

466. Julius Tafel und Hans Hahl: Vollständige Reduktion des Benzylacetessigesters.

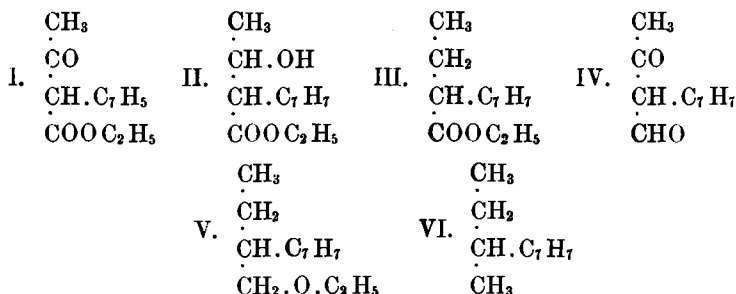
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Juli 1907.)

Vor einigen Jahren haben Tafel und Friederichs¹⁾ mitgeteilt, daß man in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung den Acetessigester elektrolytisch reduzieren kann und daß dabei pro Molekül nahezu sechs Atome Wasserstoff verbraucht werden, daß also die Reduktion nicht nur auf die Ketongruppe, sondern auch auf die Carboxylgruppe sich erstreckt. Wir haben uns nun bemüht, die Hauptprodukte der elektrolytischen Reduktion von β -Ketonsäureestern zu isolieren, haben aber zunächst statt des Acetessigesters den Benzylacetessigester (I) verwendet, weil zu erwarten stand, daß bei ihm die Trennung der Reduktionsprodukte geringere Schwierigkeiten bieten werde, als bei jenem.

Die Liste der von vornherein möglichen Reduktionsprodukte des Benzylacetessigesters ist sehr groß. Selbst wenn wir von dem mit Sicherheit zu erwartenden Zusammentreten zweier Moleküle (z. B. unter Pinakonbildung) und von acetalartigen Körpern absehen, zählen wir noch 14 verschiedene Möglichkeiten.

Von diesen haben wir in dem Reaktionsprodukt nachgewiesen: β -Benzyl- γ -Oxybuttersäureester (II), β -Benzyl-Normalbuttersäureester (III), β -Benzyl- α , γ -Diketonormalbutan (Benzylacetessigaldehyd) (IV) und Benzylbutyl-äthyl-äther (V), von denen die beiden letzteren bisher noch nicht bekannt waren. Das auffallendste und unerwartete Resultat der Untersuchung ist jedoch die Beobachtung, daß ein beträchtlicher Teil des Ketonsäureesters vollständig zum Kohlenwasserstoff, dem bisher ebenfalls unbekannten β -Benzylbutan (VI) reduziert wird.



¹⁾ Diese Berichte **37**, 3187 [1904].

Die Tabelle zeigt, daß alle für den Wasserstoff im Molekül vorhandenen Angriffspunkte tatsächlich von ihm angegriffen werden, und da wir einen nicht unbeträchtlichen Teil des Reduktionsprodukts nicht entwirrt haben, zweifeln wir nicht daran, daß sämtliche 14 mögliche monomolekulare Produkte sich in dem rohen Reduktionsprodukt befinden, wenn auch vielleicht z. T. in sehr geringer Menge.

Es sei besonders hervorgehoben, daß wir bisher bei den ersten ziemlich willkürlich gewählten Versuchsbedingungen der Elektrolyse stehen geblieben sind. Durch Variation derselben wird sich wohl kaum am allgemeinen Resultat etwas ändern, dagegen werden sich die Mengenverhältnisse der Produkte in weiten Grenzen nach Belieben gestalten lassen. Übrigens war auch bei unseren bisherigen Versuchen die Ausbeute an Benzylacetessigaldehyd recht verschieden, während die Ausbeute an Kohlenwasserstoff sehr konstant blieb. Hr. cand. chem. Jürgens ist erfolgreich damit beschäftigt, solche Variationen zugunsten der Ausbeute an Kohlenwasserstoff auszuführen und die Reaktion auf andere substituierte Acetessigester und auf Malonsäureester auszudehnen.

