

0.1971 g Sbst.: 25.2 ccm N (21°, 753 mm).

Ber. N 14.14. Gef. N 14.35.

Phthalsäureester und Harnstoff.

22.5 g phthalsaures Äthyl und 7 g trockner Harnstoff wurden in eine Lösung von 4.6 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol eingetragen und 4 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Man filtriert heiß, wäscht mit Alkohol, trocknet in einer Schale auf dem Wasserbad und zersetzt mit verdünnter Salzsäure. Die unlösliche Substanz wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 6.6 g. Aus dem ersten alkoholischen Filtrat kann man noch 2.4 g durch Eindampfen, Aufnehmen in Wasser und Ansäuern gewinnen. Im ganzen erhält man 9 g = 61 % der Theorie.

Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei 233° und erweist sich auch in ihren übrigen Eigenschaften als Phthalimid.

0.2165 g Sbst.: 18.6 ccm N (20°, 753 mm).

Ber. N 9.52. Gef. N 9.69.

Wenn man statt Harnstoff den Thiobarnstoff zu dieser Reaktion verwendet, so erhält man gleichfalls Phthalimid.

336. Wilhelm Schepss: Elektrolytische Reduktion von Aldehyden.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. Juli 1913.)

Vor etwa 2 Jahren habe ich gemeinschaftlich mit Julius Tafel¹⁾ über die Ausarbeitung eines Verfahrens zur direkten²⁾ Überführung der Aldehyd-Gruppe in die Methyl-Gruppe am Anisaldehyd berichtet und gezeigt, daß sich zu diesem Zweck die elektrolytische Reduktion an Cadmiumkathoden in schwefelsaurer Lösung besonders gut eignet. Ich habe inzwischen die angekündigte Ausdehnung des Verfahrens auf andere Aldehyde durchgeführt. Hr. Prof. Tafel hat mich dabei ständig mit seinem Rate unterstützt, wofür ich ihm meinen wärmsten Dank sage. Meine Versuche erstrecken sich auf Propionaldehyd³⁾ und Önanthol, ferner auf Benzaldehyd, Salicylaldehyd, *p*-Oxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd,

¹⁾ B. 44, 2148 [1911].

²⁾ Siehe auch die erst kürzlich veröffentlichten Versuche von Clemensen, B. 46, 1837 [1913].

³⁾ Propionaldehyd wurde statt Acetaldehyd gewählt wegen der geringeren Flüchtigkeit und der besseren Vergleichbarkeit mit Aceton.

Vanillin, Piperonal und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd. Bei all diesen Körpern, mit Ausnahme des letztgenannten und des Salicylaldehyds, habe ich mit dem am Anisaldehyd erprobten Verfahren vollständige Reduktion der Aldehydgruppe nachweisen können, die aber bei den einzelnen Aldehyden in recht verschiedenem Maße eintritt. So ist der Benzaldehyd sehr schwer vollständig reduzierbar, und es erscheint mir erwähnenswert, daß die beobachtete starke Steigerung dieser Reduzierbarkeit durch *p*-Substitution mit Hydroxyl und Alkoxy im Gegensatz zu der Wirkung der gleichen Substitution durch die basische Dimethylamino-Gruppe sich zwanglos den Betrachtungen einreihen läßt, welche H. Pauly und v. Buttlar¹⁾ über die Reaktionsfähigkeit der aromatischen Aldehyde auf Grund der Starkschen Theorie der gelockerten Valenzelektronen angestellt haben²⁾.

Bei gelegentlichen Reduktionen der aromatischen Aldehyde an Bleikathoden war mir aufgefallen, daß die von Tafel³⁾ beobachtete Bildung roter, wasserunlöslicher, ölig, organischer Bleiverbindungen ausblieb. Ich habe mich durch besondere Versuche mit Propionaldehyd überzeugt, daß aus diesem sich solche Bleiverbindungen nicht bilden unter Bedingungen, unter denen Aceton reichliche Mengen davon liefert. Und auch die Bildung von Quecksilberalkylen, die bei der Reduktion von Ketonen an Quecksilberkathoden allgemein beobachtet werden⁴⁾, konnte ich beim Propionaldehyd nicht nachweisen.

