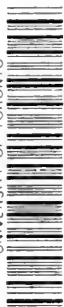
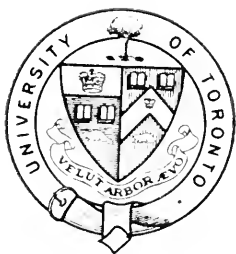


UNIVERSITY OF TORONTO



3 1761 01132297 1

Q
281
074
07



Presented to
The Library
of the
University of Toronto
by

Dr. J. T. Burt Gerrard

VERWENDUNG
ELEKTROLYTISCHER AMALGAME
ZUR REDUKTION
ORGANISCHER STOFFE

Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

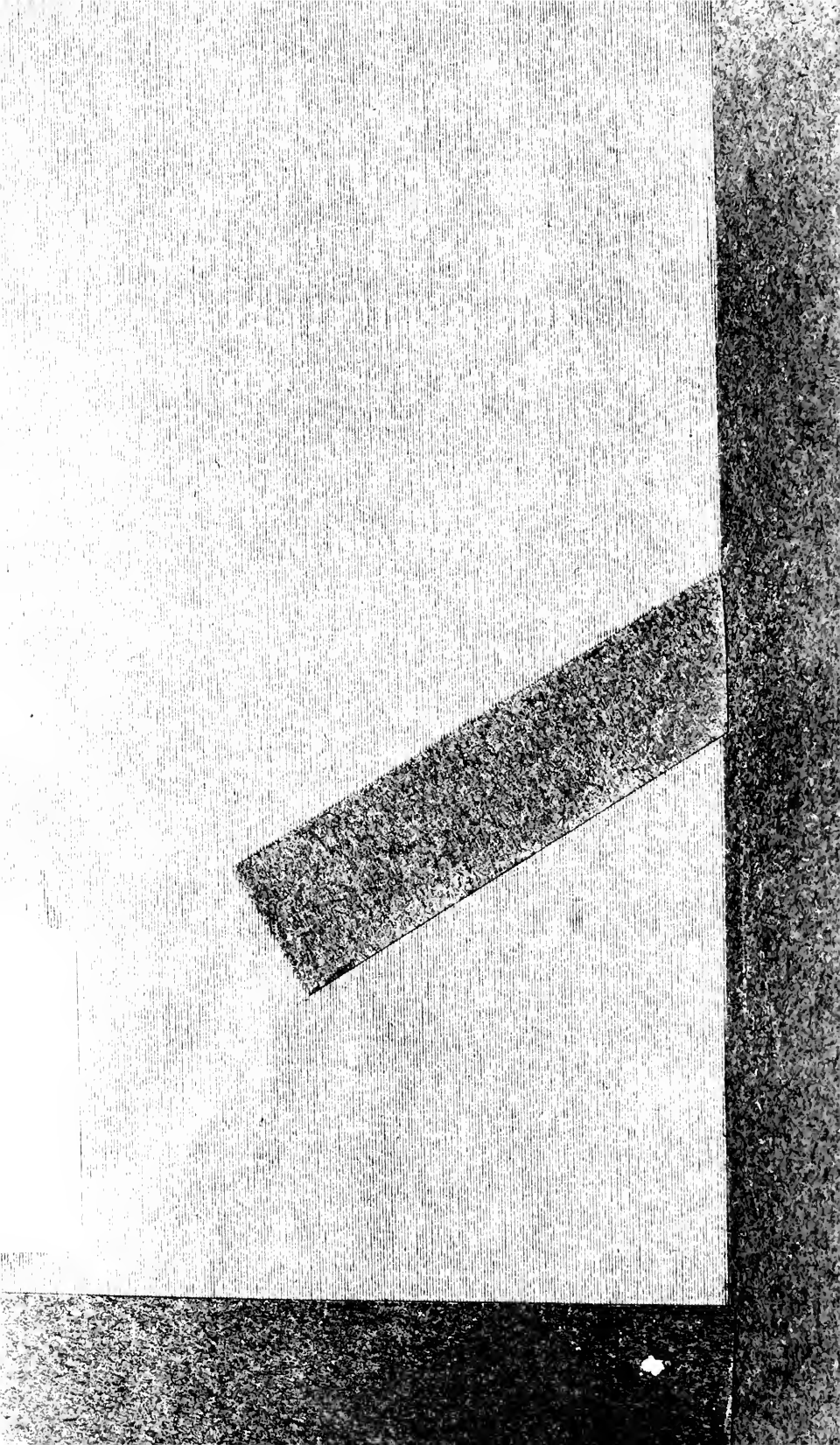
vorgelegt von

HEINRICH ORBIG

aus Giessen.

Giessen 1906

v. Münchow'sche Hof- u. Universitätsdruckerei (O. Kindt).



VERWENDUNG
ELEKTROLYTISCHER AMALGAME
ZUR REDUKTION
ORGANISCHER STOFFE

Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

HEINRICH ORBIG

aus Giessen.

Giessen 1906

v. Münchow'sche Hof- u. Universitätsdruckerei (O. Kindt).

Genehmigt durch das Prüfungskollegium

i. III. 1905.

Referent: Dr. E l b s.

131518

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
Einleitung	5
Die verwendeten Apparate	7
Hydrierung von Chinolin	12
Reduktion von Ketonen	15
Allgemeines über die Reduktion von Ketonen	15
1. Aceton	16
2. Methyläthylketon	19
3. Acetophenon	20
4. Benzil	23
5. Phenanthrenchinon	29
a) Reduktion des Phenanthrenchinons in essigsaurer Lösung	30
b) Reduktion des Phenanthrenchinons in alkalischer Lösung	32
c) Reduktion des Phenanthrenchinons in ammoniakalischer Lösung	34
Die Vorgänge bei der Reduktion des Phenanthrenchinons in ammoniakalischer Lösung	39
Über das Verhalten des Phenanthroxazins beim Um- kristallisieren	42
d) Reduktion des Phenanthrenchinons mit Anilinacetat als Leitsalz	46
Zusammenfassung	48

Einleitung.

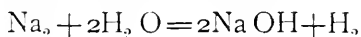
Rein chemische Reduktionen mit Amalgamen bieten verschiedene Unannehmlichkeiten. Man ist meist gezwungen, mit grossen Gewichtsmengen von Amalgam zu arbeiten, die nur geringe Mengen von reduzierendem Metall enthalten. Auch ist die Herstellung des Amalgams nicht gerade ungefährlich, sicherlich jedoch eine äusserst unangenehme Arbeit. Ein weiterer Faktor ist der verhältnismässig hohe Preis des Natriums oder Kaliums. Ammoniumamalgam als Reduktionsmittel ist wegen seiner schwierigen Darstellung wohl so gut wie ausgeschlossen.

Es lag daher für jeden Elektrochemiker nahe, in elektrochemischen Verfahren eine Verbesserung dieser Reduktionsmethoden zu suchen. In vereinzeltten Fällen sind schon längst¹⁾ Versuche in dieser Richtung ausgeführt worden. Systematische Untersuchungen sind dagegen erst in letzter Zeit von C. Marie²⁾ angestellt worden. Elektrolysiert man nämlich irgend ein Alkalisalz, z. B. Sodalösung, unter Verwendung einer Quecksilberkathode, so legiert sich das Na-Ion im Augenblick seiner Entladung, d. h. in dem Augenblick, wo es wirklich Metall geworden ist, mit dem Quecksilber. Eine Umsetzung des Natriums mit dem Wasser des Elektrolyten, wie sie bei festen Metallelektroden die Regel ist, findet nur in geringem Masse statt. Benutzt man beispielsweise als Kathode Nickeldrahtnetz, so vermag sich das entladene Natriumion nicht mit

¹⁾ Elbs, Ch. Ztg. 1893, 209. Kopp, Diss. Giessen, 1896.

²⁾ Marie, C. C. 1903. II. 107.

dem Nickel zu legieren, sondern reagiert quantitativ mit dem Lösungswasser nach der Gleichung:



Diese Umsetzung ist also, wie gesagt, bei Verwendung von Quecksilberelektroden, namentlich wenn das Quecksilber rein ist, und wenn auf seiner Oberfläche keine Staubteilchen schwimmen, ganz geringfügig, sodass es mit Leichtigkeit gelingt, sogar festes Amalgam herzustellen.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es nun, die Reduktionswirkung dieses eben entstehenden Amalgams auf verschiedene organische Verbindungen zu studieren.

Die verwendeten Apparate.

Die Verwendung von Quecksilber als Elektrode bietet wegen seines flüssigen Aggregatzustandes verschiedene praktische Schwierigkeiten. Man ist gezwungen, das Quecksilber auf den Boden des Gefäßes auszugießen, wodurch wenigstens bei Laboratoriumsversuchen der Oberfläche der Elektrode eine gewisse Schranke gesetzt wird. Ausserdem hat diese Anordnung die Unannehmlichkeit, dass, wenn ein Versuch eine Zeitlang im Gang ist, die erste über dem Quecksilber gelagerte Schicht des Elektrolyten durch Ausreicherung an Salzen oder Basen spezifisch schwerer wird, sich daher dort festsetzt und eine weitere Einwirkung der Elektrode auf andere Flüssigkeitsschichten unmöglich macht. Diesen Missstand suchte ich durch folgende Versuchsanordnungen zu heben:

Als Elektrolysiergefäß diente eine Krystallisationsschale von 12,5 cm Durchmesser und 6 cm Höhe. In dieselbe wurde eine zweite von 10 cm Durchmesser und 1 cm Höhe eingesetzt und mit Quecksilber gefüllt, sodass der Meniskus höher als der Rand der Schale lag. Ferner wurde vermitteltst zweier durchgesteckter Glasstäbe eine Tonzelle von 8,5 cm Durchmesser und 4,5 cm Höhe eingehängt. Sämtliche Versuche wurden nämlich mit Diaphragma ausgeführt. Als Anode diente ein in diese Zelle eingesetzter uhrfederartig gebogener Bleistreifen. Die Stromzuführung zur Kathode geschah durch einen durch ein Glasrohr gesteckten Eisendraht. Nun hatte ich erwartet, dass der an der Kathode konzentrierter werdende Elektrolyt, infolge seines höheren

spezifischen Gewichtes, von dem Quecksilbermeniskus seitlich abfliessen und so eine Bewegung der Flüssigkeit hervorrufen würde. Da aber eine solche nicht beobachtet werden konnte, so war eine besondere Rührvorrichtung nicht zu umgehen. Die kleinere Kristallisationsschale, also zwecklos geworden, wurde entfernt, und das Quecksilber unmittelbar in die grössere Schale gegossen. Als Rührer diente ein Glasstab, der unten etwa 2 cm lang rechtwinklig umgebogen war. Wegen der eingehängten Tonzelle musste der Rührer excentrisch zu dem Elektrolysiergefäss eingeführt werden, wodurch aber gerade eine sehr kräftige Mischung der Flüssigkeit herbeigeführt wurde. Dieser Apparat bewährte sich gut, solange mit keinen flüchtigen Stoffen gearbeitet wurde. Da ich aber später niedrig siedende Flüssigkeit der Reduktion unterwarf, sah ich mich gezwungen, in einem Apparat mit Rückflussskühlung zu elektrolysieren:

