

ist daher sicher ein naher Zusammenhang mit den in der Flechte vorkommenden Säuren Evernsäure und Everninsäure anzunehmen. Es gelang uns auch, die Everninsäure, welche man vielleicht als die Muttersubstanz des Orcin-monomethyläthers ansehen kann, in veresterter Form in den in Alkohol schwerlöslichen Teilen des Eichenmoos-Extraktes nachzuweisen. Die aus der alkohol. Lösung des Extrakts sich mit der Zeit wieder absetzenden harzigen Massen hatten sich beim Eintrocknen mit einem Pelz von weißen Krystallen bedeckt, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 76° schmolzen<sup>9)</sup>.

0.1771 g Sbst.: 0.4061 g CO<sub>2</sub>, 0.1058 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 62.83, H 6.71. Gef. C 62.60, H 6.70.

Durch Verseifung der Verbindung erhielten wir die bei 158—160° schmelzende Everninsäure, die mit Eisenchlorid in alkohol. Lösung eine auch von E. Fischer und Hoesch<sup>10)</sup> beobachtete Violettfärbung zeigte.

Es ist wohl anzunehmen, daß der von uns gefundene Everninsäure-äthylester erst beim Ausziehen der Flechte mit Äthylalkohol durch Veresterung der im Ausgangsmaterial in freiem Zustande vorkommenden Everninsäure entstanden ist.

## 152. Karl Kindler:

### Über elektrochemische Reduktionen in saurer Lösung.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 28. März 1924.)

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Reduktion von Amididen zu Aminen<sup>1)</sup> konnte ich einen Zusammenhang zwischen Reduktionsgeschwindigkeit und Natur der am Stickstoff von Amididen haftenden Liganden feststellen: Je mehr Methylgruppen nämlich am Stickstoff vom Phenyl-acetamid oder Phenyl-thioacetamid haften, desto rascher erfolgt die elektrochemische Reduktion und desto langsamer die mittels Al-Amalgams (siehe hierzu die Tabellen im experimentellen Teil).

Dieses gegensätzliche Verhalten der beiden Methoden spricht für einen verschiedenen Reaktionsmechanismus, zumal bei der Einwirkung elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs keine  $\alpha$ -Amino-alkohole oder  $\alpha$ -Amino-thio-alkohole als Zwischenprodukte nachzuweisen waren, während diese bekanntlich<sup>1)</sup> bei der Reduktion des Phenyl-thioacetamids mittels Al-Amalgams auftreten.

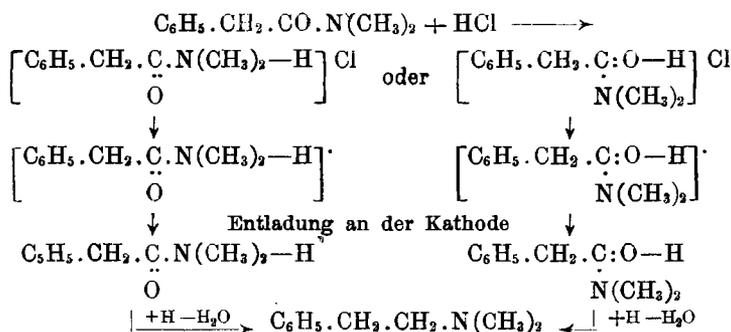
Man kann nun annehmen, daß im Falle der elektrochemischen Reduktion in der stark salzsauren Lösung primär durch Anlagerung von HCl an die Amide Oniumsalze entstehen, daß sodann die Kationen dieser Oniumsalze bei der Entladung in Radikale übergehen, und daß endlich diese Radikale infolge ihres stark ungesättigten Charakters leicht der kathodischen Reduktion verfallen. Dabei lasse ich es zunächst unentschieden, ob jene Oniumsalze der Ammonium- oder der Oxonium-Reihe oder beiden Reihen

<sup>9)</sup> Der Schmelzpunkt des Esters wird von andern Forschern bei 72° oder 72—75° angegeben.

<sup>10)</sup> A. 391, 370 [1912].

<sup>1)</sup> siehe hierzu: »Reduktion von Amididen und Oxydation von Aminen«, A. 431, 187 [1922].

angehören. Es veranschaulichen daher die folgenden Formelbilder die beiden Möglichkeiten<sup>2)</sup>:



Die angenommene Reaktionsfolge wird meines Erachtens durch folgende Beobachtung gestützt, wenn nicht bewiesen: Unterwirft man nämlich Auflösungen von Phenyl-acetamid und von *N*-Dimethyl-phenyl-acetamid in starker wäßrig-alkoholischer Salzsäure unter Verwendung eines Überführungsapparates nach Ostwald-Luther<sup>3)</sup> der Elektrolyse, so wächst im Kathodenraum der Gehalt an *N*-Dimethyl-phenyl-acetamid, während ein Anwachsen an dem schwach basischen, weil nicht methylierten, Phenyl-acetamid nicht festzustellen war.