Nun glaubt in neuester Zeit Law⁵⁾, bei der Reduktion des Citrals und verwandter Körper, an Bleikathoden die Bildung von solchen Bleiverbindungen beobachtet zu haben⁶⁾. Ich habe den Lawaschen Versuch mit Citral wiederholt und tatsächlich rote Produkte erhalten, die aber kein Blei enthielten, sondern aus Harz bestanden. Die Lawaschen Angaben bedürfen also noch der Bestätigung.

Experimentelles.

Die elektrolytische Apparatur und ihre Handhabung waren im allgemeinen die gleichen, wie bei den Versuchen mit Anisaldehyd⁷⁾. Einige Versuche an Quecksilberkathoden wurden in dem von Tafel und Schmitz⁸⁾ beschriebenen Apparat ausgeführt. Die Versuche

¹⁾ A. 383, 254 [1911].

²⁾ Näheres hierüber siehe meine Dissertation, Würzburg 1912.

³⁾ B. 39, 3626 [1906]; 42, 3146 [1909]; 44, 323 u. 337 [1911].

⁴⁾ Vergl. B. 39, 3626 [1906]; Z. El. Ch. 17, 571 u. 972 [1911].

⁵⁾ Soc. 101, 1025 u. 1544 [1912].

⁶⁾ Vergl. auch Tafel, B. 45, 3321 [1912].

⁷⁾ B. 44, 2150 [1911]. ⁸⁾ Z. El. Ch. 8, 282 [1902].

mit Propionaldehyd habe ich ganz analog den von mir am Aceton¹⁾ durchgeführten gestaltet.

Reduktion von Propionaldehyd.

Ich habe mit Propionaldehyd Versuche an Blei-, Quecksilber- und Cadmium-Kathoden ausgeführt, aber nur an letzterem Metall den quantitativen Verlauf der Reduktion genauer verfolgt.

Bei diesen Versuchen an Cadmium-Kathoden wurde die Kathodenflüssigkeit bereitet aus 2 g frisch destilliertem Propionaldehyd, die mit 6 ccm 30-prozentiger Schwefelsäure und mit Alkohol zu 16 ccm gelöst waren. Stromstärke 2.5 A. Temperatur 17—18°.

Bei einem dieser Versuche wurde der »scheinbare Nutzeffekt«²⁾ verfolgt und zu den übergedruckten Zeiten nach Beginn der Elektrolyse wie folgt beobachtet:

1	3	7	15	31	35	39	51 Minuten
52	64	71	73	65	55	42	16 %.

Die scheinbare Gesamt-Wasserstoffaufnahme betrug 3890 ccm pro 10 g Substanz, während sich für 2 Atome Wasserstoff 3852 berechnen. Zwei Gasproben, zwischen der 20. und 30. und zwischen der 45. und 50. Minute abgefangen, wurden analysiert und ergaben beide einen Propangehalt von 19—20 %. Während der ersten Probeentnahme entwichen aus dem Voltameter 179 ccm Wasserstoff, aus dem Elektrolyseur 55.5 ccm Gas, bestehend aus 10.5 ccm Propan und 45 ccm Wasserstoff. Der wahre Wasserstoffverbrauch in dieser Zeit war also 134 ccm, der wahre Nutzeffekt 75 %, der Anteil der Propanbildung am Gesamtstrom aber nur 12 %, während 63 % auf die übrigen Reaktionen (hauptsächlich Bildung von Propylalkohol) trafen.

Ein zweiter solcher Versuch ergab zwischen der 35. und 40. Minute einen Propangehalt des Kathodengases von 27 %, einen wahren Nutzeffekt von 78 % und als Anteil der Propanbildung 8 %.

Bei einem dritten Versuch wurde das Kathodengas zwischen der 2. und 100. Minute in einem Gasometer aufgefangen. Es waren reduziert 1110 ccm mit einem Propangehalt von 127 ccm, was einer Gesamt-Propanausbeute von 16.5 % der theoretisch möglichen Menge entspricht.