Ein Filtrierstutzen mit abgeschliffenem Rand von 11,5 cm Durchmesser und 20 cm Höhe, dessen Boden, mit Quecksilber bedeckt, die Kathode bildete, war durch eine 3 cm dicke, entsprechend abgedrehte Bleiplatte durch einen zwischen gelegten Gummiring luftdicht verschlossen. Dicht am Rand war durch diese Platte eine Öffnung von 5,5 cm Durchmesser gebohrt, in die eine 17 cm hohe Tonzelle genau passte. Eine weitere Dichtungsmasse war unnötig, da die zwischen Zelle und Metall sich bald bildende Oxydschicht einen genügenden Abschluss herstellte. Ausserdem besass die Platte noch Durchbohrungen für Rückflussskühler, Stromzuführung zur Kathode und Gaseinleitungsrohr. Die Dichtungen bildeten durchbohrte Korkstopfen. Der Rückflussskühler war ein sehr gut wirkender Kugelskühler. Die Stromzuführung geschah wieder durch einen durch ein Glasrohr gesteckten Eisendraht. Als Gaseinleitungsrohr diente ein bis in den Elektrolyten eintauchendes Glasrohr. Ungefähr in der Mitte der Platte war ein Messingstück

durchgetrieben, indem sich ein mit einem Riemenscheibchen versehenes Messingrohr drehte. Eine besondere Dichtung, wie sie vielfach verwendet und empfohlen worden ist, erwies sich als vollkommen überflüssig, da das Messingrohr genau eingeschliffen war, und das Schmieröl jeden Durchgang von Gasen verhinderte. Durch dieses Rohr wurde der Rührer gesteckt und innerhalb des Apparates durch ein über Rohr und Glas gezogenen Kautschukschlauch abgedichtet, während an dem aus dem Apparat herausragenden Ende eine Schraube zum Festklemmen des Rührers vorhanden war. Der Rührer selbst bestand aus einem U-förmigen Glasrohr, an dessen oberen Schenkel ein Glasstab angeschmolzen war. Dicht an dieser Verbindungsstelle besass das Rohr eine seitliche Öffnung. Der Rührer wirkte nun in folgender Weise. Wurde er durch einen Elektromotor in Rotation versetzt, so wurden die Flüssigkeitssäulen, die in den schräg nach unten gerichteten Schenkeln enthalten waren, durch die Centrifugalkraft über die Quecksilberelektrode hin herausgeschleudert. Dadurch wurden die Flüssigkeitsschichten, die an der oberen Öffnung lagen, in den Rührer eingesaugt, um denselben Weg zu wandern. Hierdurch wurde nicht nur erreicht, dass der Elektrolyt an der Kathode fortwährend erneuert wurde, sondern es konnten auch Flüssigkeiten, die nur teilweise oder auch nur spurenweise ineinander löslich waren, der Reduktion unterworfen werden, da sie namentlich bei kräftigem Rühren so intensiv gemischt wurden, dass sie sich fast wie eine Lösung verhielten.

Das verwendete Quecksilber war sorgfältigst mit verdünnter Salpetersäure gereinigt worden und wurde vor jedem Gebrauch mittels der Wasserstrahlluftpumpe durch Leder filtriert. Da eine Verunreinigung des Quecksilbers durch das Blei des Deckels nicht zu vermeiden gewesen wäre, so wurde derselbe galvanisch mit einem Eisenüberzug versehen.

Als Anode benutzte ich anfangs einen Bleistreifen, der aber wegen Verunreinigungen der verwendeten Soda oder dergleichen oder wegen hoher Stromdichten sich oft mit einer Salzkruste überzog, und so den Stromdurchgang bedeutend erschwerte. Deshalb wurde in der Folge ausschliesslich ein kräftiges Platinblech als Anode verwendet.

Um den zuerst beschriebenen Apparat mit selbsttätiger Erneuerung des Elektrolyten an der Kathode auf seine Brauchbarkeit zu untersuchen, wurde eine Reduktion von Benzophenon mit demselben ausgeführt. Ich wählte gerade diesen Körper, weil seine elektrochemische Reduktion leicht gelingt, auch schon hinreichend von Brand¹⁾ untersucht worden ist.

10 g Benzophenon,
150 ccm Alkohol (96⁰/₀),
2 g Natriumacetat,
30 ccm Wasser

wurden bei Wasserbadtemperatur der Reduktion unterworfen. Als Anodenflüssigkeit diente gesättigte Sodaauslösung. Die Stromdichtung an der Kathode betrug 3—5 A pro qdcm. Nachdem statt der 178 A M, die zur Reduktion bis zum Benzhydrol nötig sind, deren 210 eingeleitet waren, wurde der Versuch unterbrochen und die Kathodenflüssigkeit im Scheidetrichter vom Quecksilber getrennt. Das Quecksilber entwickelte mit Säuren noch beträchtliche Mengen Wasserstoff. Es war also nicht alles ausgeschiedene Natrium verbraucht worden. Der Alkohol der Kathodenflüssigkeit wurde abdestilliert, wobei sich ein Öl ausschied, das beim Waschen mit Wasser zum Teil erstarrte. Die festen Anteile wurden abgesaugt und aus Petroläther umkristallisiert. Sie erwiesen sich als reines Benzhydrol vom Smp. 67⁰—68⁰. Die Ausbeute betrug 7 g = 70⁰/₀ der

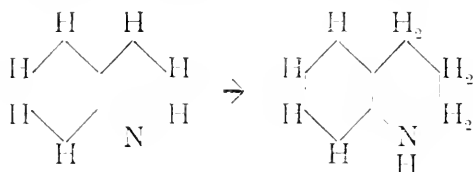
¹⁾ Brand, Inaugural-Diss. Giessen 1901. Z. Elch. 8, 783—88 [1902] C. 1902. II. 1199.

theoretischen. Aus der abgesaugten Flüssigkeit wurden die Öltröpfchen ausgeäthert. Der Rückstand konnte nach Verdampfen des Äthers nicht zur Kristallisation gebracht werden, selbst nachdem er lange Zeit der Winterkälte ausgesetzt war. Dem Geruch nach zu urteilen konnte es verunreinigtes Diphenylmethan sein.

Der Versuch lehrte im wesentlichen nichts neues. Die Reduktionsprodukte waren dieselben, die Brand erhalten hatte, die Ausbeuten ähnliche. Jedoch konnten bedeutend höhere Stromdichten verwendet werden. An der Kathode entwickelten sich von Anfang bis zu Ende des Versuchs nur unbedeutende Mengen von Wasserstoff, und der überschüssig eingeleitete Strom hatte sich in Gestalt von metallischem Natrium in dem Quecksilber aufgespeichert.

Was die Versuchsanordnung anbetraf, so erwies sie sich, wie bereits bei Beschreibung der Apparate erwähnt wurde, als völlig unbrauchbar. Die beabsichtigte Bewegung der Flüssigkeit trat nicht ein, weshalb von Zeit zu Zeit gerührt werden musste. Die weiteren Reduktionen wurden daher mit elektrischer Rührvorrichtung ausgeführt.

Hydrierung von Chinolin.



Elektrochemische Hydrierungen von Ringaminen sind bereits von Ahrens¹⁾ mit mehr oder weniger gutem Erfolg ausgeführt worden. Seine Untersuchungen erstrecken sich auf die Körper Pyridin, Chinolin, Picolin und Chinaldin. Er arbeitete dabei in schwefelsaurer Lösung. Die Hydrierung von Chinolin in 10prozentiger Schwefelsäure lieferte in nur geringer Ausbeute Tetrahydrochinolin, da der grösste Teil des gebildeten Hydrochinolins sich zusammenlagerte und verharzte.

Ich versuchte nun Chinolin unter folgenden Bedingungen zu hydrieren: Als Kathodenflüssigkeit wurde verwendet eine Lösung von

- 20 g Chinolin
- 200 ccm Alkohol
- 3 g Natriumacetat
- 50 ccm Wasser.

Anodenflüssigkeit war gesättigte Sodalösung. Als Kathode diente Quecksilber von 110 qcm Oberfläche, als Anode ein Bleistreifen. Zur Reduktion bis zum Tetrahydrochinolin sind 16,6 A.-St. einzuleiten.

¹⁾ Z. f. Elch. II. 577. [1895—1896].

Zeit	A.	Σ.A.-St.	Bemerkung
4 ³⁰	1		Es entsteht ein feiner flockiger Niederschlag
5 ³⁰	2,2	1,5	
6	7	3,8	Die anfangs rote Lösung wird hellgelb. Sieden.
6 ³⁰	9	7,8	H-Entwicklung.
7	7	11,8	Gelbe Ölabscheidung.
8	3		"
9	2	14,3	"
10	3	16,8	"

Gleich zu Beginn der Elektrolyse entstand ein feiner flockiger Niederschlag. Die Lösung wurde nach einiger Zeit rot. Dann kam sie zum Sieden und wurde dabei wieder hellgelb. Bald darauf setzte ganz schwache Wasserstoffentwicklung ein, während sich gelbe Öltröpfchen abschieden. Der Versuch musste dann unterbrochen werden. Am nächsten Tag wurde er bei Wasserbadtemperatur wieder fortgesetzt. Die Flüssigkeit war nachts über rot geworden und hellte sich auch nicht wieder auf. Die Öltröpfchen waren zu einer hellgelben, spröden Masse erstarrt. Nachdem die theoretische Strommenge eingeleitet war, wurde der Alkohol abdestilliert und über den Rückstand Wasserdampf geblasen. Wäre Tetrahydrochinolin vorhanden gewesen, so wäre es mit Wasserdämpfen übergegangen. Hiervon war aber nichts zu bemerken. Ich musste also annehmen, dass zwar zweifellos eine Reduktion eingetreten war, denn Chinolin war nicht mehr nachzuweisen, dass aber die vorhandenen Reduktionsprodukte sich kondensiert hatten. Das erhaltene Harz war löslich in konzentrierter Salzsäure und konnte aus dieser Lösung mit Ammoniak als amorpher braungelber Niederschlag wieder ausgefällt werden. Der Smp. lag zwischen 58°–80°. Der Körper schien identisch zu sein mit dem von Ahrens als trimolekulares Dihydrochinolin (C₉H₉N)₃ angesprochenen.

Da also eine Reduktion in alkalischer Lösung nicht zum Ziel führte, versuchte ich eine solche in saurer und zwar essigsaurer Lösung durchzuführen. Ich wählte Essigsäure deshalb, weil sie als sehr schlecht dissocierte Säure sich an der Stromleitung so gut wie garnicht beteiligt, sondern dieselbe hauptsächlich dem reichlich vorhandenen, gut leitenden Natriumacetat überlässt. Es kamen also an der Kathode fast nur Natriumionen zur Entladung, die sich mit dem Quecksilber amalgamierten, während die nur in äusserst geringer Menge vorhandenen Wasserstoffionen durch die Wirkung des Stromes selbst wohl kaum entionisiert wurden. Eine grössere Anreicherung von Natrium im Quecksilber war natürlich, wegen der bedeutend erhöhten Lösungstension des Natriums der sauren Flüssigkeit gegenüber, ausgeschlossen.

Als Kathodenflüssigkeit wurde verwendet eine Lösung von

20 g Chinolin
50 ccm Eisessig
10 g Natriumacetat
200 ccm Wasser.

Die Anodenflüssigkeit war 20 prozentige Natriumacetatlösung, die Anode Platinblech. Gleich bei Stromschluss überzog sich das Quecksilber mit einer Haut, die sich durch kräftiges Rühren bald zu einem braunen Harz zusammenballte. Die Harzausscheidung wurde immer stärker, bis die theoretische Strommenge eingeleitet und dadurch alles Chinolin in Harz übergeführt worden war. Beim Erkalten erstarrte dieses Harz zu einer spröden Masse und gab bei derselben Behandlung wie beim vorigen Versuch dasselbe Produkt.

