

Äthyl-cyclopentamethylen-wismut ist ein dickliches Öl, schwerer als Wasser, von sehr unangenehmem, anhaftendem Geruch. Es trübt sich schon durch Spuren von Sauerstoff, oxydiert sich lebhaft an der Luft, entzündet sich jedoch nur bei sehr feiner Verteilung. Ein damit getränktes Stück Papier entflammt nach wenigen Sekunden unter Entwicklung eines dicken, gelblichen Rauches.

**185. A. Skita: Über die katalytische Reduktion von
Aldehyden und Ketonen.**

Hrn. W. Ipatiew zur Antwort.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.¹⁾]

(Eingegangen am 5. Juli 1915.)

In seiner Arbeit über katalytische Reduktionen bei hohen Temperaturen und Drucken, XXV. teilte W. Ipatiew²⁾ mit, daß er bei Methyl-äthyl-acrolein (nach Lieben aus Propionaldehyd und Natronlauge hergestellt) nach A. Skita in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Palladiumchlorür und Gummi arabicum eine Wasserstoffaufnahme nicht erzielen konnte, daß er hierbei sowohl bei gewöhnlicher, wie auch bei erhöhter Temperatur (bis 100°) neben unverändertem Methyläthylacrolein nur dessen Kondensationsprodukte erhielt, und daß er infolgedessen sowohl bei Methyläthylacrolein wie auch bei Mesityloxyd die Wasserstoffaufnahme bei hohen Drucken und Temperaturen ausführen mußte (Druck 110 Atm., Temperatur 110°, Reaktionsdauer 1½—2 Tage, Katalysatormenge 1 g Palladium).

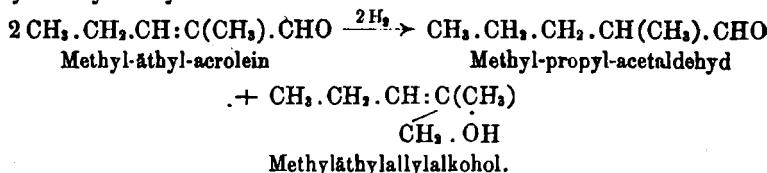
Diese Bemerkung war für mich Veranlassung, meine eigenen wie auch Ipatiews Angaben einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Zu diesem Zweck habe ich Methyläthylacrolein durch Einwirkung von Natronlauge auf Propionaldehyd hergestellt. Da diese Herstellung nicht, wie Ipatiew angibt, von Lieben, sondern von Hoppe³⁾ beschrieben ist, habe ich mich von der Identität des Reaktionsproduktes durch eine zweite Herstellung nach der Vorschrift von Lieben und Zeisel⁴⁾ durch Einwirkung von Natriumacetat auf Pro-

¹⁾ Diese Arbeit ist mit Hilfe eines mir von der Wissenschaftlichen Gesellschaft in Freiburg i. Br. zur Verfügung gestellten Betrages ausgeführt worden; ich möchte nicht verfehlten, auch an dieser Stelle für diese Unterstützung meiner Arbeiten herzlich zu danken.

A. Skita, z. Zt. Einjährig-Freiwilliger.

²⁾ B. 45, 3218 [1912]. ³⁾ M. 9, 637 [1888]. ⁴⁾ M. 4, 16 [1883].

pionaldehyd überzeugt. Das so hergestellte Methyläthylacrolein wurde in dem letzthin beschriebenen Schüttelapparat¹⁾, wie im experimentellen Teil angegeben, in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Palladiumchlorür und Gummi arabicum unter dem Überdruck 1 Atm. bei gewöhnlicher Zimmertemperatur geschüttelt. Hierbei wurde festgestellt, daß die Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff bereits in 1 Stunde erfolgte, worauf eine weitere Absorption nicht mehr stattfand. Das Reaktionsprodukt bestand zu 9 Tln. aus dem Aldehyd der Methyl-propyl-essigsäure und zu 1 Tl. aus Methyl-äthyl-allylalkohol:



Es war also wie beim Acrolein²⁾ genau unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff viel gesättigter Aldehyd neben wenig ungesättigtem Alkohol entstanden, nur war hier das Zahlenverhältnis noch weiter zugunsten des gesättigten Aldehyds verschoben.

An dem allgemeinen Charakter dieser Aldehyd- und Ketonreduktionen, wie ich sie vor einigen Jahren angegeben habe³⁾, darf also nicht mehr gezweifelt werden. Dieses Verfahren, welches in vielen Fällen als eine Verbesserung der Paalschen Reduktion anzusehen ist, nach welcher bekanntlich die zu reduzierende Substanz mit Platin oder Palladium, niedergeschlagen auf protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium, geschüttelt wird, wurde manchmal einseitig als Reduktion nach Paal oder nach Skita bezeichnet. Dies ist beides falsch. Dagegen ist die Bezeichnung: Reduktionsverfahren nach Paal-Skita⁴⁾, welche sowohl der Grundlage, wie auch der Entwicklung des Verfahrens Rechnung trägt, als richtig anzusehen.

