

341. Karl Kindler:

Über Reduktionen unter Mitwirkung von Metallhydriden.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Staatsinstitut d. Universität Hamburg.]
(Eingegangen am 13. August 1923.)

Bei Untersuchungen über den Einfluß des Kathodenmaterials auf die elektrolytische Reduktion¹⁾ von *N*-Dimethyl- α -phenyl-acetamid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$, zum *N*-Dimethyl- β -phenyläthylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, stellte ich fest, daß sie an einer Kathode aus Blei wesentlich leichter erfolgt als an einer solchen aus amalgamiertem Zink. Nach den Anschauungen von J. Tafel²⁾ hätte man aber gerade das Umgekehrte erwarten müssen. Denn nach ihm ist »die Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen« (gemeint sind Kaffein und ähnliche Amide) »in schwefelsaurer Lösung nur an solchen Kathoden möglich, welche eine besonders hohe 'kathodische Überspannung'³⁾ aufweisen«. Und nach den Untersuchungen von W. A. Caspari⁴⁾ besitzt eine Kathode aus amalgamiertem Zink eine höhere kathodische Überspannung als eine solche aus Blei.

Zur Beseitigung dieses Widerspruches nehme ich nun an, daß zu der Erscheinung der kathodischen Überspannung eine zweite hinzutrete, nämlich die Mitwirkung von intermediär gebildeten Metallhydriden. Solche Metallhydride könnten sich an einer Kathode aus technischem Blei (und zwar aus dem Blei selbst oder aus metallischen Verunreinigungen), aber nicht an einer Kathode aus amalgamiertem Zink bilden⁴⁾ und infolge ihrer Zersetzung an der Reduktion teilnehmen.

Die Richtigkeit meiner Annahme wird, wie ich glaube, durch folgende Versuche bewiesen: Als ich nämlich bei der elektrolytischen Reduktion des *N*-Dimethyl-phenyl-acetamids an der Blei-Elektrode in den Kathodenraum das eine Mal Antimon(5)-oxyd, das andere Mal Arsen(3)-oxyd hinzusetzte, stieg die Ausbeute ganz außerordentlich (s. nachstehende Tabelle) an. Diese Steigerung in der reduzierenden Kraft der Reduktionsgemische ist nur durch das Mitwirken der unter den Reaktionsbedingungen sicher auftretenden und leicht zersetzbaren Hydride Antimon- bzw. Arsenwasserstoff erklärbar. Über das Wie der Mitwirkung dieser und auch anderer Hydride bei der Reduktion von reduzierbaren Stoffen sollen weitere Untersuchungen volle Klarheit bringen.

Beschreibung der Versuche.

(In Gemeinschaft mit Hrn. cand. rer. nat. O. Giese.)

**Reduktion des *N*-Dimethyl- α -phenyl-acetamids zum
N-Dimethyl- β -phenyläthylamin.**

Bei allen Versuchen wurden 6 g obigen Amids, gelöst in einer Mischung von 60 ccm 40-proz. Schwefelsäure und 10 ccm Alkohol, bei einer Temperatur von etwa 40°, einer Stromdichte von 0.2 Amp/qcm und bei einer

¹⁾ vergl. A. 431, 187 [1923]. ²⁾ B. 33, 2210 [1900]. ³⁾ Ph. Ch. 30, 89 [1899].

⁴⁾ Eine Zusammenstellung der Bildungsmöglichkeiten von Metallhydriden auf elektrochemischem Wege findet man in F. Foersters »Elektrochemie wäßriger Lösungen«, 3. Aufl., S. 381. In jüngster Zeit haben F. Paneth und E. Schmidt-Hebbel in ihrer Arbeit »Über Germaniumwasserstoff«, B. 55, 2618 [1922], durch eine kurze Notiz mitgeteilt, daß auch die elektrochemische Bildung von Germanium- und Zinnwasserstoff an einer Bleikathode möglich ist.

Spannung von 6 Volt 5—6 Stdn. elektrolytisch reduziert. Hierbei wurde die bereits früher⁵⁾ bei der elektrolytischen Reduktion der Thiamide beschriebene Apparatur angewandt. Bei einem Versuche wurde jedoch die Blei-Kathode durch eine gleich große Kathode aus amalgamiertem Zink ersetzt.

Bei der Aufarbeitung der Reduktionsversuche, die gemäß der bei der Darstellung von Aminen aus Thiamiden gegebenen Vorschrift⁵⁾ erfolgte, wurden die durch nachstehende Übersicht wiedergegebenen Ausbeuten an *N*-Dimethyl-β-phenyl-äthylamin (Sdp. 205°) erzielt:

Kathodenmaterial	Zugesetztes Metalloxyd	Ausbeute an Amin in %
Pb	—	41
Zn, amalgamiert	—	20
Pb	Sb ₂ O ₅	80
Pb	As ₂ O ₃	86

342. Erich Krause und Bruno Wendt: Eine neue Phenylverbindung des Silbers.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 17. August 1923.)

Vor einiger Zeit berichteten E. Krause und M. Schmitz¹⁾ über Phenylsilber-Silbernitrat, (C₆H₅.Ag)₂.AgNO₃, das beim Vereinigen alkohol. Lösungen von gemischten aromatischen Blei- und Zinnverbindungen mit alkohol. Silbernitrat-Lösung als leuchtend gelber Niederschlag ausfiel. Einen wahrscheinlich mit dem Phenylsilber-Silbernitrat identischen Körper erhielten inzwischen auch F. Challenger und C. F. Alpress²⁾ aus Triphenylwismut mit alkohol. Silbernitrat. Die sonst zur Darstellung metall-organischer Verbindungen üblichen Methoden schienen hiergegen beim Silber zu versagen, denn weder aus Silbermetall und Quecksilberalkylen³⁾ noch aus Chlorsilber und Zinkäthyl⁴⁾ konnten Silberalkyle gewonnen werden. Der Grund hierfür liegt zum Teil an der Empfindlichkeit der organischen Silberverbindungen gegen höhere Temperaturen, wodurch Methoden, bei denen Erhitzen für den Eintritt der Reaktion erforderlich ist, unbrauchbar werden. Andererseits sind die älteren Versuche nur in der aliphatischen Reihe angestellt worden, wo nach unseren bisherigen Beobachtungen⁵⁾ die Beständigkeit besonders gering zu sein scheint. So wirkt ähnlich wie Zinkäthyl auch Äthylmagnesiumbromid auf Halogensilber nur reduzierend. Hiergegen ist es uns gelungen, bei der Reaktion von Phenyl-magnesiumbromid mit Chlorsilber die Bildung organischer Silberverbindungen mit Sicherheit nachzuweisen. Es ist dabei nicht einmal nötig, besondere Vorsichtsmaßregeln zu beachten, so daß sich die Vorgänge im Reagensglasversuch demonstrieren lassen.

Fügt man zu unter absol. Äther befindlichem, frisch gefülltem und im Achatmörser fein zerriebenem Chlorsilber tropfenweise eine durch Stehen

5) A. 431, 219 [1923].

1) B. 52, 2150 [1919]. 2) Trans. Chem. Soc. 119, 916 [1921].

3) Frankland und Duppia, Soc. 17, 31; A. 130, 121.

4) Buckton, A. 109, 225; Wanklyn und Carius, A. 120, 70.

5) B. 52, 2164 [1919].