Bezüglich des Weges, welchen die Reduktion des Benzylacetessigesters nimmt, ist von Interesse, daß nach einem besonderen Versuch fertiger Benzyl-oxybuttersäureester (II) unter Bedingungen, welche nach den Resultaten von Jürgens für die Bildung von Kohlenwasserstoff am günstigsten sind, keine Spur des letzteren liefert. Die hieraus zu ziehenden Schlüsse sind in der folgenden Abhandlung diskutiert.

Experimentelles.

Reduktionsverfahren.

Wir haben die Reduktion ausschließlich an präparierten Bleikathoden¹⁾, und zwar mit einer Lösung ausgeführt, welche in 100 ccm 7.5 g im Vakuum frisch destillierten Benzylacetessigesters, 22.5 g 30-prozentige Schwefelsäure und im übrigen 96-prozentigen Alkohol enthielt.

Ein Versuch mit 20 ccm dieser Flüssigkeit im geschlossenen Apparat¹⁾ mit 2.4 Ampere und ca. 20 qcm Kathodenfläche bei ca. 25° ergab einen maximalen Nutzeffekt von 47 % und bei 2¹/₂-stündiger Dauer einen Gesamtwasserstoffverbrauch von 240 ccm pro g Substanz, während die Wirkung von 4 Atomen Wasserstoff pro Molekül des Esters 212 ccm verlangen würde.

Versuche in größerem Maßstab wurden unter analogen Bedingungen im offenen Apparat¹⁾ mit 35 g Ester angestellt.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 2209 [1900]. In der damaligen Überschrift ist zu setzen: Friederichs statt Friedrichs.

Allgemeine Verarbeitung des Reduktionsproduktes.

Das Produkt war eine farblose oder schwach gelbe Flüssigkeit, auf der eine geringe Menge eines gelben Öls schwamm. Das Ganze wurde in das doppelte Volumen Eiswasser gegossen, wobei sich reichlich Öl abschied, und mit Äther ausgeschüttelt.

Die ätherischen Auszüge von 3 Reduktionsversuchen, also zusammen aus 105 g Benzylacetessigester, wurden vereinigt und mit Sodalösung durchgeschüttelt, welcher die durch Verseifung während der Reduktion gebildeten Säuren aufnehmen sollte. Es gingen aber nur minimale Mengen in Lösung. Nach Trocknen über Natriumsulfat hinterließ die ätherische Lösung 75 g eines gelblichen Öls, welches, wieder mit Äther verdünnt, zunächst zur Entfernung von Ketonen und Aldehyden mit Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt wurde. Vom entstehenden Niederschlag wurde abgesaugt (s. unten). Das Unveränderte wurde wieder von Wasser und Äther befreit und nun unter 35 mm Druck im Ölbad bis 110° Siedetemperatur erhitzt, wobei ein großer Teil des Kohlenwasserstoffs (10.5 g) abdestillierte. (Fraktion A). Da bei höherem Erhitzen im Rückstand Zersetzung eintrat, wurde die weitere fraktionierte Destillation in einem durch Abkühlen von Holzkohlenpulver mit flüssiger Luft erzeugten Vakuum¹⁾ vorgenommen und zwar wurden 3 Fraktionen aufgefangen: B bis 80° (5.5 g), C von 80—125° (33 g) und D 125—185° (11 g), von denen die erste zum Teil noch aus Kohlenwasserstoff bestand. Im Destillationskolben blieb nur eine geringe Menge eines dunkelbraun gefärbten, zähflüssigen Rückstands, welcher nicht weiter untersucht wurde. Die beiden höheren Fraktionen wurden zur Scheidung der verseifbaren von den unverseifbaren Bestandteilen mit einer Lösung der gleichen Menge Kaliumhydroxyds in 4 Teilen 50-prozentigen Alkohols 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann wurde mit Wasser verdünnt und das sich ausscheidende nicht verseifte Öl mit Äther aufgenommen. Die alkalische Lösung enthielt die bei der Verseifung gebildeten Säuren. Die nicht verseifbaren Anteile bestehen, ihrem Verhalten gegen metallisches Natrium nach zu schließen, zum Teil aus Alkoholen, enthalten aber auch gegen Natrium beständige Äther. Aus der Fraktion C konnten wir den Benzylbutyl-Äthyl-Äther isolieren, während uns eine Entwirrung des unverseifbaren Teils von D nicht geglückt ist.

