

Alle Ausfärbungen wurden 1-prozentig zur Baumwolle ausgeführt und dabei ganz übereinstimmend nach früheren Angaben verfahren¹⁾.

Der Farbstoff aus 5-Amino-1-methyl-2.3-azimidobenzol und β -Naphthol färbt Baumwolle leuchtend rot, etwas gelbstichig. Die Flotte wird — wie auch in den nachstehend erwähnten Fällen — nur unvollständig durch die Baumwolle ausgezogen.

Die Kombination mit Aminonaphtholdisulfosäure (H) färbt Baumwolle bläulich-rosa.

Der Farbstoff aus dem isomeren 1-Methyl-2-amino-4.5-azimidobenzol und β -Naphthol färbt hellrot, blaustichig. Die Kombination mit Aminonaphtholdisulfosäure (H) färbt hellviolett, ganz wenig blaustichiger als der Farbstoff der isomeren Base.

Die Farbstoffe der Diamino-Azimidobase $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ sind nur wenig verschieden von denen der Monoamino-Azinidobasen.

Der Farbstoff mit β -Naphthol ist so schwer löslich, daß er zum Färben nicht verwendet werden kann. Die Diaminobase wurde daher mit α -Naphtholmonosulfosäure (NW) gekuppelt. Die so erhaltene Kombination färbt Baumwolle blaustichig-rosa, etwas feuriger als die Monoazoderivate. Der Farbstoff mit Aminonaphtholdisulfosäure (H) färbt violett, etwas dunkler und intensiver als die entsprechenden Kombinationen der Monoaminoderivate.

Zürich, Universitätslaboratorium.

208. A. Skita: Über die Reduktion von aromatischen Alkoholen, Aldehyden und Ketonen.²⁾

(Katalytische Hydrierungen ungesättigter Stoffe. X.)

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

(Eingegangen am 24. Juli 1915.)

Eine Widerlegung der negativen Versuche W. Ipatiew³⁾, das Methyläthylacrolein nach Paal-Skita zu reduzieren, war, wie in der vorhergehenden Abhandlung ausgeführt wurde, erforderlich, weil dieses Verfahren als Grundlage einer später beschriebenen Reduktions-

¹⁾ O. Kym, B. 44, 2930 [1911].

²⁾ Die Herstellung dieser Arbeit wurde von der wissenschaftlichen Gesellschaft in Freiburg i. Br. durch einen mir zur Verfügung gestellten Betrag wesentlich gefördert.

A. Skita, z. Z. Einj.-Freiw.

³⁾ B. 45, 3218 [1912].

methode¹⁾ anzusehen ist, welche dazu dient, schwer lösliche Doppelbindungen mit Wasserstoff abzusättigen und so besonders aromatische und heterocyclische Stoffe in kolloider Lösung in ihre hydrierten Abkömmlinge zu überführen.

Wie ich zuerst beim Benzol und Chinolin gezeigt hatte, wird die für die Absättigung des aromatischen oder heterocyclischen Kerns erforderliche Menge Wasserstoff von einer kolloiden Platinlösung unter Bildung von Hexahydrobenzol und Dekahydrochinolin aufgenommen, wenn man eine mit kolloidem Platin geimpfte, essigsäure Lösung der genannten Stoffe, welche noch eine Platinverbindung — am besten Platinchlorwasserstoffsäure neben etwas Gummi arabicum — gelöst enthält, unter dem Überdruck von 1—3 Atm. mit Wasserstoff schüttelt. Man kann auch, wie bereits am Schluß der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilt wurde, in der Wärme arbeiten, um günstige Lösungsverhältnisse zu erzielen oder die Aufnahme von Wasserstoff zu beschleunigen, da die so erhaltene kolloide Lösung sehr beständig ist.

Während die Umwandlung der Ketone und Aldehyde in die entsprechenden Alkohole in vielen Fällen auch in nicht essigsaurer Lösung lediglich durch die Erhöhung der Platinkonzentration durchgeführt werden konnte²⁾, konnte bis auf einzelne Fälle, die an anderer Stelle erörtert werden sollen, die Überführung der aromatischen in die entsprechenden hydrocyclischen Stoffe bisher nur in essigsaurer Lösung durchgeführt werden. Aus diesem Grunde habe ich mich auch bei der Behandlung der Frage, ob und auf welche Art aromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone unter Verwendung der katalytischen Reduktionsmethoden in ihre hydrocyclischen Derivate überführt werden können, der eben beschriebenen Reduktionsmethode bedient, bei welcher Wasserstoff in essigsaurer Lösung in kolloider Platinlösung an den aromatischen Kern angelagert wird.