Nach diesem Verfahren war bei genügender Platinkonzentration bereits die Reduktion der Keton- zur Alkoholgruppe beobachtet worden, so z. B. bei der Umwandlung von Phoron zu Diisobutylcarbinol⁵⁾, doch gelingt diese Reduktion schon bei geringerer Platinkonzentration ganz allgemein unter dem Einfluß des kolloiden Platins in essigsaurer Lösung, wie ich in Gemeinschaft mit W. A. Meyer gezeigt habe⁶⁾.

Im Anschluß an die Reduktion des Isophorons und des Heptylaldehyds zu den korrespondierenden gesättigten Alkoholen⁶⁾ wurde

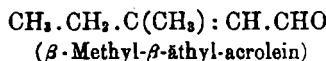
¹⁾ B. 45, 3595 [1912]. ²⁾ B. 45, 3316 [1912]. ³⁾ B. 42, 1627 [1909].

⁴⁾ Vergl. z. B. A. Wohl und B. Mylo, B. 45, 327 [1912].

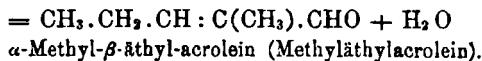
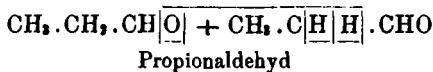
⁵⁾ B. 42, 1633 [1909]. ⁶⁾ B. 45, 3589 [1912].

daher eine essigsaurer Lösung von Methyläthylacrolein in kolloider Platinlösung mit Wasserstoff geschüttelt. Es zeigte sich hierbei in 4 Stunden eine Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff, als diese Flüssigkeit unter einem Überdruck von 3 Atm. bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt wurde. Das aufgearbeitete Reaktionsprodukt ergab, daß sich quantitativ α -Oxy- β -methyl-pentan vom Sdp. 146° gebildet hatte, ein Alkohol, den bereits Lieben aus dem Methyläthylacrolein nach 4-wöchentlicher Reduktion mit Eisenfeile und 60-prozentiger Essigsäure erhalten hatte¹⁾. Derselbe Alkohol entstand auch, als die früher erwähnten partiellen Reduktionsprodukte des Methyläthylacroleins — Methylpropylaldehyd und Methyläthylallylalkohol — in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von kolloidem Platin der Einwirkung des Wasserstoffes ausgesetzt wurden.

Die Angabe W. Ipatiews, durch Reduktion des Methyläthylacroleins den neuen γ -Methyl- γ -äthyl- n -propylalkohol, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, vom Sdp. 145—146° erhalten zu haben, ist daher unrichtig und aus der Literatur zu streichen. Ipatiew gelangt zu diesem Irrtum durch eine unrichtige Formel:



für das Methyläthylacrolein, für welches bekanntlich Lieben in einwandfreier Weise die Konstitution als α -Methyl- β -äthyl-acrolein bestimmt hat²⁾:



Die im Vorstehenden erwähnte Tatsache, daß α,β -ungesättigte Aldehyde genau unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff ein Gemisch von gesättigtem Aldehyd und ungesättigtem Alkohol bilden, ist theoretisch interessant. Bekanntlich zeigen α,β -ungesättigte Ketone ein ähnliches Verhalten nicht, sondern gehen unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff quantitativ in gesättigte Ketone über. Nehmen wir an, daß die Reduktion ungesättigter Stoffe bei den verschiedenen ungesättigten Gruppen gleichzeitig einsetzt, aber mit verschiedener Geschwindigkeit verläuft, so kommen wir zu dem Ergebnis, daß die Doppelbindung bei α,β -ungesättigten Ketonen unendlich viel schneller, wie die Keto-Gruppe reduziert wird, während bei den α,β -ungesättigten Aldehyden die Differenz der Geschwindigkeiten, mit welcher

¹⁾ M. 4, 22 [1883].

²⁾ M. 4, 16 [1883].

die Absättigung der Doppelbindung und der Aldehyd-Gruppe durch Wasserstoff erfolgt, lange nicht mehr so groß ist und sich in dem zitierten Beispiele des Methyläthylacroleins etwa wie 9:1 verhält.