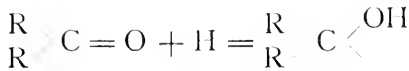
Da also die Hydrierung von Chinolin weniger günstige Resultate lieferte, wandte ich mich zur Reduktion einer anderen Körperklasse, nämlich zu den Ketonen.

Reduktion von Ketonen.

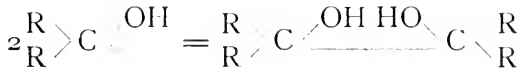
Allgemeines über die Reduktion von Ketonen.

Ketone sind gekennzeichnet durch die Carbonylgruppe $\text{C}=\text{O}$, an die zwei Kohlenstoffatome gebunden sind. Werden dieselben der Reduktion unterworfen, so kommen drei Stufen in Betracht:

1. Ein Wasserstoffatom addiert sich unter Aufhebung der doppelten Bindung an das Sauerstoffatom.

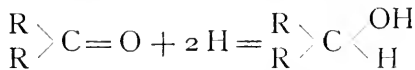


Das so entstandene Radikal lagert sich mit einem zweiten zusammen



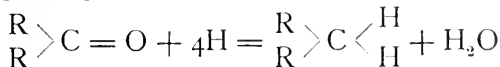
unter Bildung eines zweiwertigen tertiären Alkohols, eines sogenannten Pinakons. Die Pinakone spalten leicht Wasser ab. Es entstehen so die α -Pinakoline, die sich weiterhin in die β -Pinakoline umlagern können.

2. Ein Wasserstoffatom addiert sich an das Sauerstoffatom, und die am Kohlenstoff frei gewordene Bindung wird durch ein zweites Wasserstoffatom abgesättigt.



Man erhält einen sekundären Alkohol.

3. Die Carbonylgruppe wird noch weiter reduziert unter Abspaltung von Wasser.



Man erhält ein Methanderivat.

Unter welchen Bedingungen eines dieser drei Reaktionsprodukte entsteht oder als Hauptprodukt auftritt, lässt sich

im allgemeinen nicht vorher sagen ¹⁾. Es hängt dies nicht nur von dem Reduktionsmittel, sondern auch von der Natur der betreffenden Ketone und auch wohl der entstehenden Produkte ab. Sicher steht, dass rein fette Ketone sehr schwer, fett-aromatische schon etwas leichter, rein aromatische dagegen leicht reduzierbar sind.

1. Aceton.



Als Kathodenflüssigkeit diene eine Lösung von
200 g Aceton
5 g Pottasche
300 g Wasser.

Als Anodenflüssigkeit wurde konzentrierte Pottaschelösung verwendet. Pottasche wurde aus zwei Gründen der wohlfeileren Soda vorgezogen. Da während der ganzen Versuchsdauer Kohlensäure in den Kathodenraum eingeleitet wurde, um Kondensation des Acetons durch die entstehende starke Lauge zu verhüten, wäre ein Auskristallisieren von Soda oder Natriumbicarbonat nicht zu vermeiden gewesen. Ausserdem hat die Verwendung von Soda den Nachteil, dass sie mit der Kieselsäure der Tonzelle ein in wässrigem Aceton oder Alkohol unlösliche Silikatlösung bildet, die sich über das Quecksilber lagert und den Stromdurchgang erschwert. Es wurde durchschnittlich mit einer Stromdichte von 10—12 A pro 100 qcm elektrolysiert. Die Flüssigkeit kam dabei durch die Joulesche Wärme in heftiges Sieden, weshalb in dem Apparat mit

¹⁾ Vergleiche hierüber folgende Arbeiten:

Zagumeny, Ann. Ch. Ph. 184, 174. Zincke u. Thörner, Ann. Ch. Ph. 189, 110. Elbs, J. f. pr. Ch. 33, 180—188 [1886]. Bogdanovska, B. 25, 1272 [1892]. Schmitz, Inaug.-Diss. Giessen 1896. Brand, Inaug.-Diss. Giessen 1901. Follenius, Inaug.-Diss. Giessen 1903. Hermannsdorfer, Inaug.-Diss. Giessen 1903.

Rückflusskühlung gearbeitet werden musste. Nachdem 40 A.-St. eingeleitet waren, begann eine Ölabscheidung, die immer stärker wurde. Das Öl bestand wahrscheinlich aus Isopropylalkohol, etwaigem Pinakon und noch nicht reduziertem Aceton, die alle drei in konzentrierter Pottaschelösung schwer löslich sind. Um das ausgeschiedene Aceton trotzdem der Reduktion zu unterwerfen, wurde so kräftig gerührt, dass das Öl emulsionsartig verteilt wurde. Nachdem fast die theoretischen 186 A.-St. eingeleitet waren, begann Kaliumamalgam auszukristallisieren. Die Elektrolyse wurde daher unterbrochen, die ölige Schicht von der Pottaschelösung getrennt und letztere ausgeäthert. Um noch vorhandenes Aceton zu entfernen, wurde Öl und ätherischer Auszug längere Zeit mit Bisulfitlauge geschüttelt und dann mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde auf dem Wasserbad unter Verwendung eines Glasperlenaufsatzes abdestilliert. Die zwischen 75° — 85° übergehenden Anteile wurden nochmals mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet und mehrfach fraktioniert. Ich erhielt schliesslich 35 g einer bei 81° siedenden, wasserhellen, leichtbeweglichen Flüssigkeit, die dem Hydrat des Isopropylalkohols $3 C_3 H_7 OH + H_2 O$ entspricht.

Die auf dem Wasserbad nicht mehr übergehenden Anteile wurden mit Wasserdampf übergetrieben. Aus den zuerst übergehenden Fraktionen schieden sich beim Abkühlen farblose Tafeln ab, die abgesaugt und mit Petroläther gewaschen, sich als reines Pinakonhydrat vom Smp. $46,5^{\circ}$ erwiesen. Die Mutterlauge und die späteren Fraktionen wurden ausgesalzen und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand in Petroläther gelöst und mit wenig Wasser geschüttelt, wobei das Pinakon als Hydrat von der Formel $C_6 H_{14} O_2 \cdot 6 H_2 O$ in die wässrige Lösung ging, aus der es durch Abkühlen leicht gewonnen werden konnte, während Verun-

reinigungen in dem Petroläther gelöst blieben. Gesamt-
ausbeute 3,8 g.

Die verhältnismässig schlechte Ausbeute an Isopropyl-
alkohol ist wohl trotz Rückflusskühlung auf seine, sowie
des Acetons grosse Flüchtigkeit zurückzuführen. Die über-
schüssig eingeleitete Kohlensäure nimmt selbstverständ-
lich nicht unbedeutende Mengen beider Substanzen mit,
die ausserdem noch fortwährend durch den oberen Teil
der Tonzelle nach aussen diffundieren und so verloren
gehen. Diese Faktoren scheinen zwar auf den ersten
Blick von geringer Bedeutung zu sein, aber wenn man
bedenkt, dass die Reduktion von 200 g Aceton selbst bei
einer Stromstärke von 15 A. ungefähr 15 Stunden in An-
spruch nimmt, so ist leicht einzusehen, dass dieselben sehr
wohl in Betracht zu ziehen sind.

Es wurde daher ein zweiter Versuch unter sonst
gleichen Bedingungen mit äusserer Kühlung ausgeführt.
Die Reduktion verlief in der Kälte genau ebenso, und die
Aufarbeitung des Reduktionsproduktes auf Isopropylalkohol
geschah in derselben Weise. Die Ausbeute stellte sich
in diesem Fall bedeutend günstiger. Ich erhielt 68 g =
33⁰/₀ der theoretischen an Isopropylalkohol.

Die Gewinnung von Pinakon wurde bei diesem Ver-
such etwas vereinfacht, indem die auf dem Wasserbad
nicht mehr übergehenden Anteile in möglichst wenig
Wasser gelöst und mit Petroläther geschüttelt wurden.
Die wässrige Lösung schied beim Abkühlen in Eiswasser
sämtliches Pinakon als reines Hydrat vom Smp. 46,5⁰ ab.
Die Ausbeute war auch hier bedeutend besser; sie betrug
9,5 g = 2,5⁰/₀ der theoretischen, wenn alles Keton zu
Pinakon reduziert worden wäre.

Die Ausbeute an Isopropylalkohol ist, obgleich sie nur
33⁰/₀ beträgt, immerhin noch eine sehr gute zu nennen,
sodass diese Methode sich vorzüglich zur Darstellung
dieses Körpers eignet. Die Verwendung des Quecksilbers

an Stelle von Blei als Kathode hat zweierlei Vorteile. Sie gestattet eine bedeutend höhere Stromdichte, wodurch viel Zeit gespart wird, und man arbeitet insofern ökonomischer, als überschüssig eingeleiteter Strom nicht ganz verloren geht, sondern sich grösstenteils in Form von metallischem Natrium im Quecksilber aufspeichert.

2. Methylaethylketon.

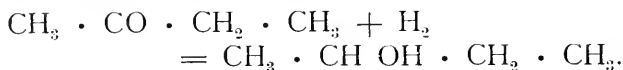


Eine Lösung von

50 g Methylaethylketon,
10 g Pottasche,
300 ccm Wasser

wurde unter denselben Bedingungen wie beim vorigen Versuch der Reduktion unterworfen. Nach einiger Zeit schieden sich das Keton und der bereits entstandene Alkohol wegen der immer grösser werdenden Konzentration der Pottaschelösung aus, weshalb wieder kräftig gerührt wurde. Nachdem statt der theoretischen 38 A.-St. 50 eingeleitet waren, wurde der Strom unterbrochen, der Rührer aber noch einige Zeit in Tätigkeit gelassen, damit etwa noch vorhandenes Amalgam verbraucht würde. Ölige Schicht und ätherischer Auszug der Pottaschelösung wurden darauf längere Zeit mit Bisulfitlauge behandelt, mit wasserfreiem Glaubersalz getrocknet und der Äther abdestilliert. Der zurückbleibende Alkohol wurde nochmals mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet und mehrmals fraktioniert. Die Ausbeute betrug 17 g = 33% der theoretischen an sec.-Butylalkohol vom Sp. 99° und vom spezifischen Gewicht 0,815 bei 15°. Die höher siedenden Anteile waren

nur einige Tropfen, in denen Pinakon durch den Geruch nachgewiesen werden konnte. Die Reduktion verlief also in der Hauptsache nach folgender Gleichung:



Obgleich die Ausbeute an diesem Alkohol nur 33% betrug, so ist doch dieses Verfahren allen anderen Darstellungsmethoden, die meist über das Butyljodid gehen, der Billigkeit und Bequemlichkeit halber vorzuziehen.

Zur näheren Identifizierung des erhaltenen Alkohols wurde mit Acetylchlorid sein Essigester hergestellt. Derselbe zeigte den richtigen Siedepunkt von 111°—113°. Zum Vergleich seien hier auch die Siedepunkte der isomeren Alkohole und Essigsäureester angeführt.

	Alkohol	Ester
Sek.	99°	111°—113°
Norm.	116,88°	124,4°
Iso.	108,4°	116,5°
Tert.	82,94°	93°—96°

Ferner wurde nach der Schotten-Baumannschen Reaktion der Benzoësäureester, bis dahin noch unbekannt erhalten. Farblose Flüssigkeit, die bei 227°—228° unzer setzt destilliert.

3. Acetophenon.



50 g Acetophenon in
300 ccm Alkohol und
10 g Pottasche in
200 ccm Wasser.

