

Bei der Reduktion nach Paal-Skita erhielten wir in geringen Mengen ein in Äther, Ligroin, Benzol schwer lösliches, weißes Nebenprodukt. Es schmilzt bei 165—166°, ist geschmacklos und zeigt in saurer Lösung keine Fluorescenz¹⁾.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

233. Erik Clemmensen: Reduktion von Ketonen und Aldehyden zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen unter Anwendung von amalgamiertem Zink und Salzsäure.

(Eingegangen am 28. Februar 1913.)

Klages und Allendorff²⁾ haben gezeigt, daß rein aromatische Ketone bei der Behandlung mit Natrium und absolutem Alkohol die entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe liefern, daß aber bei aromatisch-aliphatischen Ketonen eine analoge Reduktion nicht eintritt.

I. Fett-aromatische Ketone.

Wie bereits bekannt ist, ergeben Ketone der in der Überschrift bezeichneten Art bei der Einwirkung von reduzierenden Mitteln, wie z. B. Zink + Säuren, Natriumamalgam, Natrium + Alkohol u. dergl., entweder Pinakone oder sekundäre Alkohole bzw. ein Gemisch von Verbindungen beider Kategorien. Auch bei anhaltendem Kochen mit Zink und Salzsäure werden aus ihnen keine Kohlenwasserstoffe gewonnen. Wenn man aber, wie ich fand, das Zink zuvor durch Eintauchen in eine verdünnte Sublimat-Lösung amalgamiert, so läßt sich dessen reduzierende Kraft soweit steigern, daß beim Erhitzen mit

¹⁾ Nachschrift: Während der nachstehende Artikel im Druck war, wurde ich zufällig auf eine Arbeit von H. C. Biddle (B. 45, 526 [1912]) aufmerksam, deren rechtzeitige Kenntnis uns einige Versuche hätte ersparen können. Die Mitteilung beschäftigt sich mit der Umlagerung von Cinchonin und Chinin in ihre giftigen Isomeren: Cinchotoxin und Chinotoxin und schließt mit dem Satze: »Die Umstände, unter welchen Cinchotoxin und Chinotoxin sich darstellen lassen, ermöglichen sicher die Bildung dieser giftigen Substanzen im menschlichen Körper, während der Verwendung von Cinchonin und Chinin als Heilmittel, und sie gestatten somit eine verständliche Begründung der Fälle der sogenannten Chinin-Vergiftung«. Der oben in der Einleitung ausgedrückte erste Grundgedanke ist also bereits von H. C. Biddle ausgesprochen worden, und ich kann nur bedauern, daß ich dessen Verdienst bei der Zusammenstellung dieser Publikation nicht gebührend und rechtzeitig hervorheben konnte.

A. K.

²⁾ B. 31, 998 [1898].

fett-aromatischen Ketonen unter Zusatz von Salzsäure nunmehr mit allergrößter Leichtigkeit im Sinne der Gleichung:



Umwandlung in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe eintritt. Das neue Verfahren liefert die Aryl-paraffine mit ausgezeichneter Ausbeute und ohne daß sie durch gleichzeitig entstandene Nebenprodukte verunreinigt erscheinen. Auch in der Ausführung gestaltet es sich außerordentlich einfach.

Als »Zink« verwendet man am besten das im Handel vorkommende sehr billige, voluminöse, granulierte Metall, das man behufs Amalgamierung etwa 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur in einer 5-prozentigen wäßrigen Lösung von Quecksilberchlorid verweilen läßt. Nach Verlauf dieser Zeit gießt man die überstehende Flüssigkeit ab und gibt dann, ohne das Metall zuvor auszuwaschen oder zu trocknen, direkt das zu reduzierende Keton sowie rohe Salzsäure hinzu. Das Gemisch wird in einem Kolben am Rückflußkühler soweit erwärmt, daß sich eine flotte Wasserstoff-Entwicklung bemerkbar macht. Sehr wesentlich für den glatten Verlauf der Reaktion ist es nänlich, daß die beiden Flüssigkeitsschichten im Kolben durch das entweichende Gas gut durcheinander gemischt werden, und man gibt deshalb von Zeit zu Zeit durch den Kühler hindurch noch kleine Mengen neuer Salzsäure hinzu, um die Gasentwicklung nicht erlahmen zu lassen.

