

0.1732 g Sbst.: 0.3791 g CO₂, 0.0493 g H₂O.

C₁₁H₈O₄S. Ber. C 59.95, H 3.10.

Gef. » 60.00, » 3.20.

Bedeutend besser eignet sich zur Gewinnung dieser Substanz das Verfahren von E. G. Davis und S. Smiles.

Ein Gemisch von 8 g Thiosalicylsäure und 8 g Pyrogallol wurden mit 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und unter Rühren gelinde erwärmt, wobei die Temperatur innerhalb 6 Stunden langsam auf 60° gesteigert wurde. Die anfangs gelbe Lösung wurde orange und erstarrte schließlich zu einem Krystallbrei, aus dem nach dem Filtrieren und Zersetzen mit Wasser 12 g Trioxythioxanthon gewonnen wurden.

0.1722 g Sbst.: 0.3777 g CO₂, 0.0511 g H₂O.

C₁₃H₈O₄S. Ber. C 59.95, H 3.10.

Gef. » 59.82, » 3.32.

Die nach beiden Methoden gewonnenen Produkte erwiesen sich als identisch. Sie zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich von 260° ab und bilden schwach gelbe Nadeln, welche dieselben Eigenschaften besitzen wie das Trioxy-methyl-thioxanthon.

Die aus beiden Produkten gewonnenen Trimethyläther dagegen schmelzen bei 153—154°, und das Gemisch beider Substanzen zeigt den gleichen Schmelzpunkt. Der Trimethyläther bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln, die unlöslich in Wasser sind, sehr schwer von Ligroin und gut von Alkohol und Benzol in der Wärme mit schwach gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz gelöst werden.

0.1637 g Sbst.: 0.3807 g CO₂, 0.0726 g H₂O.

C₁₆H₁₁O₄S. Ber. C 63.53, H 4.67.

Gef. » 63.42, » 4.96.

281. Julius Tafel und Wilhelm Schepss:

Über die elektrolytische Reduktion von Anisaldehyd.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Juli 1911.)

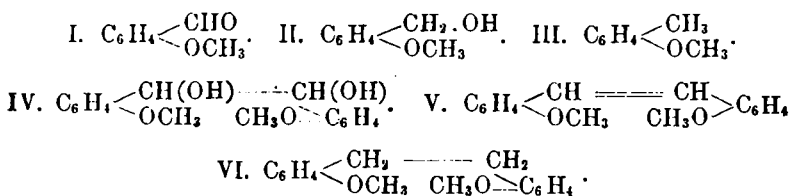
Die elektrolytische Reduktion von aromatischen Aldehyden ist zuerst von Kaufmann¹⁾ untersucht und später von Law²⁾ ausführlich bearbeitet worden. Letzterer hat gefunden, daß in alkalischer Lösung an Nickel und Platin in der Hauptsache Hydrobenzoin, in

¹⁾ Z. El. Ch. 2, 365 [1895]; 4, 461 [1898].

²⁾ Soc. 89, 1512, 1520 [1906]; 91, 748 [1907]. Anmerkung bei der Korrektur: Eine kürzlich erfolgte 4. Publikation Laws über den Gegenstand, Soc. 99, 1113 [1911], ist uns jetzt erst bekannt geworden. Wir werden später auf sie eingehen.

saurer Lösung an Kupfer dagegen in der Hauptsache Alkohole und Stilbene entstehen und ein kleiner Teil, im Maximum 6%, der Aldehydgruppe zur Methylgruppe reduziert wird¹⁾.