Da sich beide Lösungen nicht vollständig in einander lösten, wurde während der Reduktion kräftig gerührt. Statt der nötigen 22,5 A.-St. wurden 30 A.-St. eingeleitet. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Alkohol abdestilliert, und das sich abscheidende Öl mit Äther aufgenommen und getrocknet. Die nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Flüssigkeit wurde destilliert, wobei die Hauptmenge bei 195°—205° überging. Dieselbe wurde noch einigemal fraktioniert, und schliesslich ein Destillat vom Sp. 197°—199° erhalten. Es schien also das Methylphenylcarbinol vorzuliegen. Ausbeute: 30 g. Farblose Flüssigkeit, die in einer Kältemischung erstarrte und dann bei 9,5° wieder schmolz. Man hätte annehmen können, das noch nicht reduziertes, verunreinigtes Acetophenon vorgelegen hätte, aber der Schmelzpunkt war so scharf, dass die Gegenwart des erst bei 20° schmelzenden Ketons vollständig ausgeschlossen war. Zur weiteren Charakterisierung des Alkohols wurde ein Teil desselben nach der Schotten-Baumannschen Reaktion in den Benzoësäureester übergeführt. Derselbe war ein farbloses Öl, das bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck vollständig in Styrol und Benzoësäure zerfallen musste¹⁾. Styrol konnte durch seinen Geruch nachgewiesen werden, und wurde ausserdem als ungesättigte Verbindung durch seine Additionsfähigkeit für Brom charakterisiert. Leider gelang es nicht, das entstandene Dibromstyrol in fester Form zu erhalten.

Die bei 205° noch nicht übergegangenen Anteile erstarrten nach einigen Wochen zu einem Kristallbrei von Acetophenonpinakon in Methylphenylalkohol. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Sie erwiesen sich als reines Acetophenonpinakon vom Smp. 120° Ausbeute 10 g.

Bei einer anderen Reduktion, die unter denselben Be-

¹⁾ Klages u. Allendorff, B. 31. 1003. [1898].

dingungen ausgeführt wurde, erstarrte nach dem Verdampfen des Äthers die ganze Masse, weshalb der grösste Teil des entstandenen Alkohols mit Wasserdämpfen übergetrieben wurde. Das zurückbleibende Pinakon, das nur noch wenig Alkohol enthalten konnte, versuchte ich aus verdünntem Äthylalkohol umzukristallisieren. Erst nach einigen Wochen schieden sich aus der Flüssigkeit, die dem Frostwetter ausgesetzt war, schmierige Kristalle ab, die aber im warmen Zimmer wieder zusammenschmolzen. Dieser Weg wurde daher aufgegeben, und das Pinakon wieder aus dem entsprechenden Alkohol auskristallisieren gelassen. Die sich ausscheidenden Kristalle wurden von der syrupartigen Mutterlauge abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. Nachdem sie von dem anhängenden Acetophenonalkohol gereinigt waren, gelang weiteres Umkristallisieren mit Leichtigkeit aus verdünntem Alkohol. Die Mutterlauge schied nach längerem Stehen weiterhin Kristalle ab, die ebenso behandelt wurden.

Unter welchen Bedingungen bei der Reduktion des Acetophenons der entsprechende Alkohol oder das Pinakon als Hauptprodukt auftritt, konnte nicht entschieden werden, da bei zwei Reduktionen, die in ganz gleicher Weise ausgeführt wurden, einmal der Alkohol und dann das Pinakon bevorzugt waren. Es schienen also unbedeutende Zufälligkeiten massgebend zu sein. Es sind daher auch bei der präparativen Darstellung der beiden in Betracht kommenden Körper die von Brand¹⁾ ausgearbeiteten Reduktionsmethoden derjenigen an elektrolytischem Amalgam vorzuziehen.

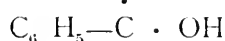
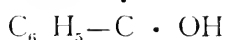
¹⁾ Brand, Diss. Giessen 1901. Z. Elch. 8. 783–88. [1902] C. 1902. II. 1199.

4. Benzil.

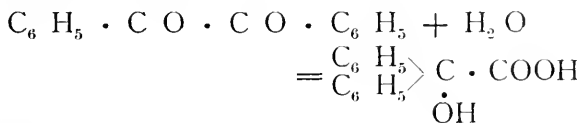


Das Ausgangsmaterial wurde nach folgender Vorschrift gewonnen: 200 ccm Benzaldehyd in 500 ccm Alkohol werden mit 20 g Cyankalium in 400 ccm Wasser auf dem Wasserbad eine Stunde lang erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich Benzoin ab, das mit Wasser und Alkohol gewaschen wird. 150 g dieses Rohrproduktes werden alsdann mit 350 g konzentrierter Salpetersäure übergossen und zwei Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Das sich beim Eingiessen in kaltes Wasser ausscheidende Benzil wird mit Wasser gewaschen und durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Lange gelbe Nadeln vom Smp. 95°.

K a u f f m a n n ¹⁾ reduzierte Benzil in alkalischer Lösung an Bleikathoden und erhielt dabei mit einer Ausbeute von 10% Benzoinpinakon oder Tetraphenylerythrit

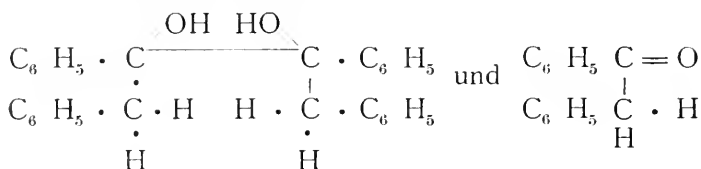


F o l l e n i u s ¹⁾ suchte dasselbe Produkt zu erhalten. Es gelang ihm aber nicht trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen. Er erhielt in der Hauptsache Umlagerung des Benzils zu Benzilsäure



¹⁾ Z. f. E. 1897 98. 462.

und als Reduktionsprodukt Desoxybenzoïnpinakon neben noch weniger Desoxybenzoïn.



Ich versuchte zuerst eine Reduktion unter folgenden Bedingungen.

20 g Benzil in
 300 ccm Alkohol und
 20 g Pottasche in
 150 ccm Wasser.

Beide Lösungen wurden siedend heiss in den Kathodenraum des Elektrolyisiergefässes gebracht. Als Anodenflüssigkeit diente konzentrierte Pottaschelösung. Während des ganzen Versuchs wurde Kohlensäure eingeleitet, um eine Umlagerung des Benzils durch die sonst entstehende Kalilauge zu verhüten. Nachdem statt der theoretischen 7,7 A.-St., die zur Bildung des Benzoïnpinakons nötig gewesen wäre, 22 A.-St. eingeleitet waren, wurde die alkoholische Schicht, die sich schon von Anfang an nicht in den alkalischen gelöst hatte, abgegossen. Beim Erkalten schieden sich lange, gelbe Nadeln vom Smp. 95⁰ ab, die sich als unverändertes Benzil erwiesen. Schon bei der ersten Kristallisation schieden sich 15 g aus, und aus der Mutterlauge konnten weitere 4 g durch Eindampfen gewonnen werden. Von den 20 g angewandten Benzils wurden also 19 g unverändert zurückgewonnen. In der alkalischen Schicht konnte keine Benzilsäure nachgewiesen werden. Die eingeleitete Kohlensäure hatte also eine Umlagerung verhütet.

1) Inaug.-Dissert. Giessen 1903.

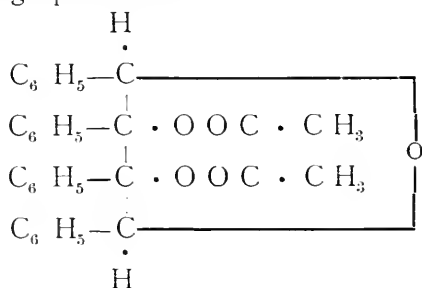
Da keine Reduktion eingetreten war, musste ich also annehmen, dass das im Alkohol gelöste Benzil auch nicht spurenweise sich in der Pottaschelösung gelöst hatte. Die Versuchsbedingungen wurden daher folgendermassen abgeändert: Als Leitsalz wurde in dem Kathodenraum das alkohollösliche Natriumacetat verwendet, als Anodenflüssigkeit gesättigte Sodalösung. Da aber das aus dem Anodenraum in den Kathodenraum wandernde Alkali aus der Tonzelle die Kieselsäure gelöst und mit ihr eine in Alkohol unlösliche wässrige Silikatlösung gebildet haben würde, wurden statt der Ton- eine Asbestzelle verwendet. Auch musste im Kathodenraum die Bildung von Soda vermieden werden, weshalb zur Neutralisation des Alkalis keine Kohlensäure, sondern Essigester verwendet wurde. Die Kathodenflüssigkeit wurde so, dadurch dass in dem Masse, als sich Alkali bildete, der Ester verseift wurde, während des ganzen Versuchs annähernd neutral gehalten, und gleichzeitig wurde die Natronlauge in das alkohollösliche Natriumacetat übergeführt. Ich löste also:

20 g Benzil,
10 g Natriumacetat in
250 ccm Alkohol,
150 ccm Wasser,
100 ccm Essigester.

Schon bald nach Beginn der Elektrolyse konnte man ein Aufhellen der gelb gefärbten Flüssigkeit bemerken. Nachdem 5 A.-St. eingeleitet waren, war die gelbe Farbe vollständig verschwunden, und eine Abscheidung von feinen weissen Kristallnadelchen, die immer mehr zunahm, begann. Da ich annahm, dass der ausfallende Körper, seiner Schwerlöslichkeit und seinem Aussehen nach zu urteilen, mit dem von Kauffmann gefundenen Benzoinpinakon identisch sei, unterbrach sich die Reduktion, nachdem statt der zur Bildung dieses Körpers notwendigen 7,7 A.-St. 11 A.-St. eingeleitet waren. Nach dem Erkalten

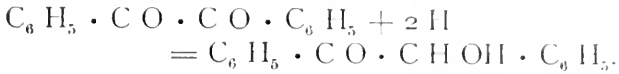
und Verdünnen mit Wasser wurden die Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ich erhielt so 16 g Rohprodukt, das zwar sehr einheitlich aussah, aber noch keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte. Er lag zwischen 210° und 215° . Nach einmaligem Umkristallisieren aus viel siedendem Alkohol, etwa 1,5 l, zeigte der Körper den richtigen Smp. 235° . Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 12 g = 60% . Auch konnte ich, wie Kauffmann, eine geringe Zersetzung beim Schmelzen bemerken. Setzt man beim Umkristallisieren des Benzoïnpinakons dem Alkohol etwas Natriumhydroxyd zu, so wird zwar die Löslichkeit des Pinakons bedeutend erhöht, aber die Ausbeute an reiner Substanz vermindert. Ferner ist es dann sehr schwierig, aus der Mutterlauge Nebenprodukte zu gewinnen.

Ein Teil des Benzoïnpinakons wurde durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Das Reaktionsprodukt, in Wasser gegossen, und der entstehende Niederschlag dreimal aus Alkohol umkristallisiert, lieferte schöne farblose Blättchen vom Smp. 198° , die auch Kauffmann erhalten hatte, und die dieser für ein Diacetat des Benzoïnpinakons hielt, das ausserdem noch ein Molekül Wasser abgespalten hatte:

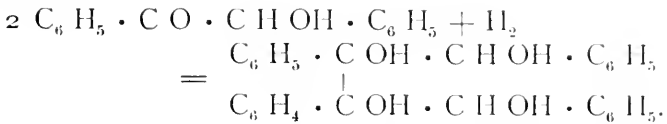


Von Nebenprodukten der Reduktion konnte aus der Mutterlauge, aus der das Benzoïnpinakon umkristallisiert worden war, nach starkem Eindampfen nur eine geringe Menge des normalen Hydrobenzoïns vom Smp. 134° rein erhalten werden.