Beim Aceton sind leider die Daten eines dem letzten analog angestellten Versuches verloren gegangen (l. c.). Die Ausbeute an Propan war jedoch ungleich höher. Bei den analog den zwei ersten Aldehyd-Versuchen ausgeführten Aceton-Reduktionen habe ich Propangehalte des Kathodengases von 94 % (20.—29. Minute) und 86 %

¹⁾ Z. El. Ch. 17, 973 [1911].

²⁾ Vergl. hierüber und über die im Folgenden erwähnten Berechnungen Z. El. Ch. 17, 973 [1911].

(40.—47. Minute) und einen tatsächlichen Nutzeffekt bis zu 97% (20.—29. Minute) mit 90% Anteil der Propanbildung beobachtet.

Die Wasserstoffaufnahme an einer Cadmiumkathode verläuft also *ceteris paribus* bei Propionaldehyd langsamer als bei Aceton und führt außerdem in weit geringerem Maße zur völligen Reduktion.

Noch geringer erwiesen sich Nutzeffekt und Propanbildung an Quecksilberkathoden. Dagegen ergab ein Versuch an Blei zu Beginn der Elektrolyse einen auffallend hohen Propangehalt des Kathodengases von 35%. Leider machte es mir der Übertritt in die Technik unmöglich, diese Beobachtung weiter zu verfolgen.

Ich habe die Versuche mit Propionaldehyd an Blei und Quecksilber in der Hauptsache zu dem Zweck angestellt, um zu erfahren, ob auch hier wie beim Aceton sich Metallverbindungen bilden. Es war dies nicht der Fall:

Bei einem Quecksilber-Versuch wurden 5 g frisch destillierter Propionaldehyd, mit 15 g 30-prozentiger Schwefelsäure und Alkohol zu 50 ccm gelöst, mit 5 A. elektrolysiert. Die Kathodenflüssigkeit war durch fein verteiltes Quecksilber grau gefärbt, aber eine Ölschicht war nicht vorhanden, auch fehlte der charakteristische Geruch der Quecksilberalkyle. Ich habe die Kathodenflüssigkeit ausgeäthert, filtriert, den Äther usw. abdestilliert und den Rückstand im Reagenrohr erhitzt. Die Gegenwart von Quecksilberverbindungen hätte sich durch Verpuffen oder wenigstens durch Sublimation von Quecksilber verraten müssen; beides trat nicht ein.

Ein besonderer Versuch mit Blei-Kathoden wurde in dem für die Gewinnung von Bleiverbindungen aus Aceton verwendeten Apparat¹⁾ durchgeführt, in welchem die Kathodenoberfläche von außen sichtbar ist und zwar wurden 20 g Propionaldehyd mit 100 ccm 20-prozentiger Schwefelsäure und Alkohol zu 250 ccm gelöst und unter den beim Aceton eingehaltenen Bedingungen reduziert. Trotz 2-stündiger Versuchsdauer war an den Kathodenstreifen keine Ölbildung wahrzunehmen. Als dann Aceton zugefügt wurde, war nach 10 Minuten das rote bleihaltige Öl deutlich zu erkennen.

Reduktion des Önanthols zu *n*-Heptan.

Der Aldehyd wurde durch Vakuumdestillation gereinigt und an Cadmiumkathoden in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung reduziert. Ein orientierender Versuch im kleinen Apparat ergab einen Gesamt-Wasserstoffverbrauch von ca. 2 Atomen. Der Maximalnutzeffekt wurde mit 60% in den ersten 5 Minuten erreicht.

Ich habe dann 4 Versuche in dem früher beschriebenen größeren Apparat²⁾ unter Strom- und Temperatur-Bedingungen ausgeführt, die mit den Versuchsergebnissen in der Tabelle I zusammengestellt sind.

¹⁾ Tafel, B. 41, 327 [1911]. ²⁾ B. 44, 2150 [1911].

Tabelle I.