Schwieriger ist die Frage zu beantworten, warum bei der Reduktion der genannten α, β -ungesättigten Aldehyde gerade nur 1 Mol Wasserstoff aufgenommen und der gebildete ungesättigte Alkohol nicht noch durch weitere WasserstoffsAufnahme in den gesättigten Alkohol umgewandelt wird! Zur Beantwortung dieser Frage könnte man annehmen, daß z. B. bei der Umwandlung des Acroleins in Allylalkohol mit dem Einfluß der sauren Aldehyd-Gruppe auf die benachbarte Doppelbindung auch die leichte Reduzierbarkeit dieser Doppelbindung aufgehört hat. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn ich habe durch einen besonderen Versuch festgestellt, daß die katalytische Platinreduktion von Allylalkohol zu Propylalkohol sowie des Zimtalkohols zu Hydrozimtalkohol ebenso rasch verläuft, wie die von Acrolein zu Propionaldehyd.

Ziehen wir ferner in Betracht, daß bei geringerer Platinconzentration bei manchen ungesättigten Aldehyden die Aufnahme bloß von 1 Mol Wasserstoff stattfindet, während unter dem Einfluß derselben Platinmenge bei größerer Platinkonzentration die Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff stattfindet, so finden wir die naheliegendste Erklärung in der Annahme, daß die Wasserstoffübertragung nicht über ausgeschiedenes Platinmetall, sondern über Doppelverbindungen im Sinne Fokins¹⁾ und Wielands²⁾ stattfindet.

5 g Zimtaldehyd, gelöst in 100 ccm Essigsäure, gaben, mit kolloidem Platin geschüttelt, quantitativ Hydro-zimtaldehyd, während 5 g Zimtaldehyd, gelöst in 50 ccm Essigsäure unter Vermittlung derselben Menge kolloiden Platins 2 Mol Wasserstoff absorbierten und quantitativ Hydro-zimtalkohol bildeten. Wir können also annehmen, daß sich zwischen Platinmetall oder deren Verbindungen einerseits und den ungesättigten Stoffen andererseits Doppelverbindungen bilden, welche beide Komponenten in stöchiometrischen Verhältnissen enthalten, und denen die Aufnahme stöchiometrischer Mengen Wasserstoff entsprechen. Eine derartige Doppelverbindung zwischen Isophoron und Palladiumchlorür wurde vor einiger Zeit erhalten³⁾.

Ipatiew hat noch Mesityloxyd unter Verwendung von Palladiummetall unter hohem Druck und hoher Temperatur in Methyl-isobutylketon übergeführt (Druck 110 Atm., Temperatur 100°, Reaktionsdauer 1½—2 Tage). Ich habe daher die Reduktion des Mesityloxydes bei gewöhnlicher Temperatur sowohl zu Methyl-isobutyl-keton, wie

¹⁾ *K.* 42, 1074. ²⁾ *B.* 45, 3578 [1912].

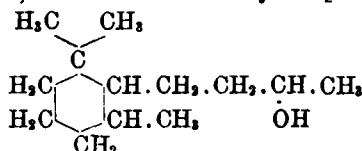
³⁾ *B.* 45, 3580 [1912].

auch zum entsprechenden Alkohol, dem Methyl-isobutyl-carbinol, noch einmal wiederholt. Hierbei konnte ich meine bisher erzielten Resultate insofern noch etwas verbessern, als Mesityloxyd in alkoholisch-wässriger Lösung bereits in einer Stunde in Methyl-isobutyl-keton umgewandelt wurde, während es in essigsaurer Lösung das 1. Mol Wasserstoff bereits in 15 Minuten aufnahm und das 2. in $1\frac{1}{2}$ Stunden absorbiert hatte. In letzterem Falle wurde so gut wie quantitativ Methyl-isobutyl-carbinol erhalten.

Um letzteres Verfahren auf seine allgemeine Anwendbarkeit endgültig zu prüfen und damit etwaigen Einwänden von vorberein die Spitze abzubrechen, wurde noch eine Reihe ungesättigter und gesättigter Aldehyde und Ketone in die korrespondierenden gesättigten Alkohole umgewandelt. Hierbei zeigte sich Folgendes: bei der erschöpfenden Hydrierung gingen Aceton, Methyl-propyl-keton und Diäthylketon so gut, wie unter alleiniger Bildung des sekundären Alkohols in diesen über, ebenso wurde *d*-Pulegon auf diese Weise glatt in schwach rechts-drehendes Menthol überführt. Hingegen zeigte es sich, daß andere Ketone und Aldehyde bei der erschöpfenden Hydrierung entweder ganz oder teilweise in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe übergingen, Während bei der Reduktion von Phenyl-acetaldehyd neben Phenyl äthylalkohol nur wenig Äthylbenzol entstand, ließ sich Benzaldehyd über Benzylalkohol glatt in Toluol und Hexahydrotoluol umwandeln, und ebenso gab Benzophenon über Benzhydrol glatt Dodekahydro-diphenylmethan, $(C_6H_5)_2CO + 8H_2 = (C_6H_{11})_2CH_2 + H_2O$.