Wenn die Reduktion beendet ist, schwimmt der entstandene Kohlenwasserstoff als farblose Flüssigkeit auf der wäßrigen Schicht; von der letzteren wird er entweder mittels eines Scheidetrichters oder — was manchmal vorteilhafter ist — durch Abdestillieren getrennt, wobei man den Kühler umlegt. Der mit den Wasserdämpfen übergegangene Kohlenwasserstoff wird abgehoben und getrocknet. Die Stärke der für die Reduktion verwendeten Säure ist von einigem Einfluß auf die Ausbeute und die zur Vollendung der Reduktion erforderliche Zeit; von wesentlichem Vorteil ist es ferner, einen reichen Überschuß an Zink zu nehmen.

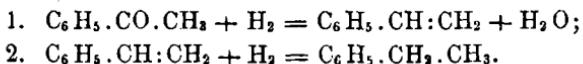
Reduktion des Methyl-phenyl-ketons zu Äthyl-benzol.

400 g granuliertes Zink wurden mit 800 ccm einer 5-prozentigen wäßrigen Sublimat-Lösung 1 Stunde in Berührung gelassen; dann goß man die Lösung ab und gab 100 g Acetophenon (Sdp. 201°) hinzu. Hierauf fügte man soviel einer durch Verdünnen von 1 Tl. der rohen Säure mit 2 Tln. Wasser hergestellten Salzsäure hinzu, daß das Zink von der Säure bedeckt wurde, und erwärme das Ganze dann 6 Stunden, wobei man häufig kleine Mengen der gleichen Säure nachfließen ließ. Das Äthyl-benzol, das nach beendeter Einwirkung auf der sauren Flüssigkeit als farblose Schicht schwamm, wurde abdestilliert, von dem Kondensat getrennt und getrocknet.

Die Ausbeute betrug 70 g an zwischen 135° und 136° siedendem Kohlenwasserstoff, entsprach also ungefähr 80 % der Theorie. Sie ist in diesem Fall geringer als bei anderen Ketonen, weil gleichzeitig gewisse Mengen harziger Nebenprodukte entstehen; letztere Erscheinung ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß die Reduktion des Acetophenons zunächst nur bis zum Styrol geht, welch letzteres dann seinerseits noch 2 Atome Wasserstoff aufnimmt, gleichzeitig aber in bestimmtem Umfange Zersetzung erleidet.

Die Richtigkeit dieser Auffassung mußte sich leicht dadurch erweisen lassen, daß man nur soviel Salzsäure anwendete, als für die Umwandlung des Acetophenons in Äthyl-benzol nicht ausreichen konnte; das so erhaltene Reduktionsprodukt erwies sich dann tatsächlich in der Hauptmenge als Styrol, das bei 140—141° siedete, die Dichte 0.906 bei 20° besaß, Permanganat-Lösung schon in der Kälte entfärbte und sich beim Stehen in eine glasige, stark lichtbrechende Masse verwandelte.

Es kann hiernach nicht mehr zweifelhaft sein, daß sich die Reduktion des Acetophenons mit amalgamiertem Zink + Salzsäure in den folgenden beiden Phasen vollzieht:



Reduktion des Äthyl-phenyl-ketons zu *n*-Propyl-benzol.

25 g des bei 213—215° siedenden Propiophenons wurden mit 100 g amalgamiertem Zink vermischt, und dann wurde in der üblichen Weise Salzsäure (gleiche Teile rohe Säure und Wasser) hinzugegeben. Nachdem 5 Minuten erwärmt worden war, trat eine lebhafte Reaktion ein, worauf das Erhitzen unter häufigem Nachfließenlassen weiterer Mengen der Säure noch 4 Stunden fortgesetzt wurde. In diesem Fall wurden 20 g Kohlenwasserstoff (ungefähr 90% der Theorie) gewonnen, der zwischen 155° und 160° siedete, also *n*-Propylbenzol war.