Kathodenflüssigkeit	T	J	C	t	CH ₃	CH ₂ .OH	G	H
1. 15 g Aldehyd, 45 g 30-proz. H ₂ SO ₄ auf 150 ccm	25— 30°	16	120	1½	3 ¹⁾	61	25	—
2. 20 g Aldehyd, 60 ccm Wasser, 15 g H ₂ SO ₄ auf 220 ccm	25— 30°	23	137	2	8 ¹⁾	72	5	—
3. 20 g Aldehyd, 60 ccm Wasser, 25 g H ₂ SO ₄ auf 360 ccm	58°	35—50	194— 278	2	24	25	26	8
4. wie bei 1	58°	65	500	1	30	—	—	—

Es bedeuten T = Versuchstemperatur, J = Stromdichte (A. pro 100 qcm benetzter Kathodenfläche), C = Stromkonzentration (A. pro Liter Kathodenflüssigkeit), t = Versuchsdauer in Stunden, CH₃ = Ausbeute an Heptan in Prozenten der theoretisch möglichen Menge, CH₂.OH = Rohausbeute an Alkohol, G = Rohausbeute an bimolekularen Reduktionsprodukten, H = Harz. (Die Ausbeuten der drei letzteren Produkte in Prozenten des Ausgangsmaterials.)

Das Heptan destillierte zumeist schon während der Operation in die mit dem Elektrolyseur verbundene gut gekühlte Vorlage oder aber wurde nach Beendigung derselben durch Verstärken des Stromes und Steigerung der Temperatur in sie übergetrieben. Es wurde nach dem Waschen mit Wasser gewogen, dann nacheinander mit konzentrierter Schwefelsäure, Wasser, Natronlauge, Wasser geschüttelt, mit Chlorcalcium und schließlich mit Natrium getrocknet und destilliert. Es siedet bei 754 mm Druck zwischen (F. i. D.) 97.7° und 98.9° zumeist bei 98.3°²⁾.

0.1033 g Sbst.: 0.3192 g CO₂, 0.1516 g H₂O. — 0.2382 g Sbst.: 0.7362 g CO₂, 0.3469 g H₂O.

C₇H₁₆. Ber. C 84.00, H 16.00.
Gef. • 84.27, 84.29, • 16.42, 16.29.

Die vom Heptan befreite Kathodenflüssigkeit wurde stark mit Wasser verdünnt, das ausfallende Öl abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Die Fraktion 160—200° ist in die Tabelle unter CH₂.OH, die von 200—285° unter G, der Destillationsrückstand als H eingetragen.

¹⁾ Hier war noch unverändertes Önanthol vorhanden, so daß die Zahlen unter CH₃ etwas zu niedrig, die unter CH₂.OH etwas zu hoch sind.

²⁾ Tafel und Jürgens (B. 42, 2555 [1909]) haben an dem Kohlenwasserstoff aus Propyl-acetessigester, der nach B. 45, 438 [1912] als *n*-Heptan anzusehen ist, 98—99° beobachtet. S. dort S. 439 Anm. 6 die Siedepunkte andrer Autoren.

Die Tabelle zeigt evident, daß für die völlige Reduktion des Önanthols hohe Stromdichte und hohe Temperatur günstig sind. Der Vergleich mit den von Tafel¹⁾ bei analoger Reduktion des Isoamylmethylketons erreichten Isoheptan-Ausbeuten (83.5%) zeigt ferner, daß auch hier die Reduktion des Aldehyds (an Cadmium-Kathoden) wesentlich schwerer erfolgt als die des isomeren Ketons.

Reduktion des Benzaldehyds.

Benzaldehyd hat schon Kaufmann²⁾ an Platin- und Bleikathoden zu den Hydrobenzoinen reduziert, sowohl in Natriumbisulfatlösung als in alkoholischer Natronlauge. Später gibt Law³⁾ an, in saurer Lösung neben Benzylalkohol, Hydrobenzoinen und Stilben Benzol erhalten zu haben.

Um diese auffallende Angabe zu kontrollieren, habe ich, nachdem ein Versuch im Kleinen eine Gesamt-Wasserstoffaufnahme von nur ca. 1 Wasserstoffatom ergeben hätte, zwei Reduktionen im größeren Apparat an Cadmium ausgeführt und zwar wurden 20 g Aldehyd, 60 g Wasser und 40 g Schwefelsäure mit Alkohol zu 180 ccm gelöst.