Diese Reduktion erfolgte in essigsaurer kolloider Lösung bei 60°. Um die Vorteile der Reduktion bei höherer Temperatur zweckmäßig auszunutzen, habe ich an meinem letzthin beschriebenen Apparat einige Änderungen angebracht, welche im experimentellen Teil dieser Arbeit bei der Reduktion des Benzophenons beschrieben sind.

Die entsprechenden Zwischenprodukte dieser Reduktion, z. B. Benzylalkohol oder Benzhydrol, werden erhalten, wenn die Hydrierung nicht erschöpfend durchgeführt wird, sondern, wenn sie nach der theoretischen Absorption des Wasserstoffs unterbrochen wird. Hier mag noch die Überführung von α - und β -Jonen in Hexahydro-janon durch Aufnahme von 6 Wasserstoffatomen hervorgehoben werden. Dieser neue Alkohol, das 1.1.3-Trimethyl-2-[oxy- β -butyl]-hexa-



hydrobenzol ist eine nach Zedernholz riechende Flüssigkeit vom Sdp.₂₀ 142—143° und dem spez. Gew.₂₅ 0.9066. Bekanntlich war der

Veilchengeruch und somit die Riechstoffnatur des Jonons schon nach Aufhebung der aliphatischen Doppelbindung verschwunden, wie ich anlässlich der Isolierung der Di- und des Tetrahydrojonons bereits früher festgestellt habe¹⁾). Ob der Zedernholzgeruch, welchen das Jonon besitzt, etwa von Spuren seiner Hydrierungsprodukte herrührt, müßte erst festgestellt werden.

E x p e r i m e n t a l l e r T e i l.
(Versuche gemeinsam mit P. Stuckart.)

Umwandlung von α -Methyl- β -äthyl-acrolein durch Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff in Methyl-propyl-acetaldehyd und α -Oxy- β -methyl- β -penten.

19.4 g frisch destilliertes Methyl-äthyl-acrolein (Sdp. 135—140°) wurden in 50 ccm Weingeist aufgelöst, die Lösung mit 20 ccm Wasser verdünnt, worauf 20 ccm einer 1-prozentigen Lösung von Palladium-chlorür und 20 ccm einer 2-prozentigen Lösung von Gummi arabicum zugesetzt wurden. Hierbei schied sich ein Teil des Methyl-äthyl-acroleins wieder ab. Die Suspension wurde unter dem Überdruck Atm. mit Wasserstoff geschüttelt; die 1 Mol entsprechende Menge 4660 ccm Wasserstoff war in 3 Stunden absorbiert, worauf kein weitere Absorption mehr stattfand, obwohl das Palladium in kolloider Lösung blieb. Bei einem anderen Versuche mit günstigeren Lösungsverhältnissen für Methyl-äthyl-acrolein wurde dieselbe Menge Wasserstoff bereits in 80 Minuten aufgenommen und eine weitere Absorption selbst beim Steigera des Druckes auf 3 Atm. nicht mehr wahrgekommen.

Auf der schwarzen kolloiden Lösung hatte sich ein farbloses Öl von starkem unangenehmem Geruch abgeschieden, der von dem Geruch des Methyl-äthyl-acroleins verschieden war. Dieses Öl gab nach Entfernung des Alkohols bei der Destillation zunächst ein Destillat von 100—130°, woraus bei weiterer fraktionierter Destillation eine bei 116° siedende, stechend riechende Flüssigkeit von 13 g erhalten wurde.

0.1482 g Sbst.: 0.3901 g CO₂, 0.1616 g H₂O.

C₆H₁₂O. Ber. C 72.0, H 12.00.

Gef. ▶ 71.8, ▶ 12.12.

Mit konzentrierter Bisulfatlösung wurde eine schön krystallisierende Verbindung erhalten, womit die erhaltene Flüssigkeit als Methyl-propyl-acetaldehyd (Capronaldehyd) bestimmt war.

¹⁾ B. 45, 3312 [1912].

Der über 130° siedende Rückstand von schwach alkoholischem Geruch wurde mit konzentrierter Bisulfitlauge geschüttelt, um vielleicht unverändert gebliebenes Methyl-äthyl-acrolein oder noch vorhandenen gesättigten Aldehyd zu entfernen. Die entstandene Bisulfitverbindung wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen, mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und der so frei gemachte Aldehyd durch seinen Siedepunkt als Methyl-propyl-acetaldehyd bestimmt. Im Rückstand verblieb keine Bisulfitverbindung, was der Fall gewesen wäre, wenn noch unverändertes Methyl-äthyl-acrolein vorhanden gewesen wäre, da dessen Bisulfitverbindung mit Soda nicht zerlegt wird^{1).}

Der Äther, mit welchem die Bisulfitverbindung gewaschen wurde, wurde abgedampft und der Rückstand destilliert. 3.3 g wurden zwischen 162—175° erhalten, wovon nach dreimaliger Destillation die Hauptfraktion in einer Menge von 2 g zwischen 166—169° siedete.