Reduktion des Propyl-phenyl-ketons zu *n*-Butyl-benzol.

25 g einer zwischen 218° und 222° übergegangenen Probe des Butyrophenons wurden in genau derselben Weise mit amalgamiertem Zink und Salzsäure behandelt. Hierbei resultierten 20 g *n*-Butyl-benzol vom Sdp. 180—185°, die einer Ausbeute von 88% der Theorie entsprechen.

Reduktion des Methyl-benzyl-ketons zu *n*-Propyl-benzol.

Zu 200 g amalgamiertem Zink wurden 50 g Phenyl-aceton vom Sdp. 214° und 200 ccm Salzsäure (gleiche Teile rohe Säure und Wasser) hinzugegeben; das Ganze wurde 8 Stunden unter häufigem Zufügen von unverdünnter roher Salzsäure im Sieden erhalten. Es hatten sich dann 40 g

n-Propyl-benzol — ungefähr 90% der Theorie — gebildet, die konstant zwischen 157—158° überdestillierten.

Umwandlung des Methyl-[β -phenyl-äthyl]-ketons
in *n*-Butyl-benzol.

Das bei 234° siedende Benzyl-aceton wurde in ganz der gleichen Weise wie das im voranstehenden Abschnitt behandelte Keton reduziert. Das resultierende *n*-Butyl-benzol zeigte den konstanten Sdp. 183° und wurde mit praktisch der theoretischen Ausbeute erhalten.

Wie man aus dem Voranstehenden entnehmen kann, werden Äthyl-phenyl-keton und Methyl-benzyl-keton zu *n*-Propyl-benzol, Propyl-phenyl-keton und Methyl-phenäthyl-keton zu *n*-Butyl-benzol reduziert, und zwar mit ungefähr der gleichen Leichtigkeit. Für die Auswahl des für die Reduktion zu verwendenden Materials fällt es jedoch ins Gewicht, daß sich das Methyl-benzyl-keton und das Methyl-phenäthyl-keton viel bequemer herstellen und auch mit Hilfe ihrer Bisulfit-Verbindungen leichter absolut rein gewinnen lassen, als das Äthyl-phenyl-keton und das Propyl-phenyl-keton, die man nur durch fraktionierte Destillation reinigen kann.

Reduktion des Methyl- α -naphthyl-ketons zu α -Äthyl-naphthalin.

20 g des Ketons vom Sdp. 293—296° wurden mit 80 g amalgamiertem Zink + Salzsäure (1 Tl. der rohen Säure und 2 Tle. Wasser) 4 Stunden hindurch behandelt. Erhalten wurden 10 g α -Äthyl-naphthalin, das zwischen 250° und 255° überdestillierte. Die Ausbeute betrug in diesem Fall mithin nur 55% der Theorie, wird sich aber zweifellos durch Variieren der Versuchsbedingungen wohl wesentlich verbessern lassen.

II. Aromatische Aldehyde.

Reduktion des Benzaldehyds zu Toluol.

In Anbetracht der bekannten Empfindlichkeit aromatischer Aldehyde gegen warme Mineralsäuren erscheint die neue Methode für diese Klasse von Verbindungen nicht besonders geeignet. Um zu probieren, ob sich überhaupt eine Reduktion erzielen ließe, wurden 150 ccm roher Salzsäure mit 200 g amalgamiertem Zink in einem Kolben erwärmt und, sobald die Wasserstoff-Entwicklung begann, 50 g Benzaldehyd durch den Rückflußkühler hindurch eingetropft. Nachdem so die Gesamtmenge des Aldehydes hinzugegeben worden war, wurde das Gemisch unter häufigem Nachfließenlassen von roher Salzsäure noch 2 Stunden im Sieden erhalten; dann wurde der Inhalt des Kolbens mit Wasser verdünnt und das Reaktionsprodukt abdestilliert. Hierbei ließen sich 20 g Toluol — ungefähr 46% der theoretisch zu erwartenden Ausbeute — aufsammeln, die bei 110—111° siedeten.