Versuch I wurde bei 55–60° mit ca. 70 A. Stromdichte und ca. 540 A. Stromkonzentration 1 Stunde fortgesetzt und ergab 6% Kohlenwasserstoff, 34% Alkohol, 27% Hydrobenzoin-Gemisch und 6% Harz.

Versuch II bei 25°, 30 A. Stromdichte, 235 A. Stromkonzentration, zwei Stunden ergab nur 2% Kohlenwasserstoff, 7% Alkohol, 25% Hydrobenzoin-Gemisch, 9% Stilben, 9% Harz, während 21% Aldehyd zurückgewonnen wurden.

Der Kohlenwasserstoff⁴⁾ beider Operationen wurde vereinigt und wie beim Önanthol beschrieben, weiter behandelt. Er destillierte dann vollständig zwischen 110° und 113° über (Siedepunkt des Toluols 110.3°, bei der geringen Menge war eine genauere Bestimmung ausgeschlossen). Danach und nach dem Resultat der Analyse (C 91.11, H 8.78, ber. für Benzol 92.31, 7.69, für Toluol 91.30, 8.70), war das Produkt Toluol und enthielt keine nachweisbaren Mengen Benzol. Unsere Zweifel an der Richtigkeit der Lawaschen Angaben, soweit sie eine Abspaltung der Aldehydgruppe bei solchen Reduktionen behaupten, gewinnen dadurch eine wesentliche Stütze.

¹⁾ B. 42, 3146 [1909].

²⁾ Z. El. Ch. 4, 461 [1898].

³⁾ Soc. 91, 755 [1907]. Vergl. die Anm. B. 44, 2149 [1911]. Hr. Law hat sich bis jetzt nicht über unsere Zweifel geäußert. Dies wäre um so wünschenswerter, als seine Angaben bereits ohne Vorbehalt in die Buchliteratur übergegangen sind. (Moser, Die elektrolytischen Prozesse. Halle 1910, S. 171.)

Tafel.

⁴⁾ Bezüglich der anderen Produkte verweise ich auf die Dissertation.

Reduktion des *p*-Oxy-benzaldehyds zu *p*-Kresol.

Sämtliche Versuche wurden mit Cadmiumkathoden gemacht. Die Wasserstoffaufnahme im kleinen Apparat betrug etwa 3 Atome mit einem anfänglichen Nutzeffekt von 97%. Bei den größeren Versuchen (s. Tabelle II, vergl. die Angaben zu Tabelle I) wurden 15 g Aldehyd mit der in der ersten Rubrik angegebenen Menge Wasser und Schwefelsäure übergossen und mit Alkohol auf 140 (im dritten Versuch 275) ccm gebracht. Die Aufarbeitung geschah wie früher beim Anisaldehyd¹⁾ beschrieben, doch ließen sich nach dem Abdestillieren des *p*-Kresols im Vakuum aus dem Destillationsrückstand keine weiteren krystallisierbaren Produkte abscheiden.

Tabelle II.

Kathodenflüssigkeit	T	J	C	t	Kresol	Rückstand
45 g H ₂ O, 12 g H ₂ SO ₄ . . .	25°	29	250	3	24	48
45 g H ₂ O, 24 g H ₂ SO ₄ . . .	35°	48	407	2½	26	59
45 g 30-proz. H ₂ SO ₄	60°	65	500	1	41	25

Auch hier ist Steigerung der Temperatur und Stromdichte der völligen Reduktion zuträglich. Das *p*-Kresol ging bei 18 mm fast vollständig zwischen 97° und 98° über und siedete bei 745 mm bei 201–201.6°. Das Destillat erstarrte bei mäßigem Abkühlen zu großen Krystallen.

C₇H₈O. Ber. C 77.78, H 7.41.
Gef. » 77.74, 77.58, » 7.63, 7.51.