Die Reduktion des Benzils verläuft also für die beiden Carbonylgruppen verschieden. Man darf wohl annehmen, dass zuerst die eine Gruppe Reduktion zum Alkohol erleidet:



Aus dem Benzil erhält man so das Benzoïn, dessen Carbonylgruppe jetzt weiter reduziert wird, aber nur bis zur Pinakonstufe.



Die geringe Löslichkeit dieses Pinakons in wässrigem Alkohol wird wohl der Grund seiner leichten Bildung sein. Eine Reduktion zum Hydrobenzoïn tritt nur in ganz untergeordneter Masse auf. Die Ausbeute an dieser Substanz betrug bei den verschiedenen Versuchen immer nur einige Centigramm.

Ist die oben gemachte Annahme der stufenweisen Reduktion des Benzils richtig, so muss die Reduktion des Benzoïns dieselben Produkte mit gleicher Ausbeute liefern, wie die des Benzils. Ich reduzierte daher eine Lösung von

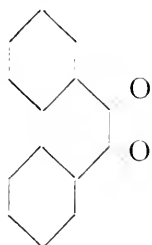
20 g Benzoïn,
10 g Natriumacetat in
250 ccm Alkohol,
250 ccm Wasser,
50 ccm Essigester.

Nachdem statt 2,6 A.-St. 3,5 A.-St. eingeleitet waren, wurde der Versuch unterbrochen. Schon während desselben deutete alles daraufhin, dass dieselben Produkte entstehen würden, wie vorher. Beim Aufarbeiten des Niederschlages erhielt ich wieder Benzoïnpinakon und Hydrobenzoïn mit gleicher Ausbeute, wie vorher. Selbstverständlich ist dieser Versuch kein Beweis dafür, dass

die Reduktion des Benzils unbedingt in der angegebenen Weise verlaufen muss.

Wenn Follenius bei seinen Versuchen das Benzoïn-pinakon nicht erhalten konnte, so lag dies wohl daran, dass er starre Bleikathoden ohne irgend welche Rührvorrichtung benutzte. Man kann wohl annehmen, dass auch bei ihm dieses Produkt entstanden war, aber wegen seiner äusserst geringen Löslichkeit musste es sofort auf der Kathode, wo es sich gebildet hatte, sich abscheiden. Hier wurde es wegen der innigen Berührung weiter reduziert zu dem nächsten Reduktionsprodukt, dem leichter löslichen Desoxybenzoïnpinakon. Dass K a u f f m a n n das Benzoïn-pinakon erhalten hatte, hat wohl seinen Grund darin, dass er mit rotierender Kathode gearbeitet hatte. Er gibt dies zwar nicht an, doch lässt seine Versuchsanordnung, dass er den Kathodenraum in die Tonzelle verlegt, diesen Schluss ziehen. Bei meinen Versuchen war ein Festhaften des gebildeten Benzoïnpinakons an der glatten, beweglichen Quecksilberkathode ausgeschlossen. Dasselbe wurde dagegen sofort durch die Rührvorrichtung entfernt, in der Flüssigkeit suspendiert erhalten und so weiteren Reduktionswirkungen entzogen. Man ersieht daraus, dass wegen seiner Schwerlöslichkeit die Ausbeute eines Reduktionsproduktes je nach Umständen verbessert oder verschlechtert werden kann.

5. Phenanthrenchinon.



Ich wandte mich darauf zur Reduktion eines cyclischen α -Diketons, des Phenanthrenchinons, unter verschiedenen Bedingungen. Das Ausgangsmaterial stellte ich mir aus Phenanthren her nach folgender Vorschrift aus „Ullmann, Travaux Pratiques de Chimie Organique“. Man erhitzt zum Kochen in einer Porzellanschale von 1,5—2 l Inhalt eine Mischung von 80 g Natriumbichromat, 400 ccm Wasser und 150 ccm konzentrierte Schwefelsäure, entfernt dann die Flamme und gibt unter Umrühren 25 g technisches Phenanthren in kleinen Portionen zu. Unter lebhaftem Aufkochen wird das Phenanthren zu einer geschmolzenen Masse oxydiert, während die Chromsäure reduziert wird. Man erhitzt zum Kochen, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, fügt weitere 80 g Natriumbichromat zu und fährt mit Erhitzen fort, bis die Oxydation beendet ist. Dann verdünnt man mit 750 ccm heissem Wasser und filtriert die gelbgefärbte Masse durch ein Leinwandtuch. Nach dem Auswaschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, wird der Rückstand mit käuflicher Bisulfidlösung (50 ccm) behandelt. Man erhitzt unter Umrühren auf 60° bis 70°, bis die Masse sich grün färbt, verdünnt dann mit

80 - 100 ccm Wasser, kocht auf und filtriert heiss. Der unlösliche Anteil wird noch zwei oder dreimal mit 15 bis 20 ccm Bisulfitlösung und 20 ccm Wasser wie vorher behandelt. Die vereinigten filtrierten Lösungen, aus denen sich die Phenanthren, chinonbisulfitverbindung schon teilweise abgesetzt hat, versetzt man in der Kälte mit Salzsäure. Das Phenanthrenchinon scheidet sich hierbei in orangefarbenen Flocken ab, die man abfiltriert und wäscht. Getrocknet beträgt die Ausbeute 12—13 g. Smp. 200^o bis 202^o. Zur Reinigung kann man das Chinon aus Eisessig umkristallisieren. Smp. 205^o.

a) Reduktion des Phenanthrenchinons in essigsaurer Lösung.

5 g Phenanthrenchinon,
10 g Natriumacetat in
600 ccm Alkohol (65%) und
50 ccm Eisessig

wurden in der Siedehitze reduziert. Zur Reduktion bis zum Hydrochinon waren 1,3 A.-St. nötig. Statt dessen wurden 1,5 A.-St. eingeleitet. Das Chinon, das von Anfang an nicht vollständig gelöst war, war dabei in Lösung gegangen und die Flüssigkeit fast farblos geworden. Beim Ausgiessen und Abtrennen von Quecksilber färbte sie sich jedoch rasch braunrot, und nach einigem Stehen an der Luft schied sich fast alles Ausgangsmaterial wieder als Chinon aus. Es war also wahrscheinlich Reduktion zum Hydrochinon eingetreten, was sich an der Luft zu Chinhydron und weiter zu Chinon leicht oxydiert. Kristalle von Chinhydron konnte ich erhalten, wenn ich durch die heisse reduzierte Flüssigkeit einige Zeit Luft saugte und

dann abkühlte. Es schieden sich dann, wenn ich die Oxydation nicht zu weit getrieben hatte, nicht zu verkennende, grün glänzende Krystallnadeln¹⁾ ab, die aber bei einem Versuch, sie umzukristallisieren, sich rasch zu Chinon oxydierten.

Ich versuchte daher bei einer zweiten Reduktion, die unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt wurde, das Hydrochinon dadurch zu erhalten, dass ich während des Versuchs den Alkohol abdestillierte. Der Rückflusskühler war zu diesem Zweck in einen absteigenden umgewandelt worden. Nachdem die nötige Strommenge eingeleitet war, setzte ich etwas Natriumbisulfatlösung zu und konnte so erreichen, dass die Flüssigkeit nach dem Filtrieren nur schwach gelb gefärbt war. Aber selbst nach mehrtägigem Stehen in einer fest verschlossenen Flasche schied sich nichts aus. Die Hälfte des Lösungsmittels wurde daher abdestilliert. Bei raschem Abkühlen fielen feine dunkelgefärbte Krystallnadelchen aus, die rasch, möglichst trocken, abgesaugt wurden. Da ich das Produkt für verunreinigtes Phenanthrenhydrochinon hielt, wurde versucht, es in das sehr beständige Acetylderivat überzuführen. Die Substanz wurde sofort im Bombenrohr mit Essigsäureanhydrid einige Stunden auf 140°—150° erhitzt. Das durch Wasser ausgefällte, feste Reaktionsprodukt, mehrfach aus siedendem Benzol umkrystallisiert, ergab farblose Tafeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther. Der Schmelzpunkt lag bei 202°. Diese Eigenschaften passen auf das von Graebe²⁾ zuerst hergestellte Acetylderivat des Phenanthrenhydrochinons. Die braun gefärbten Kryställchen waren also tatsächlich das gesuchte Phenanthrenhydrochinon.

Ein Versuch, über das Phenanthrenhydrochinon hinaus

¹⁾ Vergleiche: Graebe, Ann. 167. 131. Liebermann u. Jakobson, Ann. 211. 69 Anm. Klinger, Ber. 19. 1870. [1886].

²⁾ Ann. 167. 131.

zu reduzieren, um etwa zum Phenanthren zu gelangen, blieb erfolglos, obgleich die fünffache Strommenge eingeleitet wurde. Nachdem die Reduktion bis zum Hydrochinon gegangen war, bewirkte der überschüssig eingeleitete Strom nur noch Wasserstoffentladung. Ich untersuchte alsdann die

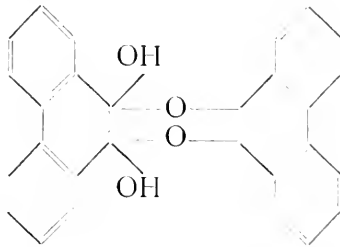
b) Reduktion des Phenanthrenchinons in alkalischer Lösung.

10 g Phenanthrenchinon,
10 g Natriumacetat in
400 ccm Alkohol (96^o „) und
150 ccm Wasser

wurden der Reduktion unterworfen. Bald nach Beginn der Elektrolyse färbte sich die Flüssigkeit dunkelrotbraun. Nachdem die Hälfte der zur Reduktion zum Hydrochinon notwendigen Strommenge eingeleitet war, hatte die Färbung ihren Höhepunkt erreicht und nahm allmählich wieder ab. Als die zweite Hälfte eingeleitet war, war die Flüssigkeit farblos geworden; der Versuch wurde daher unterbrochen. Beim Ausgiessen der Lösung trat sehr rasch wieder Oxydation ein, was an der Farbe zu erkennen war. Beim Erkalten schieden sich die bekannten, grün-glänzenden Nadeln des Chinhydrons aus. Dieselben wurden rasch abgesaugt, konnten aber nicht rein erhalten werden, da sie bei Luftzutritt durch Sauerstoffaufnahme rasch missfarbig und dann rein gelb wurden. Es war also Reduktion zum Hydrochinon eingetreten, was aber in diesem Fall noch schwieriger zu gewinnen war, da es in alkalischer Lösung noch viel leichter oxydierbar ist, als in saurer. Ich erhielt daher mit Leichtigkeit in der Lösung Kristalle

von Chinhydron, da dessen Löslichkeit in wässrigem kaltem Alkohol sehr gering und seine Krystallisationsfähigkeit eine sehr grosse ist. Aber bei jedem Versuch, es zu isolieren, oxydierte es sich rasch weiter zum Chinon. Es konnte auf diese Weise fast alles angewandte Chinon wieder zurückerhalten werden. Es war nur nötig, die beim Erkalten sich abscheidenden Kristalle abzusaugen und an der Luft liegen zu lassen.

