlegen, deren eine vom Sdp. 201° alle Eigenschaften des Benzylalkohols zeigt, und sich als identisch mit diesem erweist, während die nähere Untersuchung der anderen vom Sdp. 168° ergibt, dass reiner Benzylmethyl-äther vorliegt. Die Reaction ist also im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen:



Ein analoger Verlauf wurde auch beim Benzoë Säureäthylester constatirt, der unter denselben Bedingungen zu Benzyläthyläther und Benzylalkohol reducirt wird.

Es ist leicht einzusehen, dass dabei als intermediäres Zwischenproduct ein Benzaldehydalkoholat von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\begin{smallmatrix}\text{OH} \\ < \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$ auftreten muss; doch ist es nicht gelungen, die Reaction in diesem Stadium festzuhalten, denn dieses Product wird sofort weiter reducirt, und zwar wird, entsprechend der Reactionsfähigkeit des mit Benzaldehyd verbundenen Alkoholradicals, sich eine kleinere oder grössere Menge Benzylalkohol bilden.

Eine eigenartige Reducionswirkung war bei den Halogenbenzoë Säuren zu gewärtigen; es ist hinlänglich bekannt, dass in diesen das Halogen durch gelinde Reducionsmittel, wie Natriumamalgam, zuweilen schon durch Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung herausgenommen und durch Wasserstoff ersetzt wird; bei der elektrolytischen Reduction tritt eine derartige Erscheinung dagegen nicht auf, sondern der Wasserstoff nimmt seinen ausschliesslichen Angriffspunkt an der reresterten Carboxylgruppe und führt diese Verbindungen in vorwiegender Menge in Halogenalkyläther über, während die Alkoholbildung in den Hintergrund tritt. So wird *o*-Chlorbenzoë Säureäthylester zu *o*-Chlorbenzyläthyläther, Sdp. 212°, und *o*-Chlorbenzylalkohol, Schmp. 72°, *m*-Brombenzoë Säureäthylester zu *m*-Brombenzyläthyläther, Sdp. 237°, und *m*-Brombenzylalkohol, Sdp. 250°, *m*-Chlorbenzoë Säureäthylester zu *m*-Chlorbenzyläthyläther, Sdp. 219°, reducirt. Durch passende Oxydationsmittel lassen sich diese Verbindungen leicht zu Halogenbenzaldehyden oxydiren, denen wiederum besonderes Interesse zukommt, da manche von ihnen in nahen Beziehungen zu technisch wichtigen Farbstoffen stehen.

Die weitere Untersuchung der Reductionsproducte von aromatischen, halogenhaltigen Estern behalte ich mir vor.

Reduction von Benzoësäure-Estern.

Die Reduction wird zweckmässig in mineralsaurer Lösung vorgenommen. Benzoësäureester löst sich in 85-procentiger Schwefelsäure. Da eine derartige hochprocentige Schwefelsäure leicht verharzend auf die Reductionsproducte einwirkt, so war es naheliegend, diese mit Spirit, der ein gutes Lösungsmittel für Ester vorstellt, zu verdünnen; so wird mit Erfolg eine ca. 30-procentige, wässrig-alkoholische Schwefelsäurelösung angewandt. Als Elektrodenmaterial hat sich Blei am besten bewährt. Bei Verwendung von Quecksilberkathoden hat sich ergeben, dass auch an diesen, wenn auch weit langsamer, Benzoësäureester reducirt wird; nach den vorläufigen Versuchen erscheint es wahrscheinlich, dass die Reaction hier zu anderen Producten führt. Um die Umwandlung der Ester möglichst vollständig zu Ende zu führen, wurde es für gut befunden, das 2—3-fache der berechneten Menge Strom zuzuleiten; ich berichte hier über Versuche, die im offenen Apparat ausgeführt wurden.

In den Kathodenraum eines Becherglases bringt man eine Lösung von 27 g Benzoësäuremethylester, 100 g Spirit, 60 g concentrirter Schwefelsäure, 30 g Wasser. Als Kathode dient ein präparirtes Bleiblech von 200 qcm Grösse. Der durch eine Thonzelle abgetrennte Anodenraum enthält 50-procentige Schwefelsäure und die Bleianode. Stromstärke 10 Ampère. Dauer 6 Stunden. Temperatur 15—25°. Eiskühlung.

Nach beendeter Reduction wird die Kathodenflüssigkeit mit 25-procentiger Natronlauge neutralisirt; es scheiden sich zwei Schichten ab; die obere besteht aus Alkohol und den Reductionsproducten. Man trennt, dunstet den Alkohol auf dem Wasserbade grösstentheils ab und nimmt in Aether auf. Auch die wässrige Natriumsulfatlösung wird einige Male extrahirt und die beiden Aetherlösungen mit einander vereint. Nach dem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat dunstet man den Aether ab, und überzeugt sich durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit alkoholischer Kalilauge, dass das erhaltene Oel frei von Benzoësäureester ist. Bei der Destillation gingen 18 g zwischen 165—195° über. Weit besser als durch Destillation gelingt es, dieses Oel in seine beiden Bestandtheile zu zerlegen, wenn man zur Abscheidung des Benzylalkohols einen Weg einschlägt, wie ihn Walbaum wiederholt betreten hat, um den Gehalt von Benzylalkohol in ätherischen Oelen quantitativ festzustellen. Man erwärmt das Gemisch mit 18 g Phthalsäureanhydrid und 18 g Benzol eine Stunde auf dem Wasserbade. Der gebildete saure Ester wird durch Schütteln mit Sodälösung an Alkali

gebunden und in viel Wasser gelöst. Diese wässrige Lösung, die zum Schluss neutral reagiren soll, wird ausgeäthert. Nach dem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat dunstet man den Aether und das Benzol ab und behandelt das zurückbleibende Oel neuerdings mit Phtalsäureanhydrid, bis sich nachweisen lässt, dass kein phtalsaurer Benzylalkohol mehr entsteht. Destillirt man nun, so geht alles bei 168° über. Die Analyse ergibt, dass reiner Benzyl-methyl-äther vorliegt. Ausbeute 8 g.

