

starkem Umrühren erkalten gelassen (feinkrystallinische Ausscheidung) und 250 g Kochsalz zugegeben. Man bringt nun in die Suspension 15 g Borsäure und trägt unter starkem Rühren 330—430 g 2-prozentiges Natriumamalgam allmählich ein, wobei die Lösung durch Borsäurezusatz (im ganzen noch ca. 120 g) stets schwach sauer gehalten werden soll. Die Reduktion ist beendet, wenn eine abfiltrierte Probe beim Ansäuern keine Salicylsäure mehr ausscheidet.

Die Suspension färbt sich in dem Maße, als man Amalgam zusetzt, mehr und mehr gelb infolge der Bildung der Schiffschen Base. Schließlich wird diese abgesaugt und nach Zusatz von verdünnter Säure im Wasserdampfstrom destilliert. Es geht Salicylaldehyd über, und Toluidinsalz bleibt zurück.

Ausbeute ca. 7.5 g Salicylaldehyd.

Ich möchte bitten, mir das Studium dieser Reaktion auf einige Zeit zu überlassen.

München, im November 1908. Chem. Lab. v. Dr. H. Weil.

#### **648. Carl Mettler: Über die elektrolytische Reduktion der Benzoesäure und Salicylsäure zu den entsprechenden Aldehyden.**

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 19. November 1908.)

In früheren Abhandlungen<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß die Benzoesäure und ihre Substitutionsprodukte durch den elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff von hoher Überspannung in mineralsaurer Lösung zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden. Das reizvollere Problem, diese Reaktion beim Aldehydstadium aufzuhalten, ist bisher trotz zahlreicher Versuche nicht gelöst worden. Führt man z. B. eine derartige Reduktion nur teilweise zu Ende und untersucht die entstandenen Produkte, so läßt sich Aldehyd nicht einmal in Spuren nachweisen, da er neben der überschüssigen Benzoesäure offenbar in erster Linie angegriffen und weiter verändert wird, und auch der andere Weg, den Aldehyd als schwer lösliches Ammoniakderivat auszufällen oder mittels Lösungsmitteln dem Gemisch zu entziehen, ist unter den Bedingungen, unter denen derartige Versuche durchgeführt werden müssen, nicht gangbar.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 1745 [1905]; **39**, 2933 [1906].

Arbeitet man nun aber in neutraler oder alkalischer Lösung, so nimmt die Reduktion einen anderen Verlauf; es entstehen hydrierte Carbonsäuren. Vor kurzem<sup>1)</sup> hat nun H. Weil die eigenartige Beobachtung gemacht, daß beim Behandeln einer wäßrigen Lösung von Natriumsalicylat mittels Natriumamalgam alsbald intensiver Aldehydgeruch auftritt, wenn man bei Gegenwart von freier Borsäure<sup>2)</sup> arbeitet, und gezeigt, daß es gelingt, unter den geeigneten Bedingungen reichliche Mengen Aldehyd zu erhalten. Einer freundlichen Aufforderung, zu untersuchen, ob sich diese Reaktion für die elektrolytische Gewinnung von Aldehyden verwerten läßt, bin ich um so lieber gefolgt, als dies ermöglichte, das angedeutete Problem von einem neuen Gesichtspunkt aus zu betrachten.

Da bekannt ist, daß die Borsäure ein schlechter Stromleiter ist, so dürfte man erwarten, daß in einer wäßrigen Lösung von Borsäure und Natriumsalzen, z. B. benzoesaurem Natrium, die letzteren fast ausschließlich die Stromleitung übernehmen. Verwendet man nun eine Quecksilberkathode und sendet den Strom durch die Flüssigkeit, so bildet sich an der Kathode Natriumamalgam, das in gleicher Weise wie festes Amalgam auf die borsaure Natriumbenzoatlösung unter Aldehydbildung einwirkt, was sich ohne weiteres daran erkennen läßt, daß nach einigen Minuten Stromzufuhr sich der durch den Geruch leicht kenntliche Aldehyd bemerkbar macht.