Im Folgenden ist für jedes der analysierten Produkte die Art der Abtrennung und Reinigung unter Bezugnahme auf dieses Kapitel beschrieben.

¹⁾ Versuchsanordnung wie diese Berichte 39, 3629 [1906].

α -Benzyl- β -Oxy-buttersäure.

Der Ester der Säure geht in der Hauptsache in die Fraktion C, fand sich aber in kleineren Mengen auch in D. Die Verseifungslauge von C liefert beim Ansäuern mit Salzsäure ein Öl, das mit Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet nach dem Abdunsten des Äthers krystallinisch erstarrt (8.5 g). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol war die Säure rein (5.2 g).

0.1158 g Sbst.: 0.2869 g CO₂, 0.0791 g H₂O. — 0.1173 g Sbst.: 0.2924 g CO₂, 0.0795 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₃. Ber. C 68.03, H 7.22.
Gef. » 67.53, 67.94, » 7.50, 7.50.

Eine Äquivalentbestimmung durch Titration mit Baryt ergab 194.8 statt der berechneten Zahl 194. Der Schmelzpunkt war 128—130°, während Franz Louis Ehrlich¹⁾, welcher die gleiche Säure aus Benzylacetessigester mit Natriumamalgam dargestellt hat, 152—153° angibt. Wir haben aber an einem nach seiner Methode dargestellten Präparat ebenfalls 128—130° beobachtet. In der Schwerlöslichkeit des Silber-, Zink- und Kupfersalzes stimmt unsere Säure gleichfalls mit der Ehrlichschen überein.

 α -Benzyl-buttersäure.

Die Säure fand sich neben der eben behandelten sowohl in dem Soda-Auszug des ursprünglichen Reduktionsprodukts als in den verseifbaren Anteilen der beiden Fraktionen C und D und geht, wenn man das Gemisch der Säuren mit wenig Benzol auszieht, in dieses über. Die völlige Trennung von der Oxysäure macht Schwierigkeiten. Wir haben sie wenigstens annähernd durch Destillation (Sdp₃₆. 195—200°) erreicht und haben das ölige, auch im Eiskochsalzgemisch nicht erstarrende Destillat in das charakteristische, sehr schwer lösliche Silbersalz übergeführt.

0.2643 g Sbst.: 0.0986 g Ag. — 0.1558 g Sbst.: 0.0583 g Ag.

C₁₁H₁₂O₂Ag. Ber. Ag 37.67. Gef. Ag 37.83, 37.42.

Die Säure wurde zuerst von Baeyer und Jackson²⁾ und später von Anschütz und Berns³⁾ dargestellt und von beiden als Öl beschrieben. Erstere geben den Siedepunkt ohne Druckangabe zu 272°, letztere bei 13 mm zu 172—174° an. Die Erstgenannten heben die Schwerlöslichkeit des Silbersalzes hervor.

 β -Benzyl- α , γ -Diketobutan.

Der Ketonaldehyd ist als einzig faßbares Produkt in dem oben erwähnten, durch Schütteln des Reduktionsprodukts mit Bisulfatlösung entstehenden Niederschlag enthalten. Seine Menge schwankte bei den einzelnen Operationen sehr stark, doch haben wir sie nicht bestimmt, sondern den noch feuchten Niederschlag weiter verarbeitet. Er besteht

¹⁾ Ann. d. Chem. **187**, 26 [1877].

²⁾ Diese Berichte **13**, 118 [1880]. ³⁾ Ann. d. Chem. **261**, 306.

aus gelblichen Krystallen und liefert beim Erwärmen mit verdünnten Säuren ein Öl, welches in einem mit Holzkohle und flüssiger Luft erzeugten Vakuum zwischen 76° und 81° überging.