Salicylaldehyd und *m*-Oxy-benzaldehyd ergaben an Cadmiumkathoden einen Wasserstoffverbrauch von 2 Atomen. Beim Salicylaldehyd habe ich einen größeren Versuch analog dem dritten von Tabelle II ausgeführt, konnte aber kein *o*-Kresol isolieren. Es trat vielmehr fast völlige Verharzung ein.

Reduktion von Protocatechualdehyd zu Homobrenzcatechin.

Ich habe den Aldehyd aus seinem cyclischen Kohlensäureester²⁾ durch Verseifen mit Wasser dargestellt. Ein Vorversuch im kleinen Apparat ergab eine ca. 3 Atomen entsprechende Wasserstoffaufnahme

¹⁾ B. 44, 2151 [1911].

²⁾ Dieses Präparat, wie eine Reihe anderer, zum Teil kostbarer Materialien, hat mir Hr. Prof. H. Pauly zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

bei 96 % anfänglichem Nutzeffekt. Ein einstündiger Versuch mit 20 g Aldehyd (mit 40 g Schwefelsäure, 60 g Wasser und Alkohol zu 230 ccm gelöst) ergab bei 50 A. Stromdichte, 390 A. Stromkonzentration und 50° eine Ausbeute an rohem Homobrenzcatechin von 35 % der theoretisch möglichen Menge. Dieses Rohprodukt wurde erhalten durch Destillation des Ätherextrakts der Reduktionsflüssigkeit bei 35 mm Druck bis 295°. Es ging nach zweimaliger Rektifikation unter 13 mm Druck bei 135—137° über als farbloses, zähflüssiges Öl, das bald zu einer bei 51° schmelzenden Krystallmasse¹⁾ erstarrte.

$C_7H_8O_2$. Ber. C 67.74, H 6.48.

Gef. » 67.51, » 6.40.

Reduktion von Vanillin zu Kreosol (Homobrenzcatechin-3-methyläther).

Nach Law²⁾ ist das Vanillin ähnlich empfindlich wie Salicylaldehyd. Es gelang mir aber, an Cadmiumkathoden bis zu 28 % Kreosol zu gewinnen, nachdem Versuche im geschlossenen Apparat einen anfänglichen Nutzeffekt von 93 % und eine Wasserstoffaufnahme von ca. 3 Atomen ergeben hatten.

Die Versuchsbedingungen und Resultate von 4 größeren Versuchen sind in Tabelle III zusammengestellt (vergl. die Erläuterungen zu Tabelle I), und zwar bestand bei den ersten drei Versuchen die Kathodenflüssigkeit aus 20 g Aldehyd, 60 ccm Wasser, 15 g Schwefelsäure mit Alkohol auf 180 ccm gebracht, beim vierten aus 15 g Aldehyd, 45 g 30-prozentiger Schwefeläure mit Alkohol zu 150 ccm gelöst.

Tabelle III.

	T	J	C	t	CH ₃
1	25	22	167	4	19
2	25	20	156	4	23
3	60°	64—72	356—400	2	28
4	60°	87	667	1	20

Das Kreosol wurde isoliert durch Destillation des Ätherextrakts der Kathodenflüssigkeit bei 22 mm Druck, wobei es zwischen 110° und 115° überging. Es wurde im Rohzustand analysiert.

$C_8H_{10}O_2$. Ber. C 69.56, H 7.25.

Gef. » 69.18, » 7.45.

Bei wiederholter Destillation wurde beobachtet: Sdp.₁₇ 108.8—109.8, Sdp.₇₄₉ 222.2—223°³⁾.

¹⁾ Den gleichen Schmelzpunkt geben Béhal und Desvignes, Bl. [3] 9, 144 [1893] an.

²⁾ Soc. 89, 1512.

³⁾ Béhal und Choay, Bl. [3] 11, 704 [1894], geben 221—222° an.

Ich habe weiter nach v. Goedike¹⁾ das Pikrat des Kreosols dargestellt und bis zur Schmelzpunktskonstanz aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Es schmolz dann bei 111–111.5°). v. Goedike fand 96°. Sein Pikrat war aus Kiefernteer-Kreosol gewonnen. Es mag also Isomere enthalten haben.