Die Befunde von Tafel am Methylisoamyl-keton²⁾ mit Kathoden aus Cadmium ließen erwarten, daß auch bei den Aldehyden sich an diesem Metall eine weit vollständigere Reduktion der Aldehydgruppe erzielen lassen werde, wie an anderen Kathoden. Wir haben daher die Untersuchung der elektrolytischen Reduktion der Aldehyde in saurer Lösung wieder aufgenommen und berichten im Folgenden über die Versuche³⁾ mit Cadmium-Kathoden und Anisaldehyd (I), den wir an Stelle des besonders schwer vollständig zu reduzierenden Benzaldehyds wegen seiner leichten Zugänglichkeit zur Untersuchung des Einflusses der Strombedingungen, der Temperatur und des Kathodenmaterials auf den Verlauf der Reduktion, insbesondere auf die Ausbeute an *para*-Methyl-anisol (III) benutzt haben. Die Versuche mit Anisaldehyd an anderen Kathoden, sowie mit anderen Aldehyden sind noch nicht völlig abgeschlossen und sollen später beschrieben werden.



Tatsächlich findet die vollständige Reduktion der Aldehydgruppe an Cadmium in ungleich höherem Maße statt als an allen anderen von uns untersuchten Kathoden, so daß wir unter den von Law angewandten Strom- und Temperaturverhältnissen bis zu 37% der theoretisch möglichen Menge von Methylanisol (III) erhielten. (Law: 1 g aus 20 g Aldehyd.) Die Ausbeute konnte noch weiter gesteigert werden durch Erhöhung der Stromdichte und Stromkonzentration,

¹⁾ Law behauptet allerdings, aus Benzaldehyd Benzol, aus Paratolylaldehyd Toluol, aus Anisaldehyd Anisol erhalten zu haben, während er wieder bei *o*- und *m*-Tolylaldehyd und anderen die zu erwartenden Kohlenwasserstoffe isolierte. Wenn nicht für das Toluol der richtige Siedepunkt angegeben wäre, würden wir das Ganze für ein Schreibversehen halten. Daß tatsächlich die Aldehydgruppe bei den Reduktionen abgespalten wird, halten wir für sehr unwahrscheinlich und ist von uns niemals beobachtet worden.

²⁾ B. 42, 3146 [1909].

³⁾ Die Arbeit wurde gemeinsam von uns begonnen und nach meinem Weggang von Würzburg von Hrn. Schepss im steten Einvernehmen mit mir, aber experimentell selbständig ausgeführt. Tafel.

wobei aber ein zu hohes Ansteigen der Temperatur vermieden werden muß. Wir kamen so auf 60% Ausbeute.

Die Anisalkohol-Bildung (II) ist, im Gegensatz zu Laws Befunden an Kupfer (74% Alkohol) an Cadmium stets gering.

Neben Methylanisol und Anisalkohol entsteht bei den Reduktionen etwas Harz und endlich ein Gemenge fester hochsiedender Substanzen, welches die beiden isomeren Hydro-anisoine (IV), Dimethoxy-stilben (V) und wahrscheinlich auch Dimethoxy-dibenzyl (VI)¹⁾ enthält.

Mit der Trennung dieser Körper haben wir uns nicht beschäftigt. Die Gesamtmenge der bimolekularen Produkte hängt in hohem Maße von der Temperatur ab und wächst mit steigender Temperatur sehr stark (bis zu 40% des Gewichts des angewandten Aldehyds). Dagegen erwies sie sich bei 35° von der Stromdichte in ziemlich weiten Grenzen unabhängig (Law erhielt an Kupfer von dem Gemenge 10—15%).

Die Harzbildung war bei fast allen unseren Versuchen sehr unbedeutend (0.5—7%) und nimmt nur bei Verwendung von sehr starker oder zu schwacher Säure größere Dimensionen an.

Experimentelles.

Apparat und Reduktionsverfahren.

Die Versuche wurden zum Teil im kleinen geschlossenen Apparat ausgeführt, wie ihn Tafel früher beschrieben hat²⁾, unter Verwendung einer walzenförmigen Cadmium-Kathode von 16 mm Durchmesser. Versuche in größerem Maßstab wurden in einem Apparat gemacht, der in den Dimensionen dem von Tafel und Jürgens für die Reduktion der Acetessigester³⁾ benutzten glich, bei dem aber der Korkverschluß der Kathodenzelle vermieden war, dadurch, daß an der Cadmium-Kathode ein über die Porzellanzelle greifender Cadmium-Deckel mit Bohrungen für Thermometer usw. angeschraubt war, in welchen der l. c. beschriebene Glaszylinder eingekittet wurde. Die Zelle wurde oben mit feuchten Leinwandstreifen umwickelt und in den Glaszylinder eingedreht, bis sie an den Deckel anstieß.