III. Aliphatische Ketone.

Abgesehen von den neueren katalytischen Methoden, scheint das von Kraft angegebene Verfahren — Behandeln des Ketons mit Phosphorpentachlorid und Reduzieren des sich hierbei bildenden Dichlorids mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure + Phosphor im geschlossenen Rohr — der einzige Weg geblieben zu sein, auf welchem man von den höheren Gliedern der Ketongruppe $C_nH_{2n}O$ zu den entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffen gelangt ist.

Es schien deshalb empfehlenswert, das auf der Verwendung von amalgamiertem Zink beruhende Verfahren zur Reduktion auch auf diese Gruppe von Ketonen zu übertragen. Tatsächlich trat die erwartete Reduktion zu den zugehörigen gesättigten Kohlenwasserstoffen auch ein, sie erforderte aber erheblich mehr Zeit als bei den fett-aromatischen Ketonen. Ferner schien es von Vorteil zu sein, während der Reduktion das Zink ein oder zweimal zu erneuern, denn bei genügend langer Dauer der Einwirkung waren die Ausbeuten vortrefflich und auch die Produkte von großer Reinheit.

Reduktion des Methyl-*n*-nonyl-ketons zu *n*-Undecan.

Zu 300 g amalgamiertem Zink wurden 50 g Methyl-*n*-nonylketon (Sdp. 224—226°) und 300 ccm Salzsäure (gleiche Teile rohe Säure und Wasser) hinzugegeben, und dann wurde 24 Stunden unter häufigem Zufügen von unverdünnter roher Salzsäure gekocht. Der als farblose Schicht auf der sauren Flüssigkeit schwimmende Kohlenwasserstoff wurde mit Wasser ausgewaschen und dann getrocknet. So ließen sich 40 g eines bei 193—195° siedenden Produktes vom spez. Gew. 0.741 bei 20° gewinnen, das durch diese Eigenschaften als reines *n*-Undecan charakterisiert erscheint, denn Kraft¹⁾ hat für diesen Kohlenwasserstoff den Sdp. 194.5° und die Dichte 0.7412 bei 20° angegeben.

Reduktion des Methyl-*n*-heptadecyl-ketons zu *n*-Nonadecan.

Das zu den Versuchen verwendete Keton wurde aus Alkohol umkristallisiert und zeigte dann den Schmp. 54—55°, der sich auch bei weiterem Umlösen nicht änderte.

50 g amalgamiertes Zink, 10 g Keton und 50 ccm roher Salzsäure wurden unter Eintropfenlassen weiterer Mengen roher Salzsäure in einem Kolben erhitzt. Nach 12-stündigem Kochen wurde die Flüssigkeit vom Zink abgegossen und dann abgekühlt. Hierbei erstarrte die obenauf schwimmende

¹⁾ B. 15, 1697 [1882].

Schicht; sie wurde abgenommen und noch einmal mit 50 g frisch amalgamiertem Zink und 50 ccm Salzsäure 12 Stunden lang erhitzt. Schließlich wurde die Operation nochmals wiederholt, wobei man durch Zugeben von roher Salzsäure dafür Sorge trug, daß die ganze Zeit eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoff zu beobachten war, welche die beiden Flüssigkeitsschichten gut durch einander mischte.

Nach beendeter Reduktion bildete der entstandene Kohlenwasserstoff eine farblose Schicht, die beim Abkühlen zu einer schneeweissen, paraffin-ähnlichen Masse erstarrte. Der Schmelzpunkt des Produktes wurde zu 30—31°, der Siedepunkt unter 750 mm Druck zu 320° und das spez. Gew. bei 32° zu 0.780 ermittelt. Für reines *n*-Nonadecan hat Kraft¹⁾ den Schmp. 32°, den Sdp.₁₆₀ 330° und die Dichte 0.7774 bei 32° angegeben. Die Ausbeute war praktisch gleich der berechneten. Der Kohlenwasserstoff ist in siedendem Alkohol leicht löslich, wird aber von kaltem Alkohol nur in kleinen Mengen aufgenommen; in Äther löst er sich ebenfalls leicht. Als er bei seiner Schmelztemperatur mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt wurde, färbte sich diese nur schwach, und der Kohlenwasserstoff sammelte sich über der Säure als wasserklare Schicht an.