Außer dem Kreosol habe ich aus dem Reduktionsprodukt nur wenig eines stark kreosotartig riechenden Teers abdestillieren können, die Hauptmasse verkohlte beim Versuch, sie zu destillieren.

Reduktion von Piperonal zu Homobrenzcatechin-methylenäther.

Versuche im kleinen Apparat ergaben einen anfänglichen Nutzeffekt von 94° und bei dreistündiger Versuchsdauer eine Wasserstoffaufnahme von 2660 ccm pro 10 g, während sich für 4 Atome Wasserstoff 2980 ccm berechnen. Über 4 Versuche im größeren Apparat gibt die Tabelle IV Aufschluß. Als Kathodenflüssigkeit dienten je 20 g Aldehyd, 60 g Wasser, die in der ersten Rubrik angegebene Zahl g Schwefelsäure, mit Alkohol auf die ebenda verzeichnete ccm-Zahl gebracht.

Tabelle IV.

	Kathodenflüssigkeit	T	J	C	t	CH ₃	CH ₂ OH	G	H
1	10 g, 200 ccm	56–68°	116	665	$\frac{2}{3}$	20	60%		
2	10 „, 250 „	45–50°	35	200	2	33	7	8	11
3	15 „, 200 „	35–45°	26–30	150–175	$3\frac{1}{2}$	26	8	8	10
4	30 „, 220 „	25°	30	182	4	24	8	3	13

Die Aufarbeitung geschah wie beim Anisaldehyd. Beim Verdünnen mit Wasser fiel krystallinisches Hydro-piperoin aus, dessen Menge bei Versuch 2 und 4 1.5 %, bei 3 aber 9 % betrug. Es schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 203.5–204° (korr.)²⁾.

Bei der Destillation des Ätherextrakts ging der Homobrenzcatechin-methylenäther unter 14–15 mm Druck fast ganz zwischen 85° und 90° über. Er wurde im Vakuum wiederholt rektifiziert.

0.2276 g Sbst.: 0.5910 g CO₂, 0.1249 g H₂O. — 0.1846 g Sbst.: 0.4792 g CO₂, 0.0977 g H₂O.

¹⁾ B. 26, 3045 [1893]. ²⁾ Analyse s. Dissertation.

³⁾ Law gibt für Hydropiperoin 200°, Fittig und Remsen, A. 159, 131 [1881], 202° an.

$C_8H_6O_2$. Ber. C 70.59, H 5.88.

Gef. » 70.82, 70.80, » 6.14, 5.92.

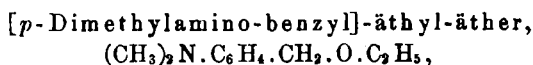
Der Homo-brenzcatechin-methylenäther ist hiermit meines Wissens zum ersten Mal dargestellt. Er ist ein stark aromatisch riechendes, farbloses Öl vom Sdp.₁₁ = 81–83°, Sdp._{741.5} = 197–198° (korr.), das sich erst bei längerem Stehen im Sonnenlicht schwach gelb färbt.

d_{16}^{16} fand ich zu 1.1353, n_D^{16} zu 1.53165, woraus sich die Molekularrefraktion M_D zu 37.1 ergibt. (Unter Zugrundelegung der Zahlen von Brühl-Conrady berechnet sich 36.9.)

Reduktion von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd.

Die Reduktion im kleinen Apparat begann mit 90 % Nutzeffekt, der aber rasch abnahm, so daß schon nach 50 Minuten die Wasserstoffaufnahme beendet war. Sie betrug nur 1395 ccm, während sich für 2 Atome 1500 ccm berechnen.