Als Anodenflüssigkeit diente in allen Fällen 30-prozentige Schwefelsäure. Die Kathodenflüssigkeit bestand bei den kleinen Versuchen aus 2 g Anisaldehyd und 6 g 30-prozentiger Schwefelsäure, mit 96-prozentigem Alkohol auf 20 ccm gebracht. Die größeren Versuche wurden mit 20 g Aldehyd, 60 ccm Wasser und wechselnden

¹⁾ Law gibt wohl die Entstehung von Dibenzylderivaten in seinem allgemeinen Reduktionsschema an, hat aber ein solches in keinem Fall nachgewiesen.

²⁾ B. 33, 2216 [1900].

³⁾ B. 42, 2548 [1909].

Mengen konzentrierter Schwefelsäure, mit Alkohol auf 180 ccm gebracht, ausgeführt. Bei ihnen wurde je nach der gewünschten Versuchstemperatur in den Hohlraum der Kathode Dampf eingeblasen, oder aber mit Luftkühlung gearbeitet oder Kathode und Anode mit Leitungswasser oder Eiswasser gekühlt. Bei Versuchen, welche besonders kräftige Kühlung verlangten, wurde der Bleibecker, welcher bei den Versuchen von Tafel und Honseman¹⁾ als Kathode verwendet worden war, als Anode gebraucht und zur Kühlung das dort benutzte, in der Dissertation Honseman (Würzburg 1906) näher beschriebene Kühlsystem in Anwendung gebracht, in welchem durch Kältemischung gekühlter Alkohol zirkulierte.

Nach dem Versuch war die Kathode stellenweise mit einem schwarzen, leicht abwischbaren Beschlag überzogen, der, mit einem Kartenblatt oberflächlich abgeschabt, sich als cadmiumhaltig erwies. Außerdem hatten sich meist kleine Mengen einer krystallinischen organischen Substanz an der Kathode niedergeschlagen. Die Kathodenflüssigkeit war stets milchig getrübt und von etwas Öl überlagert. Ferner enthielt sie stets etwas Cadmiumsulfat.

Aufarbeitung des Reduktionsprodukts.

Zur Aufarbeitung wurde die Kathodenflüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, von einer geringen Menge (ca. 0.2 g) ausgefallener Krystalle abfiltriert und das Filtrat fünfmal mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung des Äthylalkohols mit gesättigter Chlorcalciumlösung geschüttelt und dann mit festem Chlorcalcium sorgfältig getrocknet. Nach dem Abtreiben des Äthers wurde der Rückstand bei 14 mm Druck fraktioniert. Dabei geht das Methyl-anisol fast ganz bei 66–70° über, dann steigt das Thermometer über 100°, bleibt bei etwa 120° wieder einige Zeit stehen (Anisalkohol) und steigt dann wieder rasch bis ca. 200°. Von da ab geht das bimolekulare Gemenge als eine im Kühler erstarrende gelbliche Masse über. Sobald das Destillat dunkler wurde, haben wir die Destillation unterbrochen. Der Rückstand wurde als Harz in Rechnung gezogen.

Die erwähnten durch Wasser gefällten Krystalle addierten kein Brom und lieferten bei einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol reines Hydro-anisoin vom Schmp. 168–169°. Gef. C 70.10, H 6.65 statt 70.07 und 6.57.

Die erste Fraktion, das *p*-Methyl-anisol enthaltend, wurde bei gewöhnlichem Druck rektifiziert, der Verlust war dabei minimal. Sdp.₇₄₉ 175.5–176.5°. Sdp.₇₄₄ 175.8–176.4° (Faden i. D.)²⁾.

0.2728 g Sbst.: 0.7878 g CO₂, 0.2023 g H₂O.

C₈H₁₀O: Ber. C 78.69, H 8.20.