Das Phenanthrenchinhydron, dem wahrscheinlich folgende Formel zukommt



bildet mit Alkalien Salze. Da es aber nicht gelungen war, solche zu erhalten, obgleich ich in alkalischer Lösung arbeitete, musste ich annehmen, dass bei der vorhandenen Konzentration des Alkalis die Salze hydrolytisch gespalten würden. Ich reduzierte daher eine Lösung von 5 g Phenanthrenchinon, 20 g Natriumhydroxyd in 300 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser. Aber selbst bei diesem Alkaligehalt schied sich noch freies Chinhydron aus. Erst als ich bedeutend mehr Alkali anwandte, nämlich auf 5 g Chinon in 300 Alkohol und 100 Wasser 80 g Natriumhydroxyd, erhielt ich schon bald nach Beginn der Elektrolyse einen grünen flockigen Niederschlag, der sich als Natriumsalz des Chinhydrons erwies. Beim Verbrennen auf dem Platinblech hinterliess er Soda. Der Niederschlag war löslich in alkalihaltigem Alkohol. Aus der heissen Lösung wurde durch Wasser freies Chinhydron abgespalten, das sich beim Erkalten in den bekannten Kristallen abschied.

Auch in alkalischer Lösung war jeder Versuch, die Reduktion weiter zu treiben als zum Hydrochinon, erfolglos. Ich reduzierte eine Lösung von

5 g Phenanthrenchinon,
5 g Natriumacetat in
400 ccm Alkohol (75^o 0).

Es wurde fünfmal soviel Strom eingeleitet, als zur Reduktion zum Hydrochinon nötig gewesen wäre. Wie an der Farbe des Elektrolyten zu erkennen war, trat zuerst Reduktion zum Chinhydron und weiterhin zum Hydrochinon ein. Hier muss sie stehen geblieben sein, denn beim Ausgiessen und Erkalten der Lösung erhielt ich fast alles angewandte Chinon als Chinhydron zurück. Das Quecksilber entwickelte mit Säuren grosse Mengen von Wasserstoff. Der überschüssig eingeleitete Strom hatte sich also in Gestalt von metallischem Natrium im Quecksilber aufgespeichert.

c) Reduktion des Phenanthrenchinons in ammoniakalischer Lösung.

Da die Reduktionswirkung des Natriumamalgams auf das Phenanthrenchinon keine besondere kräftige war, machte ich Versuche mit Ammoniumamalgam. Der Apparat wurde zu dem Zweck gut gereinigt und die Tonzelle sorgfältig ausgelaugt, um sämtliche Natriumsalze zu entfernen. Das entladene Ammonium-Ion legiert sich, wie ein Metall, mit dem Quecksilber zu einer grauen, stark sich aufblähenden, schaumartigen Masse. Als Leitsatz wurde ausschliesslich Ammoniumacetat verwandt, das durch Einwirkung der berechneten Mengen von Ammoniumcarbonat und Eisessig aufeinander erhalten wurde. Als Kathodenflüssigkeit diente folgende Lösung:

10 g Chinon,
 40 g Ammoniumacetat in
 600 ccm Alkohol (96 " „)
 200 ccm Wasser.

Als Anodenflüssigkeit diente Ammoniumacetatlösung. Den Verlauf der Reduktion, die in der Siedchitze ausgeführt wurde, zeigt folgende Tabelle:

Zeit	A.	Σ-ASt.	Bemerk.
4	2,5		Die Flüssigkeit färbt sich dunkler. Nach einer Viertelstunde beginnt Abscheidung eines braungelben Niederschlags, die immer mehr zunimmt.
4 ³⁰	3	1,33	
5	3,2	2,98	
6	3,4	6,28	
7	3,4	9,68	

Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt, erst mit Eisessig, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 8,2 g = 82 " „ des angewandten Chinons.

Eine qualitative Untersuchung der Substanz ergab, dass sie stickstoffhaltig war. Der Schmelzpunkt lag über 300°. Auf dem Platinblech erhitzt, schmolz sie zu einer roten Flüssigkeit, die beim Erkalten in schön grün glänzenden Kriställchen anschoss. Der Niederschlag hatte also, obgleich er vollständig amorph war, grosses Kristallisationsvermögen. Ich suchte daher vor allem nach einem brauchbaren Lösungsmittel. In den gewöhnlichen Solventien war die Substanz unlöslich. Geringe Löslichkeit zeigte sie in konzentrierter Schwefelsäure, in siedendem Naphtalin, Anilin, Nitrobenzol und Chinolin. In Schwefelsäure löste sie sich mit tiefdunkelblauer Farbe, und wenn das Lösungsmittel nach einigem Stehen an der Luft Wasser angezogen hatte, schieden sich mikroskopische, blaue Nadelchen ab. Schwefelsäure wurde jedoch nicht verwandt,

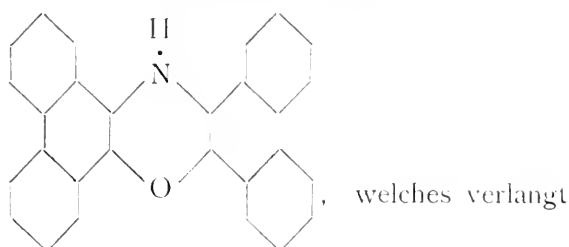
da die in dem Rohprodukt enthaltenen schwer löslichen Verunreinigungen sich wahrscheinlich genau ebenso verhalten haben würden. Am besten zum Umkristallisieren eignete sich Chinolin. Die Substanz löste sich hierin mit tief braunroter Farbe und beim Erkalten schieden sich schön grünlänzende, in der Durchsicht braunrote Kristallflitter ab. Andere Portionen kristallisierten mit schön stahlblauem Oberflächenschimmer. Ich nahm anfangs hierauf keine besondere Rücksicht, da ich glaubte, dass diese Farbe durch geringfügige Zufälligkeiten bedingt sei, zumal da die verschiedenen Portionen sehr einheitlich aussahen und auch gleiche Kristallform hatten.

Verschiedene Verbrennungen der blauen Modifikation wurden mit Kupferoxyd ausgeführt, ergaben aber so stark differierende Resultate, dass aus ihnen absolut keine Schlüsse gezogen werden konnten. Die Substanz war so schwer verbrennbar, dass sie, obgleich sie innig mit Kupferoxyd gemischt war, während der Verbrennung in kältere Teile der Röhre sublimierte und sich dort in gelbbraunen Kristallflittern ansetzte. Bessere Ergebnisse lieferten die Verbrennungen mit Bleichromat. Als Mittel von vier Analysen wurde gefunden 88,2% Kohlenstoff und 4,6% Wasserstoff.

Angew. Subst.:	Gefunden:			
	CO ₂	in % C	H ₂ O	in % H
0,1675 g	0,5431 g	88,4	0,0659 g	4,4
0,1372 g	0,4451 g	88,5	0,06131 g	5,0
0,2013 g	0,6511 g	88,2	0,08459 g	4,7
0,1908 g	0,6135 g	87,7	0,07280 g	4,4
		Im Mittel: 88,2 %		4,6 % H.

Die Stickstoffbestimmung ergab 4,2%. Angew. Subst. 0,1876. Gef. 0,078705 g N. Für Sauerstoff blieben also noch 2,7%. Diese Zahlen stimmen einigermassen auf

das von Bamberger und Grob¹⁾ zuerst näher untersuchte Phenanthroxazin von der Formel



theoretisch:	gefunden:
C = 88,0 ^{0/0}	88,2 ^{0/0}
H = 4,2 ^{0/0}	4,6 ^{0/0}
N = 3,6 ^{0/0}	4,2 ^{0/0}

Auf die schlecht stimmenden Zahlen, namentlich die des Stickstoffs, will ich später näher eingehen.

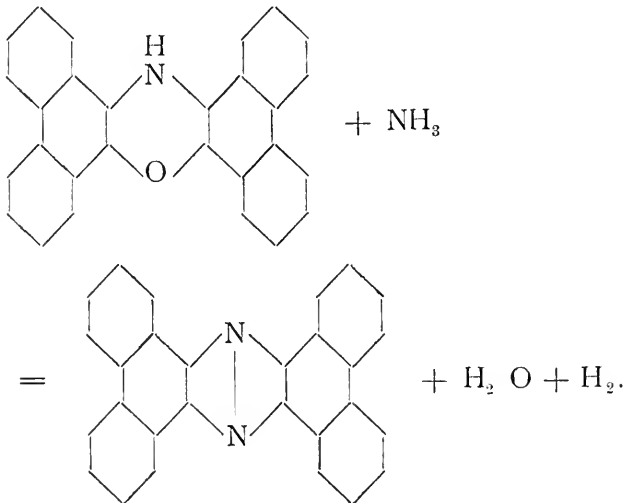
Bamberger und Grob machen für das Phenanthroxazin folgende Angaben: „Es bildet feine, intensiv bronzeglänzende Nadelchen von metallisch grünem Schimmer. Smp. 350⁰—355⁰. Sublimiert, höher erhitzt, nur zum kleinen Teil unzersetzt in rotbraunen Kristallschüppchen. Die grünen Kristalle bilden zerrieben ein rotbraunes Pulver. Kaum löslich in den üblichen Lösungsmitteln, am reichlichsten, aber immer noch schwer in Anilin, Nitrobenzol und Pyridin, viel weniger in Xylol, Cumol und Benzoësäureäthylester; alle diese Medien scheiden beim Erkalten nur geringe Mengen von Substanz aus.

Phenanthroxazin verhält sich gegen Alkalien und Säuren indifferent; konzentrierte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe. Kochendes Essigsäureanhydrid ist selbst nach Verlauf von einigen Stunden ohne Einwirkung; fügt man aber Chlorzink zu, so färbt sich die Suspension violett,

¹⁾ Ber. 34, 533. [1901] Vergl. ferner: Anschütz u. Schulz B. 10, 32. [1877]. Sommaruga, B. 12, 982. [1879]. Zincke, B. 12, 1643. [1879].

und nach wenigen Minuten scheidet sich beim Eingiessen in Wasser ein braunes Pulver ab, das durch fraktionierten Zusatz von Pethroläther zur benzolischen Lösung gereinigt wird. Smp. unscharf 330°.“

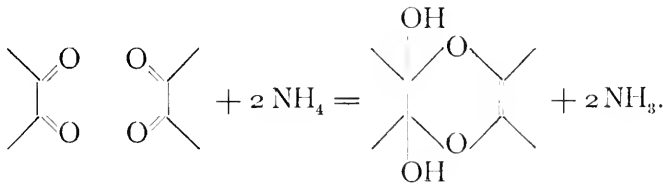
Der Schmelzpunkt des Rohphenanthroxazins, das ich erhalten hatte, war unscharf und lag zwischen 335°—350°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Chinolin war er auf 355° gestiegen. Auch die übrigen Daten stimmten gut mit denen der beiden genannten Autoren überein. Ein Acetylierungsversuch wurde ebenfalls gemacht. Essigsäureanhydrid blieb ohne Einwirkung, und erst bei Zusatz von Chlorzink trat die angegebene Violettfärbung ein. Auf eine Reindarstellung des Acetylderivates wurde verzichtet. Dagegen wurde nach der Vorschrift von Bamberger und Grob Phenanthroxazin in Phenanthrazin übergeführt, In eine gesättigte Lösung von Phenanthroxazin wurde bei 130°—140° trockenes Ammoniakgas längere Zeit eingeleitet, bis die Lösung fast die hellgelbe Farbe des Nitrobenzols zeigte, und in dem Ableitungsrohr sich kein Wasser mehr verdichtete. Es trat dabei folgende Reaktion ein:



Der dabei entstehende Wasserstoff wurde selbstverständlich durch das Nitrobenzol zu Wasser oxydiert. Beim Erkalten schieden sich orangegelbe Nadeln ab, die nach einmaligem Umkristallisieren aus siedendem Cumol sich als analysenreines Phenanthrazin¹⁾, oder richtiger Diphenanthrazin genannt, erwiesen. Der Schmelzpunkt stimmte und lag bei 440°—441°. Die Cumollösung zeigte blauviolette Fluorescenz. Die aus ihr erhaltenen Kristalle waren schwach grünstichig strohgelbe, glitzernde, flache Nadeln. Beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure färbten sie sich zuerst orangerot, dann gingen sie mit blauer Farbe in Lösung.