Bei einem einstündigen Versuch mit 20 g Aldehyd, 60 g Wasser, 40 g Schwefelsäure, 160 ccm Alkohol mit 45 A. Stromdichte, 415 A. Stromkonzentration und 55° wurde die Reduktionsflüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Natron schwach alkalisch gemacht und ausgeäthert. Bei der Vakuumdestillation des Extrakts gingen 67 % vom Gewicht des Ausgangsmaterials bis 180°, 19 % bis 270° über, während 7 % als Harz zurückblieben. Von der ersten Fraktion destillierten unter Atmosphärendruck nur 0.5 ccm unter 250° und in diesen konnte ich kein Dimethyl-toluidin (Sdp. ca. 210°) nachweisen. Die Hauptmenge der ersten Fraktion destillierte bei 20 mm Druck bei 148–150° und erwies sich als



ist also unter Mitwirkung des als Lösungsmittel verwendeten Alkohols entstanden.

0.2207 g Sbst.: 0.5985 g CO_2 , 0.1855 g H_2O . — 0.1842 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 757 mm). — 0.2325 g Sbst.: 16.2 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{11}H_{17}ON$. Ber. C 73.74, H 9.50, N 7.82.

Gef. » 73.96, » 9.40, » 7.92, 7.89.

Der bisher nicht bekannte Äther ist eine nahezu farblose Flüssigkeit von typischem Amingeruch. Er siedet bei 747 mm Druck ohne Zersetzung bei 269–271°.

Mit Jodmethyl vereinigt er sich leicht zu einem schwach gelb gefärbten, sehr leicht in Wasser löslichen Jodmethylat, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 141.5–143° schmolz.

$C_{12}H_{20}ONJ$. Ber. J 39.56. Gef. J 39.66.

Bei einem zweiten Reduktionsversuch wurde in alkoholfreier Lösung gearbeitet und zwar wurden 20 g Aldehyd gelöst in 50-prozentiger Schwefelsäure zu 100 ccm bei 55° mit 135—150 A. Stromdichte und 900—1000 A. Stromkonzentration 1 Stunde lang reduziert. Auch hier konnte kein Dimethyl-toluidin nachgewiesen werden. Das Hauptprodukt (41 %) war der Analyse nach *p*-Dimethylamino-benzylalkohol, der nach zweimaliger Vakuumdestillation (28 mm) bei 175—178° übergang.

$C_9H_{13}ON$. Ber. C 71.5, H 8.62.

Gef. » 71.24, » 8.39.

Das Molekulargewicht fand ich durch Gefrierpunktserniedrigung von Benzol zu 146 statt des berechneten 151. Trotzdem scheint der Alkohol nicht ganz einheitlich gewesen zu sein. Er war ein zähflüssiges Öl, das zwar bei starker Abkühlung erstarrte, bei Zimmertemperatur aber wieder schmolz, während Rousset¹⁾, der den Alkohol aus dem Aldehyd durch Kochen mit wäßrigem Kali dargestellt hat, ihn als eine Krystallmasse vom Schmp. 62° beschreibt.

337. Julius Bekk: Über Cerdioxyd als Kontaksubstanz bei der analytischen Verbrennung organischer Substanzen.

(Eingegangen am 22. Juli 1913.)

Die ältere Buntorsche Theorie des Auerschen Glühlichtes²⁾ führte mich zu der Frage, ob nicht die Verbrennung brennbarer Gase und Dämpfe durch Cerdioxyd katalytisch beschleunigt werden könnte. Zur Entscheidung dieser Frage leitete ich ein brennbares Gasmisch, dargestellt durch Verflüchtigen von Naphthalin im Sauerstoffstrom über auf Rotglut erhitzten, mit Cerdioxyd imprägnierten Asbest. Die Herstellung des letzteren erfolgte durch Tränken von reinem Asbest mit einer konzentrierten Lösung von Ceronitrat, und nachfolgendes Ausglühen; die hellgelbe Farbe des so präparierten Asbests kennzeichnete die Reinheit des Cerdioxyds. Ein Aufglühen der von der heißen Gasmischung zunächst getroffenen Asbestschicht in etwa 1 cm Länge ließ erkennen, daß an dieser Stelle die Verbrennung beschleunigt wird und vollständig verläuft; als Verbrennungsprodukte waren nur Wasser und Kohlendioxyd nachweisbar. Ähnliche Resultate wurden erhalten, wenn an Stelle von Naphthalin

¹⁾ Bl. [3] 11, 318 [1894].

²⁾ B. 31, 5 [1898].