Gef. » 78.76, » 8.30.

¹⁾ B. 40, 3743 [1907].

²⁾ Perkin, Soc. 69, 1240 gibt als korrigierten Sdp. 176.5° an.

Die zweite Fraktion kann neben Anisalkohol unveränderten Aldehyd enthalten. Wir haben in der Regel auf eine Trennung verzichtet und uns nur in jedem Fall durch die Reaktion mit Natriumbisulfit überzeugt, ob das Produkt Aldehyd enthält.

Aus der dritten Fraktion haben wir durch wiederholte Krystallisation aus heißem Alkohol und dann aus Benzol oder Xylol Dimethoxy-stilben vom Schmp. (in Übereinstimmung mit Law) 214° isoliert. Gef. C 79.74, H 6.64 statt 80.00 und 6.67.

Versuche im geschlossenen Apparat.

Versuche mit Verfolgung des Reaktionsverlaufs durch Messung des aus dem Kathodenraum entweichenden Wasserstoffs nach der Tafelschen Methode wurden an Cadmium nur wenige ausgeführt, um einen Überblick über die Gesamtwasserstoffaufnahme und die Versuchsdauer zu gewinnen.

Zwei Versuche mit 2 g Substanz, 2.4 Ampere und $30-34^{\circ}$ ergaben in guter Übereinstimmung einen anfänglichen Maximalnutzeffekt von ca. 95%, der sich zuerst ziemlich regelmäßig verminderte, nach einer Stunde noch 10–13% betrug, und von da ab sehr langsam abfiel, so daß erst nach 2 Stunden die Reduktion als praktisch vollendet angesehen werden konnte. Die Gesamtmenge des aufgenommenen Wasserstoffs betrug auf 10 g berechnet, bei den beiden Versuchen 2590 und 2640 ccm, während sich für 3 Atome Wasserstoff auf ein Molekül Aldehyd 2463 ccm berechnen.

Um zu eruieren, ob eine Temperaturerhöhung den Wasserstoffverbrauch wesentlich ändert, haben wir einen analogen Versuch bei $50-55^{\circ}$ gemacht, ohne daß sich das Resultat wesentlich änderte.

Endlich haben wir einen Versuch an Cadmium mit 2 g Substanz, 10 ccm Wasser, 20 ccm Alkohol, 1.5 g konzentrierter Schwefelsäure, 1 Ampere, 14° und einer Stromdichte von 5 Ampere pro 100 qcm Kathodenfläche durchgeführt, was den von Law an Kupfer angewandten Bedingungen bis auf die wesentlich größere, etwa $2\frac{1}{2}$ -fache Stromkonzentration in unserem Versuch, entspricht. Die Stromausbeute begann wieder mit etwa 95%, fiel aber dann sehr viel langsamer (nach 3 Stunden 7%). Der Gesamtwasserstoffverbrauch betrug für 10 g 2230 ccm.

Versuche im großen Apparat.

Temperaturoptimum für die Methylanisol-Bildung.

Die Versuche wurden mit einer Stromdichte von 5 Ampere pro 100 qcm und einer Stromkonzentration von 40 Ampere pro Liter, also mit nicht sehr großer Stromenergie, welche analog den Versuchen von Law bemessen war, 7–8 Stunden lang durchgeführt. In der folgenden Tabelle sind unter T die Temperaturen der Kathodenflüssigkeit, unter »CH₃« die Ausbeute an Methylanisol in Prozenten der theoretisch möglichen Ausbeute, unter »CH₂OH« das Gewicht des

Alkohols (Destillat 120°) in Prozenten der verwendeten Aldehydmenge, unter G das Gewicht des Gemenges von Hydroanisoinen und Dimethoxystilben und unter »Harz« die Menge des Destillationsrückstandes in dem gleichen Maße angegeben.

Tabelle I.

T	CH ₃	CH ₂ OH	G	Harz
14°	37	11 ¹⁾	11	6
25°	44	10 ¹⁾	14	6
35°	39	8	14	3
45°	33	7	33	6
55—60°	21	2	39	4
60—65°	15	2	41	4

Optimum der Stromstärke.