Die Menge des Destillates variierte zwischen 0.2 und 2.5 g pro 100 g Benzylacetessigester. Es ist ein intensiv gelbes, leicht bewegliches Öl von scharfem, ätherischen Geruch und liefert mit Fuchsin-schwefligsäure die violette Aldehydreaktion. Eine kleine, längere Zeit an der Luft gestandene Probe gab diese Reaktion nicht mehr, der Aldehyd war also wohl oxydiert worden. Mit reinem Phenylhydrazin bildet die Substanz ein Bis-Phenylhydrazon, welches man in der theoretisch berechneten Ausbeute erhält, wenn man mit 2 Mol Phenylhydrazin $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade erhitzt. Die entstandene harte, gelbe Masse wurde einmal aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0.1916 g Sbst.: 0.5433 g CO₂, 0.1323 g H₂O. — 0.1396 g Sbst.: 19.7 ccm N (21°, 753 mm). — 0.1060 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 751 mm).

C₂₂H₂₄N₄. Ber. C 77.52, H 6.74, N 15.72.

Gef. » 77.29, » 6.83, » 15.87, 15.70.

Das β -Benzyl- α,γ -diketobutan-Bisphenylhydrazon bildet eine hellgelbe, lichtbeständige Krystallmasse vom Schmp. 149°, welche sich leicht in Benzol und Äther, schwer in heißem Alkohol und Petroläther, nicht in Wasser auflöst. Aus Alkohol erscheint der Körper bei langsamer Krystallisation in Krystallkörnern, welche unter dem Mikroskop gut ausgebildete Flächen und reiche Durchwachsung zeigen.

β -Benzylbutyl-äthyl-Äther.

Der Äther findet sich in dem nicht verseifbaren Teil der Fraktion C und wird bei dem oben geschilderten Verfahren in ätherischer Lösung gewonnen. Diese hinterließ beim Verdampfen des Lösungsmittels 3.2 g eines leicht beweglichen, dunkel gefärbten Öls. Es enthielt neben dem gesuchten Äther noch andere Stoffe, vermutlich Alkohole, welche im Gegensatz zum Äther von Natrium angegriffen werden. Zur Abscheidung der letzteren wurde das Öl mit Petroläther verdünnt und mit fein verteiltem Natrium¹⁾ versetzt. Die schon in der Kälte heftige Reaktion wurde durch längeres Kochen am Rückflußkühler im Wasserstoffstrome zu Ende geführt. Dann wurde von unangegriffenem Natrium abgegossen und in die schwach trübe Flüssigkeit trockne Kohlensäure eingeleitet, wobei ein gelbbrauner Niederschlag ausfiel (s. unten). Das Filtrat von diesem hinterließ beim Verdunsten ein gelbes Öl (1.2 g), welches bei der fraktionierten Destillation 0.4 g eines farblosen, zwischen 156° und 162° siedenden Öls lieferte, das mit

¹⁾ Bereitet nach der Vorschrift von Brühl, diese Berichte **35**, 3516 [1902], Anm. 3.

Natrium nicht reagiert. Eine Wiederholung des ganzen Versuchs ergab genau das gleiche Resultat. Beide Produkte wurden analysiert.

0.1172 g Sbst.: 0.3482 g CO₂, 0.1099 g H₂O. — 0.0812 g Sbst.: 0.2420 g CO₂, 0.0747 g H₂O.

C₁₃H₂₀O. Ber. C 81.30, H 10.40.
Gef. » 80.97, 81.28, » 10.40, 10.22.

Analyse, Entstehung und Reaktionslosigkeit gegen Natrium lassen keinen Zweifel, daß in diesem Produkte der gesuchte, bisher nicht bekannte Benzylbutyl-äthyl-Äther vorlag. Er zeigt einen angenehmen ätherischen Geruch.

Der oben erwähnte, mit Kohlensäure erhaltene, gelbbraune Niederschlag zersetzte sich schon in Berührung mit Wasser unter Ölabscheidung. Aus diesem Öl (1.1 g) konnten wir aber keine einheitliche Substanz in zur Analyse genügender Menge gewinnen.

β-Benzyl-normal-butan.

Dieser Kohlenwasserstoff bildet zusammen mit einem ungesättigten Kohlenwasserstoff die niedrigst siedende der oben genannten Fraktionen. Sie wurde in 2 Fällen zur ersten Orientierung direkt analysiert.

0.1947 g Sbst.: 0.6345 g CO₂, 0.1930 g H₂O. — 0.1104 g Sbst.: 0.3665 g CO₂, 0.0950 g H₂O.