0.2011 g Subst.: 0.5796 g CO_2 , 0.1485 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$. Ber. C 78.68, H 8.19.

Gef. » 78.60, » 8.26.

Aus der neutralen, wässrigen Lösung fällt beim Ansäuern ein Gemenge krystallisirter Verbindungen aus; man filtrirt ab, streicht auf Thon und gewinnt durch Ausäthern und Abdunsten eine geringe Menge von Krystallen. Behufs Entfernung der Phtalsäure wird mit kaltem Chloroform ausgezogen; beim Abdunsten erhält man ein bald erstarrendes Oel, das aus Benzol in charakteristischen Krystallen des phtalsauren Benzylalkohols¹⁾ vom Schmp. 106° erhalten wird. Durch Kochen mit Kalilauge wird daraus reiner Benzylalkohol vom Sdp. 201° abgeschieden. Ausbeute an Benzylalkohol 8.5 g.

0.2218 g Subst.: 0.6330 g CO_2 , 0.1509 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$. Ber. C 77.77, H 7.41.

Gef. » 77.83, » 7.61.

Unter analogen Bedingungen wurde eine Lösung von 30 g Benzoesäure-äthylester, 60 g Sprit, 35 g concentrirte Schwefelsäure und 10 g Wasser elektrolytisch reducirt. Es wurden so 19.5 g einer nicht verseifbaren Flüssigkeit vom Sdp. 180 — 196° erhalten, nach der oben beschriebenen Methode gelingt es leicht, Benzylalkohol (6 g) und den Benzyl-äthyl-äther (11 g) vom Sdp. 185° in reiner Form zu isoliren.

0.2102 g Subst.: 0.6104 g CO_2 , 0.1665 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 79.41, H 8.82.

Gef. » 79.20, » 8.86.

Reduction von Halogenbenzoesäure-Estern.

Als Lösungsmittel für Halogenbenzoesäureester wurde eine alkoholische Schwefelsäure benutzt.

In den Kathodenraum eines Becherglases bringt man eine Lösung von 34 g *m*-Brombenzoesäure-äthylester, 60 g concentrirter Schwefelsäure und 100 g Sprit. Der durch eine Thonzelle abgetrennte

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 68, 242 [1903].

Anodenraum enthält 50-procentige Schwefelsäure und die Bleianode. Als Kathode diente eine präparirte Bleielektrode; es wird mit einer Stromstärke von 6 Ampère pro 100 qcm Kathodenoberfläche reducirt. Stromzufuhr 45 Ampère-Stunden. Temperatur 15–20°. Eiskühlung.

Schon während der Reduction scheidet sich der Brombenzoesäureäthylester am Boden als Oel ab. Man trennt und gewinnt durch Verdünnen mit Wasser, Ausäthern und Abdunsten des Aethers noch eine geringe Menge von dem Reductionsproduct. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge befreit man es von Spuren von Ester. Bei der Destillation geht die Hauptmenge, 25 g, zwischen 235–247° über. Durch Kochen mit Phtalsäureanhydrid wird diesem Product eine geringe Menge (2 g) von *m*-Brombenzylalkohol entzogen. Das zurückbleibende Oel zeigte nun den Sdp. von 237°, es war reiner *m*-Brombenzyl-äthyl-äther.

0.2061 g Subst.: 0.3771 g CO₂, 0.0945 g H₂O. — 0.1731 g Subst.: 0.1523 g AgBr.

C₉H₁₁BrO. Ber. C 50.23, H 5.12, Br 37.21.

Gef. » 49.90, » 5.13, » 37.43.

Nach der gegebenen Vorschrift kann auch leicht der *o*-Chlorbenzoesäure-äthylester reducirt werden. Die Aufarbeitung geschieht nach ähnlichen Principien; es wird so in vorzüglicher Ausbeute *o*-Chlorbenzyl-äthyl-äther vom Sdp. 212° neben geringen Mengen von *o*-Chlorbenzylalkohol erhalten. Der Letztere krystallisirt aus wässrigem Sprit in schönen Nadeln vom Schmp. 72°. Er ist bereits analysirt worden.

0.1891 g Subst.: 0.4096 g CO₂, 0.0803 g H₂O. — 0.2055 g Subst.: 0.2066 g AgCl.

C₇H₇ClO. Ber. C 58.95, H 4.91, Cl 24.91.

Gef. » 59.08, » 4.75, » 24.87.

585. A. Bistrzycki und Joseph Gyr: Ueber den triboluminescirenden Stammkohlenwasserstoff des Rosanilins.

(Eingegangen am 10. October 1904.)

In unserer letzten Veröffentlichung haben wir eine directe Vergleichung des von E. und O. Fischer aus dem Rosanilin dargestellten Kohlenwasserstoffes mit dem von Hemilian und von uns auf anderen Wegen erhaltenen Diphenyl-*m*-tolyl-methan in Aussicht gestellt¹⁾. Inzwischen haben die HHrn. E. und O. Fischer²⁾ über

¹⁾ Diese Berichte 37, 1252 [1904]. ²⁾ Ebenda S. 3358.