Hier wurde die Temperatur des Kathodenraums zwischen 35—45° gehalten und die Stromdichte variiert. Da stets in analog gebauten Apparaten gearbeitet wurde, so wurde damit auch die Stromkonzentration geändert und es muß zunächst dahingestellt bleiben, wie viel von dem gefundenen Einfluß auf den Verlauf der Reduktion auf die Änderung der letzteren, wie viel auf die der Stromdichte zurückzuführen ist. In der Tabelle II bedeutet J die Stromdichte pro 100 qcm, C die Stromkonzentration pro Liter, t die Versuchsdauer in Stunden; die übrigen Bezeichnungen haben die gleiche Bedeutung wie oben.

Tabelle II.

J	C	t	CH ₃	CH ₂ OH	G	Harz
5	39	7	39	8	14	3
19	138	2 ¹ / ₂	41	16	5	7
36	266	1 ¹ / ₃	51	9	9	1
46	334	1 ¹ / ₃	55	9	11	0.5

In der Tabelle fällt auf, daß die Summe von Alkohol und bimolekularem Gemenge sich ziemlich gleich bleibt.

Bei den bisher geschilderten Versuchen war die Säuremenge immer die gleiche, nämlich ungefähr 5 % der Kathodenflüssigkeit, wie sie Law angewendet hat. Da nun eine Erhöhung der Säurekonzentration

¹⁾ Bei diesen Versuchen war trotz der achtstündigen Dauer die Reduktion noch nicht vollständig, sodaß dem Anisalkohol noch etwas unveränderter Aldehyd beigemischt war; dadurch müssen die unter CH₃ angegebenen Ausbeuten etwas zu niedrig erscheinen.

den Widerstand der Kathodenflüssigkeit herabzusetzen und dadurch die Einhaltung niederer Temperaturen bei höheren Stromdichten zu erleichtern versprach, so haben wir noch drei Versuche mit höherer Säurekonzentration ausgeführt, wobei dann die Stromdichte so hoch gewählt wurde, daß bei unserem besten Kühlsystem (siehe oben) die Temperatur nicht über 25° stieg. Die Kathodenflüssigkeit wurde bereitet durch Verdünnen von 20 g Aldehyd und 60 ccm Wasser mit Alkohol auf 180 ccm und Zugabe der unter »H₂SO₄« angegebenen Menge konzentrierter Schwefelsäure. Im übrigen haben die einzelnen Rubriken die gleiche Bedeutung wie oben.

Tabelle III.

H ₂ SO ₄	J	C	t	CH ₃	CH ₂ OH	G	Harz
10	19–23 ¹⁾	138–167	3	47	10 ²⁾	11	12
15	30	222	3	61	10	11	5.5
75	34–41 ¹⁾	244–293	2	59	7	9	12

Aus dem Vergleich des 1. Versuchs dieser Tabelle mit dem 2. der Tabelle II erhellt, daß die durch das bessere Kühlsystem bei ungefähr gleicher Stromdichte ermöglichte niedrigere Temperatur die Ausbeute an *p*-Methylanisol noch um mindestens 6% erhöht: die Tabelle III in sich zeigt, daß eine gelinde Vermehrung der Säurekonzentration infolge der Ermöglichung bei niederen Temperaturen mit hohen Stromdichten zu arbeiten, ebenfalls günstig für die Methylanisol-Ausbeute ist. Auch die Harzbildung kann auf diese Weise weiter zurückgedrängt werden.

Wir haben das Verfahren bereits mit Erfolg auf eine Reihe anderer aromatischer und fester Aldehyde angewendet und werden darüber berichten, sobald die Versuche zum Abschluß gelangt sind. Wir bitten die Herrn Fachgenossen, uns das Gebiet auf einige Zeit zu überlassen.

¹⁾ Bei diesen Versuchen war die Temperatur von 25° nur durch zeitweilige Mäßigung der Stromstärke einzuhalten.

²⁾ Siehe die Fußnote 1 S. 2153.