Um auf diese Beobachtung eine elektrolytische Darstellungsmethode zu gründen, muß man sich bewußt sein, daß die Reaktion nur dann einen einigermaßen glatten Verlauf nimmt, wenn die Lösung stets borsauer gehalten und der entstandene Aldehyd sofort der weiteren Reduktionswirkung entzogen wird. Man hat also das schädliche Anreichern von Alkali resp. Säure an den Elektroden zu vermeiden und erreicht dies dadurch, daß man ohne Diaphragma arbeitet und die Flüssigkeit durch ein Rührwerk fortwährend in Bewegung hält; gleichzeitig läßt sich damit auch die zweite Bedingung erfüllen: Man überschichtet die wäßrige Lösung mit Benzol, es entsteht eine Emulsion, und der Aldehyd wird in dem Maßstab, wie er sich bildet, von diesem Lösungsmittel aufgenommen.

So gelingt es, in einer Ausbeute von 30–50% aus Benzoessäure und Salicylsäure die entsprechenden Aldehyde zu gewinnen; diese Reduktionsmethode läßt sich auch auf andere substituierte Benzoensäuren

<sup>1)</sup> S. vorstehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Dieses auffallende Verhalten der Borsäure findet ihr Analogon in den Erscheinungen, die auftreten, wenn man Glycerin mit Borsäure vermischt (vergl. Erdmann, Lehrbuch d. anorgan. Chem. 1906, S. 397).

übertragen, doch stößt man bei manchen, z. B. bei den Halogenbenzoesäuren, den Oxynaphthoesäuren auf Schwierigkeiten, wie denn auch Verbindungen vom Typus der Phenylelessigsäuren und gesättigte aliphatische Carbonsäuren überhaupt sich unter den genannten Bedingungen als nicht reduzierbar erwiesen haben.

#### Experimentelles.

Als Elektrolysezelle dient ein Filtrierstutzen von 10 cm Durchmesser; dessen Boden ist ca. 1 cm hoch mit Quecksilber überschichtet, das als Kathode verwendet wird. Die Stromzufuhr geschieht durch einen Platin- oder Kupferdraht, der durch ein Glasrohr isoliert ist, sodaß er mit der Badflüssigkeit nicht in Berührung kommt. Als Anode wird ein Platinblech benutzt, das in der Nähe der Wandung des Filtrierstutzens angebracht ist. In der Mitte befindet sich ein gut wirkendes Flügelrührwerk. Der Filtrierstutzen wird während der Dauer der Operation durch Einstellen in Wasser gekühlt.

Für die Erzielung einer guten Ausbeute ist es erforderlich, da das Quecksilber einen gewissen Natriumgehalt aufnimmt, ehe das entstandene Natriumamalgam durch Wasser zersetzt wird, daß es von Anfang an etwas Amalgam enthält, was dadurch bewirkt werden kann, daß man vorerst eine Natriumsulfatlösung elektrolysiert, für weitere Versuche kann das amalgamhaltige Quecksilber vom ersten Mal ohne weiteres verwendet werden.

In den Filtrierstutzen bringt man eine Lösung von 15 g Salicylsäure, die mit Natronlauge neutralisiert und mit Wasser auf 250 ccm verdünnt werden, 15 g Borsäure und 15 g Natriumsulfat und überschichtet diese mit 100 ccm Benzol.

Das Rührwerk wird in Bewegung gesetzt; man leitet den Strom in einer Stärke von 1.5—2 Ampere durch die Flüssigkeit; während der ganzen Dauer der Elektrolyse soll das Gemisch als weiße Emulsion erscheinen.

Nach Zufuhr von 8—9 Ampere-Stunden unterbricht man, trennt die Lösung vom Quecksilber und treibt das Benzol und den Aldehyd mit Wasserdampf über, man schüttelt aus, reinigt den Extrakt durch Behandeln mit Bicarbonatlösung, trocknet über Natriumsulfat und destilliert; man erhält so völlig reinen Aldehyd vom Siedepunkt 196°.

In analoger Weise läßt sich aus Natriumbenzoat der bei 179° siedende Benzaldehyd gewinnen.