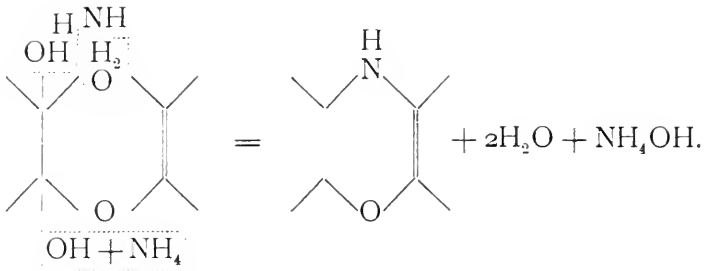
Die Vorgänge bei der Reduktion des Phenanthrenchinons in ammoniakalischer Lösung

sind wahrscheinlich folgende. Das Phenanthrenchinon wird zuerst durch das entladene Ammoniumion reduziert zum Chinhydron nach folgender Gleichung: (Der Übersichtlichkeit halber seien nur die Gruppen, die in Reaktion treten, angeführt).



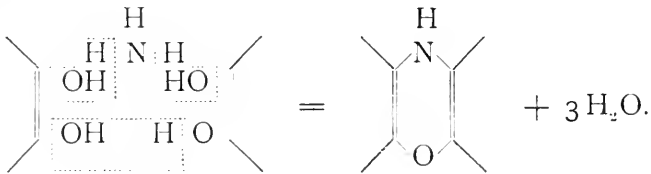
Auf das Chinhydron wirken zwei weitere Moleküle Ammonium ein und zwar das eine nur reduzierend, das andere aber ausserdem noch substituierend:

¹⁾ Vergl. hierüber: Graebe, B. 7. 785. [1874]. Zincke, B. 12. 1643. [1879]. Anschütz u. Schulz, Ann. 196. 54. Sommaruga, Wiener Monatshefte I, 159. Japp, Journ. Chem. Soc. 1886. 1. 843. Leuckart, J. f. p. Ch. 41, 335. [1890].



Die Annahme der intermediären Bildung des Chinhydrons ist wohl berechtigt; denn bald nach Beginn der Elektrolyse, noch ehe sich ein Niederschlag gebildet hatte, nahm der Elektrolyt eine Färbung an, die mit grosser Wahrscheinlichkeit auf Anwesenheit dieses Körpers schliessen liess.

Eine andere Möglichkeit wäre die, dass zuerst Reduktion des Phenanthrenchinons bis zum Hydrochinon eingetreten wäre, und dass dann Ammoniak sekundär auf dieses eingewirkt hätte:



Nicht einzusehen bei dieser Annahme ist freilich die Wasserabspaltung aus den beiden anderen Hydroxylgruppen. Ist aber diese Hypothese trotzdem die richtige, so musste erstens durch Einwirkung von Ammoniak auf den bereits bis zum Hydrochinon reduzierten Elektrolyten, das Oxazin entstehen, zweitens musste die Bildung dieses Körpers ausgeschlossen sein, wenn man in essigsaurer Lösung arbeitete, da in diesem Fall kein freies Ammoniak entstehen konnte. Die Versuche haben jedoch das Gegenteil bewiesen.

Es wurde also zuerst eine Reduktion unter folgenden Bedingungen ausgeführt:

6 g Phenanthrenchinon,
10 g Natriumacetat in
250 ccm Alkohol (96^o/₁₀₀) und
150 ccm Wasser

wurden, unter Verwendung von gesättigter Sodalösung als Anodenflüssigkeit, zum Hydrochinon reduziert. Es wurde dann Ammoniakgas eingeleitet, wobei sich die Lösung, da das Ammoniak nicht vollständig frei von Luft war, durch Oxydation wieder rot färbte. Das Ammoniak liess ich eine Stunde lang einwirken, während nur noch ein schwacher Strom die Zelle passierte. Dann wurde unterbrochen. Die Flüssigkeit hatte sich während der letzten Stunde wieder vollständig aufgehellt, wurde aber beim Ausgiessen durch Oxydation an der Luft sofort wieder rot. Eine Bildung des braungelben Niederschlags hatte nur in ganz geringem Masse stattgefunden. Ich erhielt 0,25 g = 4,1^o/₁₀₀ des angewandten Chinons. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich die leicht zu erkennenden Kristalle des Chinhydrons aus. Das Ammoniak hatte also garnicht auf das Hydrochinon eingewirkt und die geringe Menge Niederschlag war dadurch entstanden, dass das Ammonium an der Reduktion des durch den Luftsauerstoff oxydierten Hydrochinons teilnahm.

Ein zweiter Versuch wurde mit Ammoniumacetat als Leitsalz in Gegenwart von freier Essigsäure ausgeführt:

6 g Phenanthrenchinon,
20 g Ammoniumcarbonat in
250 ccm Alkohol (96^o/₁₀₀),
50 ccm Eisessig und
150 ccm Wasser.

Als Anodenflüssigkeit diente Ammoniumacetat. Die Essigsäuremenge war im Kathodenraum so berechnet, dass ein Überschuss von 30 ccm vorhanden war. Es konnte also kein freies Ammoniak auftreten. Trotzdem trat bald nach

Beginn der Elektrolyse Abscheidung des braungelben Niederschlags ein. Die Ausbeute betrug 5,55 g = 92,5% des angewandten Chinons. Sie war also noch besser als wenn in ammoniakalischer Lösung gearbeitet worden wäre.

Diese beiden Versuche beweisen also, dass die Bildung des Oxazins nicht auf einer Sekundärreaktion des Ammoniaks beruht, sondern dass dieselbe durch das in Reaktion tretende, entladene Ammoniumion bedingt wird. Es ist also die erste der beiden angegebenen möglichen Bildungsweisen die wahrscheinlichere.

Über das Verhalten des Phenanthroxazins beim Umkristallisieren.

Wie bereits erwähnt, kristallisiert das Phenanthroxazin mit verschiedenen Oberflächenfarben. Bei einem Versuch, kleine Quantitäten im Reagenscylinder umzukristallisieren, erhielt ich immer schöne, rein grünlänzende Kristallflitter. Als ich jedoch versuchte, dasselbe in grösserem Masse auszuführen, zeigten die erhaltenen Produkte mehr oder weniger den rein grünen Schimmer, und oft erhielt ich sogar stahlblau glänzende Kristalle. Es stellte sich nun heraus, dass die Farbe nicht etwa durch das Lösungsmittel bedingt war, — verschiedene Lösungsmittel zeigten dieselben Erscheinungen, — sondern sie war allein abhängig von der Dauer der Erhitzung der Lösung. Kleine Portionen, die nur kurze Zeit erhitzt wurden, schieden rein grüne Kristalle ab. Grössere Quantitäten mussten natürlich, um vollständig gelöst zu werden, längere Zeit mit dem hochsiedenden Lösungsmittel, und solche kamen nur in Betracht, gekocht werden. Es schieden sich dann meistens die stahlblauen Kristalle ab. War aber übertrieben lang erhitzt worden, so kristallisierte beim Erkalten überhaupt nichts mehr aus.

Ich stellte mir nun die Aufgabe, festzustellen, was aus dem Oxazin geworden war. Zu dem Zweck wurden 4 g Rohphenanthroxazin solange mit 300 ccm Nitrobenzol gekocht, bis beim Erkalten keine Kristallauscheidung mehr stattfand. Sämtliches Nitrobenzol wurde darauf mit Wasserdämpfen abgeblasen. Es blieb ein harziger Rückstand, der teilweise in Eisessig löslich war. Der unlösliche Rest wurde aus Cumol umkristallisiert, und erwies sich als Azin vom Schmelzpunkt 440° . Ausbeute 0,45 g.

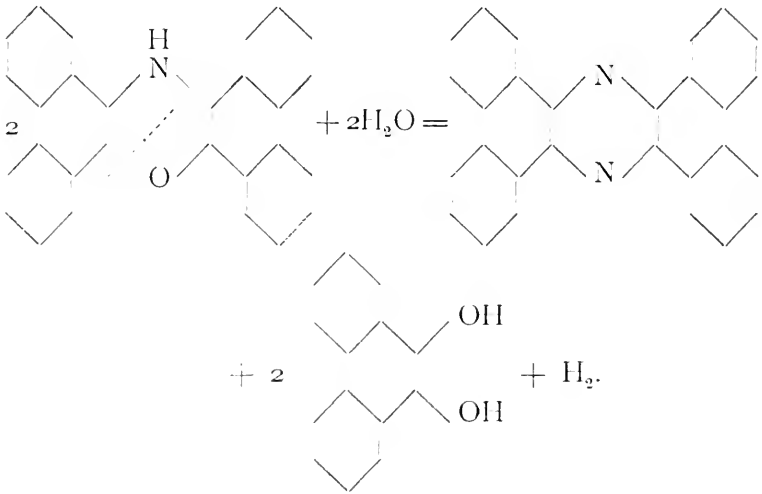
Die Bildung von Azin aus Oxazin durch längeres Erwärmen der Lösung in Schwefelsäure hatten bereits Anschütz und Schulz¹⁾ beobachtet. Sie erhielten einen Körper, dessen Eigenschaften genau auf die des Azins passten.

Die in Eisessig löslichen Anteile wurden mit Wasser ausgefällt und abgesaugt. Aus diesem Niederschlag konnte durch Ausziehen mit Bisulfit etwa 0,4 g Phenanthrenchinon gewonnen werden. Der Rückstand wog noch 3 g und wurde mit Alkohol behandelt. Es blieb ein graues Pulver zurück, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte und deshalb auch nicht weiter untersucht wurde. Der in Alkohol lösliche Anteil schied sich bei Zusatz von Wasser anfangs ölig ab, aber nach einiger Zeit bildeten sich auf dem Harz feine Kriställchen, die mit einer Federfahne oder durch kräftiges Schütteln losgelöst und dann abgesaugt wurden. Die Mutterlauge wurde wieder zu dem noch vorhandenen Harz gegeben und dann erhitzt. Nach einigen Tagen hatten sich wieder Kriställchen gebildet. Derselbe Prozess wurde noch verschiedene Male wiederholt, bis fast alles Harz kristallisiert war. Dieses kristallinische Pulver wurde dann noch mehrmals aus Benzol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 215° . Der Körper war stickstoffhaltig, konnte aber aus Mangel an Substanz

¹⁾ Ber. 10. 23. [1877].

nicht näher untersucht werden. Er bildete kleine schwach gelbliche Kristallkörnchen.

Die Zersetzung des Oxazins geht vielleicht teilweise in der Richtung, dass sich zwei Kerne in folgender Weise unter Wasseraufnahme spalten.