Reduktion des Stearons zu *n*-Pentatriakontan.

Das Di-*n*-heptadecylketon wurde nach der gebräuchlichen Methode von Kipping²⁾ dargestellt, und schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol bei 86°, während Kipping 88° angibt.

Es wurde genau in der gleichen Weise, wie das im voraufgehenden Beispiel behandelte Keton reduziert und lieferte das *n*-Pentatriakontan in nahezu theoretischer Menge in Form einer farblosen Flüssigkeitsschicht, die zu einer schneeweissen krystallinischen Masse vom Schmp. 72—73° erstarrte. Beim Umkrystallieren aus warmem Alkohol schied sich der Kohlenwasserstoff in glänzenden Schuppen ab, die nach dem Trocknen scharf bei 73° schmolzen. Kraft³⁾ hat für das Pentatriakontan als Schmp. 74.7° angegeben; durch wiederholtes Umkrystallisieren war der von mir beobachtete Verflüssigungspunkt jedoch nicht weiter in die Höhe zu treiben. Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wurde der Kohlenwasserstoff nicht im geringsten angegriffen, während beim 8-stündigen Erwärmen mit der Säure auf 70° eine geringe Färbung der Säure wahrzunehmen war. Durch Verdünnen mit Wasser wurde das *n*-Pentatriakontan vollkommen weiß und mit dem Schmp. 73° zurückgewonnen.

¹⁾ B. 15, 1704 [1882].

²⁾ Soc. 57, 538 [1890].

³⁾ B. 15, 1715 [1882].

IV. Aliphatische Aldehyde.

Reduktion des Önanthaldehyds zu *n*-Heptan.

Zu 300 g amalgamiertem Zink und 50 g Önanthaldehyd wurde soviel Salzsäure (gleiche Teile roher Säure und Wasser) hinzugefügt, daß das Zink völlig mit Flüssigkeit überdeckt war, und dann unter häufigem Nachgeben weiterer Mengen von verdünnter Säure 4 Stunden erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde unverdünnte Säure verwendet und das Kochen noch 2 Stunden hindurch fortgesetzt. Das Reaktionsprodukt schwamm als farblose Schicht auf der sauren Flüssigkeit; es wurde abdestilliert, mit Bisulfit-Lösung geschüttelt, gewaschen und getrocknet.

Erhalten wurden 32 g *n*-Heptan, die unter 741 mm Druck konstant bei 96° übergingen. Die Ausbeute entsprach mithin ungefähr 72% der Theorie.

Da die beschriebene Methode außerordentlich sicher arbeitet und in ihrer Anwendung höchst bequem ist, dürfte ihr voraussichtlich eine große Bedeutung für präparative Zwecke zukommen. Ich habe deshalb ihre Anwendbarkeit auch bei anderen Gruppen von Verbindungen, z. B. bei aromatischen Ketonen, Oxyketonen, Diketonen, ungesättigten Säuren usw., erprobt und hoffe, über das Ergebnis dieser Versuche später berichten zu können.

Laboratorien von Parke Davis & Co., Februar 1913.

234. Jean Piccard: Über Farben zweiter Ordnung und über holo- und *meri*-chinoide Salze.

[Aus dem Chem. Labor. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 23. Mai 1913.)

I. Zur Theorie und Nomenklatur der *meri*-chinoiden Salze.

Sowohl *p*-Chinon-diimonium-Chlorhydrat als *p*-Phenylendiamin sind farblos. Gibt man die Lösung der beiden Körper zusammen, so bildet sich eine intensive Färbung. Es hat eine Vereinigung der beiden Moleküle stattgefunden. Diese chinhydrion-artige Verbindung läßt sich mit gewöhnlichen Valenzen nicht formulieren¹⁾, und die Beobachtung der leichten Dissoziierbarkeit beim Ansäuern verlangt eine besondere Art von Bindung. Die Moleküle sind mit Partial- oder Nebenvalenzen verbunden. R. Willstätter und J. Piccard haben

¹⁾ Die früher vorgeschlagenen Formeln würden esterartigen Verbindungen entsprechen.