C₁₁H₁₆. Ber. C 89.20, H 10.80.
Gef. » 88.85, 90.30, » 10.98, 9.51.

Das Vorhandensein von ungesättigten Verbindungen verrät sich außer durch die Analysenzahlen durch das Verhalten gegen Permananganat und gegen konzentrierte Schwefelsäure. Ersteres wird beim Schütteln sofort reduziert, letztere färbt sich dunkelbraun. Zur Entfernung des ungesättigten Anteils wurde in der Schüttelmaschine mit Schwefelsäure behandelt, bis der Kohlenwasserstoff mit neuer Schwefelsäure sich erst nach einigem Schütteln gelb färbte, und zwar wurde für diese Reinigung die Fraktion A vereinigt mit einem Destillat, welches aus Fraktion B durch Destillation bei 35 mm Druck bis zur Siedetemperatur 130°¹⁾, gewonnen war (2.1 g), und welches gleichfalls fast nur aus Kohlenwasserstoffen bestand. Die Reinigung mit Schwefelsäure brachte ziemlich große Verluste, die Menge des Rohprodukts ging von 12.5 g auf 8.1 g zurück; diese wurden zweimal fraktioniert. 6.5 g gingen zwischen 203° und 204° (750 mm) über.

0.0993 g Sbst.: 0.3245 g CO₂, 0.0978 g H₂O. — 0.1466 g Sbst.: 0.4802 g CO₂, 0.1456 g H₂O. — 0.2017 g Sbst.: 0.6603 g CO₂, 0.1985 g H₂O.

C₁₁H₁₆. Ber. C 89.2, H 10.8.
Gef. » 89.12, 89.28, 89.24, » 10.87, 10.98, 10.90.

¹⁾ Der höher siedende Rest wurde mit Fraktion C weiter verarbeitet.

Das β -Benzylbutan ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch, welche alkalische Permanganatlösung beim Schütteln nicht entfärbt. Seine physikalischen Eigenschaften sollen erst bestimmt werden, wenn größere Mengen von scharfem Siedepunkt dargestellt sind. Brom wirkt rasch substituierend ein. Beim Kochen des entstehenden Substitutionsprodukts entweichen große Mengen Bromwasserstoff und der Rückstand nimmt Brom sofort auf. Aber es ist uns nicht gelungen, das vermutlich entstandene Dibromid kristallisiert zu erhalten, was wir zwecks Kontrolle der Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs versucht haben. Übrigens ist der letztere durch die scharf stimmenden Analysen, durch die Entstehung und den Siedepunkt als Benzylbutan einwandfrei bestimmt. Das etwa noch in Betracht kommende Normalbutylbenzol, das sich bei der Reduktion des Benzylacetessigesters unter Abspaltung der Carboxäthylgruppe bilden könnte, ist bekannt und siedet mehr als 20° tiefer als unser Kohlenwasserstoff.

467. Julius Tafel: Über Zwischenprodukte bei chemischen Reaktionen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Juli 1907.)

Vor kurzem hat A. Wohl¹⁾ in einer interessanten Arbeit über Oxyfumar- und Oxymaleinsäure Betrachtungen kinetischer Natur mitgeteilt, nach welchen »die ziemlich allgemein als selbstverständlich betrachtete Voraussetzung« fortfallen soll, »daß eine chemische Verbindung nur dann Zwischenprodukt eines Vorganges sein könne, wenn sich an ihr bei gleicher Temperatur und im gleichen Medium der Endvorgang herbeiführen lasse.«

Die Frage nach den Zwischenprodukten steht nun gerade bei elektrochemischen Vorgängen häufig im Vordergrund und die in der vorhergehenden Abhandlung geschilderten Befunde geben mir willkommenen Anlaß, mich zu dieser Frage zu äußern und die schweren Bedenken hervorzuheben, welche ich gegen die Wohlsche Entwicklung hege. Ich halte dies für um so notwendiger, als ich zugebe, daß jene Entwicklung auf den ersten Blick viel Bestechendes hat und weil ich daher annehmen muß, daß sie vielfach als bequeme Antwort

¹⁾ Diese Berichte 40, 2291 [1907].