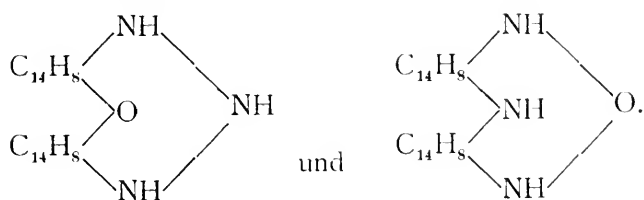


Zwei Reste lagern sich zusammen und bilden hydriertes Azin, das aber mit Leichtigkeit Wasserstoff abspaltet. Die beiden anderen Reste bilden mit Wasser, dessen spurenweise Anwesenheit nur schwer auszuschliessen ist, Phenanthrenhydrochinon, das aber bei der Aufarbeitung als Chinon gewonnen wird.

Ferner ist sehr wahrscheinlich, dass das Oxazin mit dem Azin isomorph ist, und dass die Oberflächenfarbe des Oxazins durch den Gehalt an Azin bedingt wird. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die blaue Modifikation, die aus einer Lösung auskristallisiert war, die schon viel Azin enthalten musste, keinen so scharfen Schmelzpunkt zeigte, wie die grünen Kristalle. Ausserdem lag der Stickstoffgehalt der blauen Kristalle zwischen dem des Azins und Oxazins. Das Azin mit richtigem Schmelz-

punkt, das durch Zersetzung von Oxazin gewonnen war, war in der Aufsicht schwach grün gefärbt, in der Durchsicht dagegen farblos. Diese Oberflächenfarbe, die nur durch Spuren von Oxazin herrühren konnte, verschwand trotz fünfmaligem Umkristallisieren nicht. Eine weitere Stütze für die Isomorphie der beiden Körper. Erst nachdem die Substanz über ihren Schmelzpunkt erhitzt und nochmals umkristallisiert worden war, zeigte sie die Farbe des Azins, da bei der hohen Temperatur das Oxazin zersetzt wurde.

Ein anderes Zersetzungsprodukt erhielt ich bei einem Versuch, Rohphenanthroxazin aus Cumol umzukristallisieren. Es schieden sich beim Erkalten lange braun gefärbte Nadeln ab. Dieselben wurden mehrmals aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Es wurden so lange feine Nadeln erhalten, die nur noch schwach gelblich waren. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 278°. Sie lösten sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe. Sie waren also identisch mit dem zuerst von Sommaruga¹⁾, dann von Bamberger und Grob²⁾ hergestellten Körper, dem Sommaruga den Namen Diphenanthrenoxytriimid gab, und für den er folgende Konstitutionsformeln aufstellte:



Jeder Versuch, diesen Körper nochmals zu erhalten, misslang leider. Als Verunreinigung konnte er nicht in dem Rohprodukt enthalten sein, da er sonst unzweifelhaft, wegen

¹⁾ Wiener Monatshefte 1. 159. [1880].

²⁾ Ber. 34, 533—539. [1901].

seiner Löslichkeit in Alkohol, auch in dem ursprünglichen Elektrolyten, aus dem das Oxazin ausgefallen war, hätte nachgewiesen werden können, was jedoch nicht gelang.

d) Reduktion des Phenanthrenchinons mit Anilinacetat als Leitsalz.

Da die Reduktion des Phenanthrenchinons mit Ammoniumacetat als Leitsalz diese interessanten Resultate ergeben hatte, lag es nahe, auch Versuche mit substituierten Ammoniumverbindungen anzustellen. Ich wählte zu diesem Zweck das am leichtest zugängliche, das Anilinacetat. Es wurde erhalten durch Zusammengiessen der berechneten Mengen Anilin und Eisessig. Das $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ -Ion bildet jedoch nach seiner Entladung mit dem Quecksilber kein Amalgam, sondern spaltet sich in Anilin und Wasserstoff. Aber trotzdem wurden auch hierbei substituierte Reduktionsprodukte erhalten.

Als Kathodenflüssigkeit diente eine Lösung von

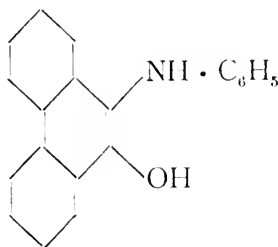
- 10 g Phenanthrenchinon,
- 50 ccm Anilinacetat in
- 300 ccm Alkohol (96%)
- 200 ccm Wasser.

Anodenflüssigkeit war Anilinacetatlösung. Die Anode überzog sich während des Versuchs mit einer dicken Schicht Anilinschwarz, was aber für den Verlauf der Reduktion keine nachteiligen Folgen hatte. Derselbe ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Zeit	A.	Σ -A.-St.‡	
11	0,5		Die Lösung färbt sich dunkler.
12	0,9	0,7	Niederschlag scheidet sich ab.
4	0,9	4,3	

Nachdem 4,3 A-St. eingeleitet waren, wurde der Versuch unterbrochen. Es hatte sich ein grauer kristallinischer Niederschlag ausgeschieden, der abgesaugt, in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt wurde. Die Ausbeute betrug $4,5 = 45\%$ des angewandten Chinons. Der Schmelzpunkt lag bei 174° . Durch Wiederauflösen in Alkohol und durch fraktioniertes Füllen mit Wasser konnte die Substanz rein erhalten werden. Bei einem Versuch, dieselbe auf dem Wasserbad zu trocknen, trat teilweise Zersetzung ein, wobei Anilin durch seinen Geruch, Phenanthrenchinon in dem Bisulfitauszug dagegen in grösserer Menge nachzuweisen war.

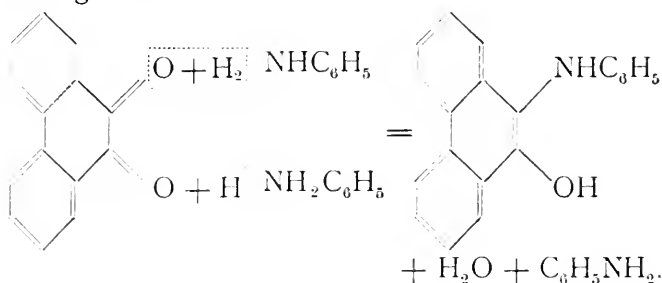
Die gereinigte Substanz war nach dem Auswaschen mit Alkohol fast rein weiss, färbte sich aber, infolge von Oxydation an der Luft, bald dunkler, weshalb sie in einen Vakuumexsiccator gebracht wurde. Nach nochmaliger Reinigung war der Körper rein weiss und analysenrein. Er färbte sich jedoch nach einiger Zeit an der Luft wieder dunkler. Es scheint dies also eine dieser Verbindung eigentümliche Eigenschaft zu sein. Eine qualitative Untersuchung ergab Stickstoffgehalt. Die Elementaranalyse lieferte Resultate, die annähernd auf folgende Verbindung stimmen könnten:



	Theor.	Gef.
C	= $84,2\%$	$83,8\%$
H	= $5,3\%$	$5,25\%$
N	= $4,9\%$	$5,39\%$

Angew. Subst.:	Gefunden:			
	CO ₂	in % CO ₂	H ₂ O	in % H
0,1730 g	0,5210 g	83,8 %	0,0858 g	5,55 %
0,1768 g	0,5434 g	83,8 %	0,0782 g	4,95 %
	Im Mittel:	83,8 %		5,25 %
	N	in % N		
0,1951 g	1,01044 g	5,351 %		
0,2097 g	0,01140 g	5,438 %		
	Im Mittel:	5,39 %		

Die Bildung dieses Körpers wäre leicht nach folgender Gleichung einzusehen:



Auch die leichte Oxydierbarkeit muss man diesem Körper als Amidophenolabkömmling zugestehen. Es soll jedoch nicht mit Bestimmtheit behauptet werden, dass dem vorliegenden Körper tatsächlich die angegebene Struktur zukommt.

Zusammenfassung.

Von den Apparaten, die bei der Reduktion mit Amalgamen von mir zur Verwendung kamen, erwiesen sich als brauchbar der zweite offene (S. 8) und der dritte geschlossene (S. 8—9) mit Rückflusskühlung. Der zweite erfüllte seinen Zweck vollständig solange mit nicht flüchtigen Stoffen gearbeitet wurde, während der dritte den weitgehendsten Anforderungen genügte.

Es wurden mit denselben ausgeführt: 1. Hydrierungen und 2. Reduktionen verschiedener Ketone.

I. Hydrierung

von Chinolin in alkalischer und saurer Lösung. Die erhaltenen Produkte waren nicht das gewünschte Tetrahydrochinolin, sondern Condensationsprodukte.

II. Reduktionen von Carbonylverbindungen.

1. *Fette Ketone.*

Aceton. Mit verhältnismässig guter Ausbeute (33%₀) wurde gewonnen Isopropylalkohol vom Sp. 81° und als Nebenprodukt (2,5%₀) Pinakonhydrat vom Smp. 46,5°.

Methyl-äthylketon. 33%₀ Ausbeute an sec-Butylalkohol vom Sp. 99°.

2. *Fett-aromatische Ketone.*

Acetophenon. Aus noch unbekanntem Gründen trat einmal der Acetophenonalkohol vom Smp. 9,5° und Sp. 197°—199°, das andere Mal das Acetophenonpinakon vom Smp. 120° als Hauptprodukt auf.

3. *Aromatische Ketone.*

Benzophenon wurde reduziert zu Benzhydrol vom Smp. 67°—68°.

4. *Diketone.*

1. mit offener Kette.

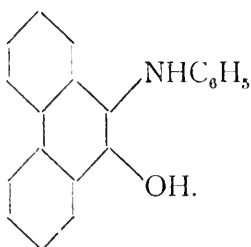
Benzil. 60%₀ Ausbeute an Benzöinpinakon vom Smp. 235°. Als Nebenprodukt entstanden nur ganz geringe Mengen von normalem Hydrobenzöin.

2. cyclische.

Phenanthrenchinon.

a) in saurer Lösung. Die Reduktion blieb beim Hydrochinon stehen.

- b) in alkalischer Lösung. Die Reduktion ging ebenfalls nicht weiter als wie bis zum Hydrochinon, das beim Aufarbeiten wegen Oxydation an der Luft als Chinhydron gewonnen wurde und bei hohem Alkaligehalt des Elektrolyten als Alkalisalz dieser Verbindung.
- c) in ammoniakalischer Lösung. Neben der Reduktion trat Substitution ein. Das erhaltene Produkt war Phenanthroxazin vom Smp. 355°.
- d) mit Anilinacetat als Leitsalz. Reduktion und Substitution zu einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{15}NO$ und dem Smp. 174°. Es kommt derselben wahrscheinlich folgende Konstitutionsformel zu



Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Elbs im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Giessen ausgeführt.

Auch an dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die lebenswürdige Unterstützung, die er mir stets zu Teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Emil Orbig, evangelischer Konfession, wurde am 1. August 1881 zu Giessen als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Orbig geboren. Ich besuchte das Realgymnasium meiner Vaterstadt, aus dem ich Ostern 1896 mit dem Berechtigungszeugnis für den einjährig-freiwilligen Militärdienst austrat, um als Volontär in der mechanischen Werkstätte von W. Spoerhase, vorm. C. Staudinger & Co., in Giessen eine zweijährige Lehrzeit durchzumachen. Nach halbjähriger Vorbereitung trat ich dann wieder in die Unterprima der obengenannten Anstalt ein, die ich zu Ostern 1900 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Ich widmete mich darauf auf der Universität Giessen dem Studium der Chemie. Am 22. Mai 1903 bestand ich das Verbandsexamen, und seit dieser Zeit beschäftigte ich mich mit vorliegender Arbeit.



QD Orbig, Heinrich Emil
281 Verwendung elektrolytischer
R4 Amalgame zur Reduktion orga-
07 nischer Stoffe

Physical &
Applied Sci

PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