0.1234 g Sbst.: 0.3243 g CO₂, 0.1872 g H₂O.

C₆H₁₂O. Ber. C 72.00, H 12.00.

Gef. > 71.71, > 12.35.

Acetylverbindung: 0.1682 g Sbst.: 0.4188 g CO₂, 0.1530 g H₂O.

C₈H₁₄O₃. Ber. C 67.61, H 9.9.

Gef. > 67.90, > 10.1.

Bromzahl: Einwage 0.4535 g ungesättigter Alkohol, theoretischer Verbrauch 90.7 ccm $\frac{1}{10}$ -Bromlösung entsprechend 0.7247 g Brom, tatsächlicher Verbrauch: 87 ccm derselben Bromlösung, enthaltend 0.6961 g Brom.

Vorliegende Substanz ist α -Oxy- β -methyl- β -penten, das schon Lieben und Zeisel bei der Reduktion des Methyl-äthyl-acroleins beobachtet haben, das sie jedoch aus dem Gemisch mit dem gesättigten Alkohol, wie ihre Analysen, die Bromaddition und die Siedepunkte der erhaltenen Substanzen zeigen, nicht isolieren konnten.

Über die Umwandlung von α -Methyl- β -äthyl-acrolein unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff in α -Oxy- β -methyl-pentan.

4.3 g Methyl-äthyl-acrolein (Sdp. 135—140°), aufgelöst in 30 ccm Eisessig, wurden mit 10 ccm Wasser versetzt, worauf 20 ccm kolloide Platinlösung, enthaltend 0.062 g Platin, zugefügt wurden^{2).} Unter dem Überdruck 1 Atm. Wasserstoff war das 1. Mol = 1 Liter bereits in 20 Minuten absorbiert, worauf eine starke Verlangsamung der Wasserstoffaufnahme eintrat. Deshalb wurde der Wasserstoffdruck auf 3 Atm. erhöht, worauf nach 4 weiteren Stunden das 2. Mol Wasser-

¹⁾ Lieben, M. 4, 16 [1883]. ²⁾ B. 45, 3579 [1912].

stoff aufgenommen war, danach konnte eine weitere Absorption nicht mehr beobachtet werden. Auf der Oberfläche der schwarzen kolloiden Lösung schwamm ein farbloses Öl, das nach dem Ausäthern der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Die Flüssigkeit besaß nach der zweiten Destillation den konstanten Sdp. 146.5°. Sie riecht stark gewürzig und addiert kein Brom.

0.1245 g Sbst.: 0.3214 g CO₂, 0.1530 g H₂O.

C₆H₁₄O. Ber. C 70.6, H 13.70.

Gef. • 70.4, > 13.62.

Das Acetat zeigte den Sdp. 162°, was mit den Angaben für den bereits von Lieben erhaltenen Alkohol des α -Oxy- β -methylpentans völlig übereinstimmt.

Dieser Alkohol wurde auch durch weitere Hydrierung des bei der partiellen Reduktion gewonnenen Methyl-propyl-acetaldehydes hergestellt.

10 g dieses von 116--117° siedenden Aldehydes wurden in 40 ccm Eisessig aufgelöst und diese Lösung mit 5 ccm einer 5-prozentigen Platinchlorwasserstoffsäure, 20 ccm einer 2-prozentigen Gummi arabicum-Lösung und 10 ccm einer kolloiden Impflösung¹⁾ vom Platingehalt 0.0939 g versetzt. Bei einem Überdruck von 3 Atm. Wasserstoff war die für 1 Mol notwendige Menge 2400 ccm im Verlauf von 6 Stunden absorbiert worden. Das Reaktionsprodukt siedete bei der 2. Destillation konstant bei 147° und zeigte keine Bisulfitreaktion mehr.

Über die Umwandlung des Benzaldehydes.

a) Unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zu Benzylalkohol.

5 g Benzaldehyd (Sdp. 179°) wurden in 35 ccm Alkohol gelöst, zu einer Mischung von 25 ccm kolloider Impflösung, enthaltend 0.08 g Platin und 10 ccm Wasser, zugegeben, und unter dem Überdruck 1 Atm. mit Wasserstoff geschüttelt. Die für 1 Mol berechnete Menge = 1130 ccm Wasserstoff wurde in 5 Stunden absorbiert, worauf eine weitere Absorption nicht mehr stattfand. Das Reaktionsprodukt siedete bei 204° und erwies sich sowohl durch seine Analyse, wie auch durch das bei 206° siedende Acetat als Benzylalkohol.

b) Zu Toluol unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff.

