

0.1795 g Sbst.: 0.1255 g CO₂, 0.0292 g H₂O. — 0.1880 g Sbst.: 17.9 ccm N (18°, 758 mm). — 0.2100 g Sbst.: 20.8 ccm N (24°, 756 mm). — 0.1785 g Sbst.: 0.2631 g AgBr (Carius).

C₄H₄ON₂Br₂ (256). Ber. C 18.75, H 1.56, N 10.93, Br 62.50.
Gef. » 19.06, » 1.80, » 11.08, 11.04, » 62.72.

v. Rothenburg¹⁾ hat bereits ein (4)-Dibrom-(3)-methylpyrazolon durch Einwirkung von Brom auf Methylpyrazolon bei Gegenwart von Eisessig dargestellt, das aber nach seinen Angaben hellgelb ist und bei 182° schmilzt. Ich bereitete darum auch auf diesem Wege Dibrommethylpyrazolon und fand für die so erhaltene farblose Substanz den gleichen Schmp. 132°, wie für die aus 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolon gewonnene Verbindung.

0.2436 g Sbst.: 23.6 ccm N (20.749 mm). — 0.1892 g Sbst.: 0.2789 g AgBr (Carius).

C₄H₄ON₂Br₂ (256). Ber. N 10.93, Br 62.50.
Gef. » 10.92, » 62.74.

507. K. Brand: Die elektrochemische Reduktion von Kondensationsprodukten der Aldehyde mit Aminen.

(Eingegangen am 2. August 1909.)

O. Fischer und seine Schüler²⁾ haben gezeigt, daß man sekundäre Amine in bequemer Weise durch Reduktion der entsprechenden Kondensationsprodukte aus Aldehyden und Aminen mit Hilfe von Natrium oder Natriumamalgam und absolutem Alkohol erhalten kann:



Wegen ihrer allgemeinen Anwendbarkeit ist diese Methode für präparative Zwecke von größter Bedeutung geworden.

Über die elektrochemische Reduktion von Aldehyd-Amin-Kondensationsprodukten liegen außer in zwei Patentschriften keine Angaben in der Literatur vor. Nach dem D. R. P. Nr. 143197 werden Kondensationsprodukte von Aldehyden und Ammoniak oder Aminen, in 50-proz. Schwefelsäure gelöst, bei 0° kathodisch zu Aminen reduziert. Da die Verbindungen vom Typus des Benzylidenanilins von verdünnten Mineralsäuren³⁾ leicht in ihre Komponenten gespalten werden:



¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 52, 37 [1895].

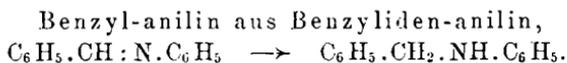
²⁾ Diese Berichte 19, 748 [1886]; Ann. d. Chem. 241, 328 ff. [1887].

³⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 10, 391 [1904]. Auch 50-proz. Schwefelsäure spaltet Benzylidenanilin — selbst bei 0° — noch in erheblichem Maße. Eine noch höhere Schwefelsäure-Konzentration als 50% anzuwenden, dürfte aber überhaupt unzweckmäßig sein.

so ist dieses Verfahren für die Reduktion der eben genannten Körper nicht vorteilhaft. Im D. R. P. Nr. 148054 (1903) beschreiben die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning ein Verfahren zur elektrolitischen Darstellung von Aminen der Fettreihe. Nach den Angaben des Patents werden die Kondensationsprodukte fetter Aldehyde mit Ammoniak — oder aber auch Mischungen solcher Aldehyde mit Ammoniak — in neutraler oder ammoniakalischer Lösung kathodisch reduziert. Man erhält so aus Hexamethylentetramin in einer Natriumsulfatlösung als Elektrolyten unter fortgesetzter Neutralisation des an der Kathode entstehenden Alkalis durch verdünnte Schwefelsäure Methyl- und Trimethylamin.

Die elektrochemische Reduktion von Benzyliden-anilin und seinen Analoga ist bisher überhaupt noch nicht beschrieben worden. Wie sich nun gezeigt hat, lassen sich diese Verbindungen an einer Bleikathode in mäßig alkalischer Lösung bequem und mit guter Ausbeute zu den entsprechenden sekundären Aminen reduzieren. Da die Azomethingruppe (CH:N) der Azogruppe (N:N) in gewisser Hinsicht gleicht, so soll das kathodische Verhalten der Benzylidenverbindungen und ihrer Analoga noch näher untersucht werden, und ich bitte deshalb die Herren Fachgenossen, mir dieses Arbeitsgebiet noch einige Zeit zu überlassen.