Es liegt nahe anzunehmen, daß auch bei anderen elektrochemischen Reduktionen, z. B. bei der Reduktion von Carbonsäuren, Aldehyden und Ketonen Oniumsalze als Zwischenprodukte auftreten. Mit der Prüfung dieser Annahme bin ich zurzeit beschäftigt.

### Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von O. Giese und A. Isberg.)

Elektrochemische Reduktion des Phenyl-acetamids und Phenyl-thioacetamids sowie ihrer *N*-Methyl-derivate.

Die Durchführung dieser Versuche erfolgte nach der an anderer Stelle<sup>4)</sup> gegebenen Vorschrift. Als Lösungsmittel für je  $\frac{1}{50}$  Mol. der zu reduzierenden Substanz diente ein Gemisch von 70 ccm 37-proz. Salzsäure und 10 ccm 96-proz. Alkohol. Die Temperatur wurde auf etwa 40° gehalten. Die Stromdichte war bei allen Versuchen 0.3 Amp./qcm. Bei der Reduktion der Amide wurde etwa 1 g Arsen(3)-oxyd der Lösung im Kathodenraum zugesetzt<sup>5)</sup>.

Beim Innehalten obiger Versuchsbedingungen wurden nachstehende Ausbeuten erzielt:

Angewandtes Amid	Ausbeute an Amin in %	Angewandtes Thioamid	Ausbeute an Amin in %
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$	weniger als 1	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$	80
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$	80	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	100
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	92		

<sup>2)</sup> Sollte die Reduktion ihren Weg über die Ammoniumsalze nehmen, so dürfte eine Umlagerung des Radikals der Ammonium- in das der Oxonium-Reihe anzunehmen sein. <sup>3)</sup> »Physiko-chemische Messungen« (13. Aufl., 1910), S. 504.

<sup>4)</sup> K. Kindler, A. 431, 219 [1922].

<sup>5)</sup> Über die Bedeutung dieses Zusatzes siehe: K. Kindler, »Über Reduktionen unter Mitwirkung von Metallhydriden«, B. 56, 2063 [1922].

Bei keinem der angeführten Reduktionsversuche war die Bildung von Phenyl-acetaldehyd als Nebenprodukt zu beobachten. Diese Tatsache spricht dafür, daß unter den gewählten Bedingungen  $\alpha$ -Amino-alkohole oder  $\alpha$ -Amino-thioalkohole als Zwischenprodukte nicht auftreten.

#### Reduktion des Phenyl-thioacetamids

und seiner *N*-Methylderivate mittels Al-Amalgams.

Bei allen Versuchen wurde  $\frac{1}{20}$  Mol. Thioamid, gelöst in 250 ccm Äther, mit 13.5 g Al-Amalgam und 5 ccm Wasser gemäß den an anderer Stelle<sup>6)</sup> gemachten Angaben zur Reaktion gebracht. Die nachstehende Zusammenstellung orientiert über die erzielten Resultate:

Angewandtes Thioamid	Unangegriffenes Thioamid in %	Ausbeute an Amin in %, berechnet auf ange- wandtes Thioamid
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$	26	74
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$	97	2
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$	99	weniger als 1

Verhalten salzsaurer Lösungen von Phenyl-acetamid und *N*-Dimethyl-phenyl-acetamid bei der Elektrolyse.

Die Versuche wurden in dem von Ostwald-Luther empfohlenen Überführungsapparat unter Verwendung einer Anode aus Silber und einer Kathode aus Chlorsilber durchgeführt. Bei beiden Versuchen kam eine Lösung von  $\frac{1}{50}$  Mol. Amid in einem Gemisch von 75 ccm 96-proz. Alkohol und 50 ccm 36-proz. Salzsäure zur Anwendung. Die Stromstärke betrug etwa 30 Milliampère und die Versuchsdauer 18 Stdn.

Nach beendeter Elektrolyse bestimmte man die Menge des in der Mittelschicht und des im Kathodenraum vorliegenden Amids durch erschöpfendes Ausäthern. Zu diesem Zwecke wurden gewogene Mengen der beiden Lösungen mit Wasser verdünnt, mit Kochsalz übersättigt und mittels Äthers extrahiert. Die mit Natriumsulfat getrockneten Extrakte wurden eingedunstet und die dabei verbleibenden Rückstände zur Entfernung von noch anhaftendem Alkohol längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Bei einer derartigen Aufarbeitung zeigte sich, daß nur beim *N*-Dimethyl-phenyl-acetamid an der Kathode eine Anreicherung an Amid stattgefunden hatte.

Durch titrimetrische Bestimmung der in der Mittelschicht und in der Flüssigkeit des Kathodenraums vor und nach der Elektrolyse vorliegenden Salzsäure wurde festgestellt, daß obige Anreicherung an Amid nur zu einem geringen Prozentsatz auf Abwanderung von Chlor-Ionen aus der Kathodenflüssigkeit zurückgeht.

<sup>6)</sup> A. 431, 211 [1922].