10 g Benzaldehyd vom Sdp. 179°, gelöst in 90 ccm Eisessig, wurden in einer Lösung von 10 ccm einer 5-prozentigen Platinchlorwasserstoffsäure, 25 ccm einer 2-prozentigen Gummi arabicum-Lösung und 10 ccm einer kolloiden Impflösung hinzugegeben, so daß die Lö-

¹⁾ B. 45, 3579 [1912].

sung eine Gesamtmenge von 0.24 g Platin enthielt. Es wurde unter dem Überdruck 1 Atm. geschüttelt, wobei das 1. Mol schon nach einer Stunde, während das 2. erst nach 10 Stunden absorbiert war, so daß eine Gesamtabsorption von 4520 ccm Wasserstoff stattgefunden hatte. Auf der Oberfläche des Reaktionsgemisches schwamm eine wasserhelle, nach Benzolkohlenwasserstoffen riechende Flüssigkeit, welche nach dem Destillieren in einer Menge von 8 g oder 80% der Theorie erhalten wurde, und die sich durch ihren Sdp. 109—111° als Toluol kennzeichnete.

c) Zu Hexahydro-toluol unter Aufnahme von 5 Mol Wasserstoff.

5 g Benzaldehyd vom Sdp. 179°, gelöst in 50 ccm Eisessig, wurden zu einer Auflösung von 10 g 5-prozentiger Platinchlorwasserstoffsäure, 15 ccm 2-prozentiger Gummi arabicum-Lösung und 8 ccm Impflösung hinzugefügt. Diese Lösung absorbierte bei einem Überdruck von 3 Atm. in 12 Stunden 560 ccm Wasserstoff, während sich für 5 Mol 5600 ccm berechneten. Das durch Neutralisation und Ausäthern in guter Ausbeute gewonnene Reaktionsprodukt erwies sich nach zweimaliger Destillation durch seinen Sdp. 102° als Hexahydrotoluol.

Über die Umwandlung des Phenyl-acetaldehydes in Phenyl-äthylalkohol.

6.8 g Phenylacetaldehyd (Sdp.₁₄ 78°) wurden frisch destilliert in 25 ccm Eisessig aufgelöst. Zur Übertragung des Wasserstoffes diente eine Mischung von 10 ccm 5-prozentiger Platinchlorwasserstoffsäure, 10 ccm kolloider Impflösung und 20 ccm 2-prozentiger Gummi arabicum-Lösung. In 4 Stunden waren die für 1 Mol berechneten 1480 ccm aufgenommen, worauf eine weitere Absorption nur noch äußerst langsam stattfand. Die Reaktionsflüssigkeit wurde neutralisiert und ausäthernd das Reaktionsprodukt siedete nach dem Abdampfen des Äthers zunächst bei 134°. Es ging ein kleiner Teil Äthyl-benzol über. Die Hauptfraktion zeigte nach der zweiten Destillation ziemlich einheitlich den Sdp. 213—216°.

0.1580 g Sbst.: 0.4550 g CO₂, 0.1180 g H₂O.

C₈H₁₀O. Ber. C 78.70, H 8.20.

Gef. > 78.54, > 8.29.

Über die Umwandlung von Mesityloxyd in Isopropyl-aceton durch Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff.

5 g Mesityloxyd (Sdp. 130—133°), 20 ccm Wasser, 10 ccm kolloide Platinlösung, enthaltend 0.031 g Platin, nahmen unter dem

Überdruck einer Atm. Wasserstoff bereits in 40 Minuten die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf. Das Reaktionsprodukt, das einen starken campherartigen Geruch zeigte, gab eine schön krystallisierte Bisulfitverbindung und zeigte den für das 2-Keto-4-methyl-pentan richtigen Sdp. 115°.

Über die Umwandlung des Mesityloxyds in Methyl-isobutylcarbinol unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff.

5 g Mesityloxyd vom Sdp. 130—133°, gelöst in 40 ccm Eisessig, wurden mit 10 ccm einer 5-prozentigen Platinchlorwasserstoffsäure, 25 ccm einer 2-prozentigen Gummi arabicum-Lösung und 10 ccm kolloider Platinlösung versetzt. Die Gesamtmenge an Platin betrug 0.24 g. Die für 2 Mol Wasserstoff berechneten 2440 ccm wurden in 1½ Stunden absorbiert, worauf dann keine weitere Wasserstoffaufnahme festzustellen war. Das Reaktionsprodukt wurde mit der berechneten Menge Natronlauge neutralisiert, mit Äther aufgenommen und das Reaktionsprodukt nach dem Verdampfen des Äthers destilliert. Es zeigte den Sdp. 130—132° und wurde in einer Menge von 3.5 g oder 70% der Theorie erhalten.