Experimenteller Teil.



Das Bad bestand aus einem schlanken Becherglas mit eingesetzter Tonzelle, die als Anodenraum diente. Die Anode war ein Bleiblech, die Kathode ein durchlochter Bleizylinder. Als Anodenflüssigkeit fand gesättigte Sodalösung Verwendung, während die Kathodenlösung folgende Zusammensetzung hatte: $\frac{1}{10}$ Mol. (18 g) Benzylidenanilin und 15 g Natriumacetat wurden in 200 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung wurde heiß in den Kathodenraum eingefüllt und die Reduktion bei etwa 80° durchgeführt. Bei 6—8 Volt betrug die Stromdichte 1.5—2 Ampere auf 100 qcm. Da namentlich während der zweiten Hälfte der Elektrolyse ständig etwas Wasserstoff unbenutzt entwich, so wurden 10—20% mehr Strom, als die Theorie erfordert, dem Katholyten zugeführt. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Alkohol abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit verdünnter (10-proz.) Salzsäure aufgeköcht. Etwa 2 g Harz blieben ungelöst. Das salzsaure Filtrat schied beim Abkühlen Benzyl-

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 392 [1904].

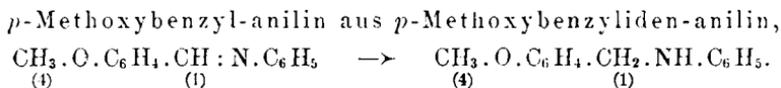
anilinchlorhydrat ab, welches den Schmp. 214—216° zeigte. Beim Umkrystallisieren aus Wasser änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

Es verbrauchten 1 g $C_{13}H_{13}N.HCl$ 45.3 ccm n_{10} -Natronlauge. Die Theorie erfordert 45.6 ccm.

Nach den Angaben von Bernthsen und Trompeter¹⁾ soll der Schmelzpunkt des Benzylanilinchlorhydrats bei 197° liegen. Zum Vergleich stellte ich salzsaures Benzylanilin aus einem von Merck als rein bezogenen Benzylanilin her; es zeigte ebenfalls den Schmp. 214—216°²⁾.

Aus dem salzsauren Salze wurde mit Hilfe von Natronlauge die freie Base gewonnen, welche aus Alkohol in schönen langen Prismen vom Schmp. 37—38° — je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens — krystallisierte. Bernthsen und Trompeter³⁾ geben den Schmelzpunkt des Benzylanilins zu 33° an, während Tafel und Pfeffermann⁴⁾ ihn bei 37° fanden. Letztere beiden erhielten das Benzylanilin nebenher bei der elektrochemischen Reduktion von Benzylidenphenylhydrazin.

Man kann auch aus dem salzsauren Filtrat (s. o.) das Benzylanilin direkt mit Natronlauge abscheiden und durch Destillation reinigen. Der Siedepunkt des reinen Benzylanilins liegt bei 306—307° bei 759 mm Barometerstand. O. Fischer fand den Siedepunkt, wohl infolge eines erheblich geringeren Barometerstandes⁵⁾, bei 298—300°.



p-Methoxybenzylidenanilin wurde in derselben Weise, wie vorhin für das Benzylidenanilin angegeben wurde, reduziert. Die vom Alkohol befreite Kathodenflüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure erwärmt und von dem ungelöst bleibenden Harze, das sich dieses Mal etwas reichlicher gebildet hatte, abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und das ausgeschiedene *p*-Anisylanilin aus Alkohol umkrystallisiert. Es zeigte den von Fischer und Steinhart⁵⁾ angegebenen Schmp. von 64.5°.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut.

¹⁾ Diese Berichte **11**, 1760 [1878].

²⁾ Auch Hr. Geh. Rat Prof. Dr. Fischer-Erlangen fand den Schmelzpunkt des Benzylanilinchlorhydrats bei 214—216°. Für diese gütige Mitteilung sage ich ihm auch an diese Stelle besten Dank.

³⁾ Diese Berichte **11**, 1760 [1878]. ⁴⁾ Diese Berichte **35**, 1514 [1902].

⁵⁾ Ann. d. Chem. **241**, 336 [1887].