0.1248 g Sbst.: 0.2318 g CO₂, 0.1550 g H₂O.

C₆H₁₄O. Ber. C 70.60, H 13.70.

Gef. » 70.32, » 13.78.

Réduktion von α - und β -Jonon¹⁾ unter Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff zu Hexahydro-jonon

(1.1.3-Trimethyl-2-[oxy-3'-butyl]-hexahydrobenzol).

10 g α -Jonon (Sdp.₂₀ = 139°) bzw. 10 g β -Jonon (Sdp.₂₀ = 139—140°) wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, mit 10 ccm 5-prozentiger Platinchlorwasserstoffsäure, 20 ccm 2-prozentiger Gummi arabicum-Lösung und 10 ccm Impflösung versetzt. Trotzdem ein Teil des Jonons nicht in Lösung war, erfolgte die Absorption sehr rasch. Die beiden ersten Mole waren innerhalb 40 Minuten absorbiert und das dritte Mol in weiteren 3 Stunden, so daß die Gesamtmenge, 3740 ccm Wasserstoff, in 3½ Stunden aufgenommen war.

Die Reaktionsflüssigkeiten wurden neutralisiert, ausgesalzen, ausgeäthert, der Äther vertrieben und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Nach einem minimalen Vorlauf ging gleich bei der Destillation die Hauptmenge bei 137—144° und 20 mm über und zeigte bei der zweiten Destillation den einheitlichen Sdp.₂₀ 142—143°.

¹⁾ Von der Chemischen Fabrik Haarmann & Reimer in Holzminden a. W. freundlichst zur Verfügung gestellt.

0.1868 g Sbst.: 0.5400 g CO₂, 0.2217 g H₂O.

C₁₃H₂₆O. Ber. C 78.80, H 13.10.

Gef. > 78.82, • 13.19.

Die Alkoholnatur dieser Substanz wurde durch die Acetabildung (Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat) nachgewiesen. Nach dreimaliger Destillation zeigte das Acetat den Sdp.₁₁ 131°.

0.2665 g Sbst.: 0.7321 g CO₂, 0.2768 g H₂O.

C₁₅H₂₆O₂ (240). Ber. C 74.67, H 11.70.

Gef. > 74.90, • 11.62.

Das spezifische Gewicht des neuen Alkohols wurde bei 20° zu 0.9126 gefunden.

Umwandlung von Pulegon zu Menthol.

5 g Pulegon (Sdp. 219—222°), in 40 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 10 ccm einer 5-prozentigen Platinchlorwasserstoffsäurelösung, 15 ccm kolloider Platin-Impflösung und 20 ccm einer 2-prozentigen Gummi arabicum-Lösung versetzt. Unter dem Überdruck einer Atm. wurde das erste Mol bereits in 10 Minuten, das zweite in weiteren 20 Minuten aufgenommen. Die Reaktionsflüssigkeit ergab nach ihrer Verarbeitung Menthol vom Sdp. 207—209° und zeigte eine schwache Rechtsdrehung im 2-dm-Rohre.

Bei gleicher Platin-Konzentration konnte die Umwandlung des Pulegons zu Menthol auch in wäßrig-alkoholischer Lösung ausgeführt werden; hierbei war die Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff in 60 Minuten durchgeführt.

Über die Umwandlung von Aceton, Methyl-propyl-keton, Diäthylketon und Cyclohexanon in ihre korrespondierenden Carbinole, unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff.

Je 5 g Aceton (Sdp. 56°), 5 g Methylpropylketon vom Sdp. 102°, Diäthylketon vom Sdp. 103° und Cyclohexanon (Sdp. 157°) wurden in 40 ccm Eisessig gelöst, mit 25 ccm einer 2-prozentigen Gummi arabicum-Lösung sowie 10 ccm einer 5-prozentigen Platinchlorwasserstoffsäure und 10 ccm kolloider Impflösung versetzt und unter einem Überdruck von 3 Atm. mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte verschieden rasch. Am langsamsten beim Aceton, bei welchem die Aufnahme von 1 Mol erst in 30 Stunden beendet war. Die Hauptfraktion des Reaktionsproduktes destillierte in Menge von 6 g oder 60% der Theorie bei 82° und erwies sich auch durch die Analyse als Isopropylalkohol.

0.1158 g Sbst.: 0.2535 g CO₂, 0.1408 g H₂O.

C₃H₆O. Ber. C 60.0, H 13.30.
Gef. • 59.7, • 13.51.

Um uns zu überzeugen, ob als Nebenprodukt Propan entstanden war, wurde der Gasinhalt des Apparates untersucht. Nach der Verbrennung mit Luft in der Explosionspipette wurde jedoch keine Kohlensäure gefunden.

Methylpropylketon und Diäthylketon absorbierten die für 1 Mol berechneten 1400 ccm bereits in 2 Stunden. Im ersten Falle wurde als ausschließliches Reaktionsprodukt eine Flüssigkeit von 118° erhalten, welche sich durch diesen Siedepunkt wie auch durch die Analyse als sekundäres Methyl-propyl-carbinol erwies.

0.1243 g Sbst.: 0.3102 g CO₂, 0.1530 g H₂O.

C₅H₁₀O. Ber. C 68.20, H 13.60.
Gef. • 68.06, • 13.77.

Ausbeute an Methylpropylcarbinol 3.7 g oder 75% der Theorie.

Das zweite Reaktionsprodukt siedete bei 160° und erwies sich durch diesen Siedepunkt sowie durch die nachfolgende Analyse als γ-Oxy-pentan, das in Menge von 4 g oder 80% der Theorie erhalten wurde.

0.1427 g Sbst.: 0.3552 g CO₂, 0.1760 g H₂O.

C₅H₁₀O. Ber. C 68.20, H 13.6.
Gef. • 67.88, • 13.7.

Am raschesten wurde das Cyclohexanon in das Cyclohexanol umgewandelt. Die für 1 Mol Wasserstoff berechnete Menge von 1220 ccm war bereits in 40 Minuten absorbiert. Es fand noch eine geringe weitere Absorption statt.

Das Reaktionsprodukt gab keine Ketonreaktion mehr, es war in überwiegender Menge bei 160° siedendes, reines Cyclohexanol, das nach der zweiten Destillation zu einem Krystallkuchen vom Schmp. 125° erstarrte. Ausbeute 4.5 g = 90% der Theorie.

Als Nebenprodukt war etwas Cyclohexan vom Sdp. 81° erhalten worden, wodurch die größere Wasserstoffaufnahme erklärt ist.

Die Reduktion von Aceton und Cyclohexanon haben wir auch in alkoholisch-wäßriger Lösung ausgeführt, d. h. ohne Zusatz von Eisessig, und bei gleicher Platinkonzentration in denselben Ausbeuten Isopropylalkohol und Cyclohexanol erhalten. Die Aufnahmezeit beim Aceton betrug 40 Stunden, beim Cyclohexanol war sie bereits in 1 Stunde beendet.

Über die Umwandlung des Acetyl-acetons in Methyl-propyl-carbinol.

5 g Acetylaceton (Sdp. 136°), gelöst in 40 ccm Eisessig, wurden mit 10 ccm 5-prozentiger Platinchlorwasserstoffsäure, 10 ccm kolloider Impflösung und 25 ccm 2-prozentiger Gummi arabicum-Lösung versetzt. Die für 3 Mol berechneten 3600 ccm Wasserstoff waren in 4 Stunden absorbiert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Natronlauge neutralisiert, ausgesalzen und ausgeäthert, der Äther mit Chlorecalcium getrocknet und der Rückstand nach dem Verdampfen destilliert. Es wurde eine bei 118° einheitlich siedende Flüssigkeit erhalten, die mit dem Reduktionsprodukt aus Methylpropylketon identisch war.

Über die Umwandlung von Benzophenon in Dodekahydro-diphenylmethan.

10 g Benzophenon, gelöst in 200 ccm Eisessig, wurden mit 20 ccm 5-prozentiger Platinchlorwasserstoffsäure (1 g Pt), 15 ccm Impflösung und 45 ccm einer 2-prozentigen Gummi arabicum-Lösung und 50 ccm Wasser versetzt. Die Reduktion wurde hier zum ersten Male nicht bei Zimmertemperatur, sondern in der elektrisch angeheizten Sektflasche bei einer Temperatur von 60° ausgeführt. Um diese Temperatur genau zu bestimmen, wurde mit dem eingeschliffenen Einleitungsrohr auch ein Thermometer in die Sektflasche eingeführt, dessen Skala sich außerhalb derselben befand. Die für 8 Mol berechneten 10.544 l Wasserstoff wurden in 1½ Stunden aufgenommen. Das Reaktionsprodukt, welches nach dem Neutralisieren und Ausäthern der Flüssigkeit gewonnen wurde, zeigte nach dem Verdampfen des Äthers einen Sdp.₁₅₀ von 248—250° und erwies sich auch durch seine Analyse als Dihexahydro-diphenyl-methan. Es war hier also eine vollständige Reduktion der Ketogruppe eingetreten, ähnlich wie dies beim Benzaldehyd festgestellt wurde.

C₁₃H₂₄. Ber. C 86.7, H 13.3.

Gef. • 86.6, • 13.4.