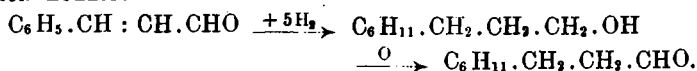
Wie in der letzten Abhandlung ausgeführt wurde, schienen die Aussichten für dieses Problem keine günstigen zu sein, da z. B. Benzaldehyd hierbei völlig zu Toluol und Hexahydrotoluol oder Benzophenon über Diphenylmethan zum Dodekahydro-diphenylmethan reduziert wurde. Es war also zu prüfen, erstens ob auch die anderen aromatischen Aldehyde und Ketone vor der Umwandlung des aromatischen Kerns in den hydroaromatischen eine Reduktion zu Kohlenwasserstoff erfahren und zweitens, auf welche Weise diese weitgehende Reduktion verhindert werden konnte, sei es durch Modifikation der Methode, sei es durch den Schutz, den verschiedene Deri-

¹⁾ A. Skita und W. A. Meyer, B. 45, 3589 [1912].

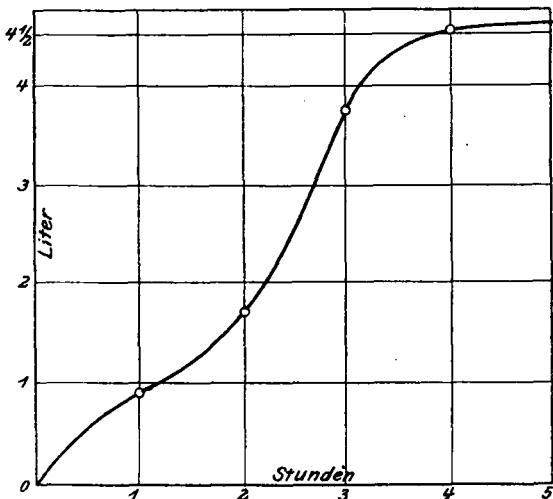
²⁾ Vergl. letzte Abhandlung.

vate der Ketone und Aldehyde gegen diese zu weit gehende Reduktion gewähren konnten.

Schon die katalytische Reduktion des Zimtaldehydes zeigte ein verschiedenes Verhalten von der des Benzaldehydes. Zwar war die Bildung von Kohlenwasserstoffen, Propyl- und Hexahydro-propylbenzol hier ebenfalls vorhanden, doch war diese Reaktion in den Hintergrund getreten, so daß als Hauptprodukt Hexahydro-phenylpropylalkohol erhalten wurde, eine stark riechende Flüssigkeit vom $\text{Sdp.}_{15} = 120 - 121^\circ$ und dem spez. Gew.₂₀ = 0.9358, welche dann mit überschüssiger heißer Chromsäure in den entsprechenden Aldehyd, den Hexahydrophenyl-propionaldehyd, ein Öl von starkem Aldehydgeruch, das den $\text{Sdp.}_{15} = 87 - 88^\circ$ zeigte, umgewandelt werden konnte:



Um den Hergang dieser Hydrierung zu ermitteln, ist auch auf die Isolierung der Reduktionsprodukte Wert gelegt worden, welche sich aus dem Zimtaldehyd durch Aufnahme von 1 und 2 Mol Wasserstoff gebildet haben. Im ersten Fall war Hydro-zimtaldehyd entstanden, aus welchem sich durch Aufnahme eines 2. Mols der Hydro-zimtalkohol gebildet hatte. Wir ersehen daraus, daß die Hydrierung derartig verläuft, daß zuerst aus dem gesättigten Aldehyd wesentlich der gesättigte, aromatische Alkohol gebildet wird, ehe dessen Reduktion zum hydrierten Alkohol einsetzt.



Aus der Absorptionskurve ist zunächst zu ersehen, daß der Unterschied der Absorptionsgeschwindigkeit für die rasche Absätti-

gung der aliphatischen Doppelbindung und die langsamere Reduktion der Aldehydgruppe ein durchaus normaler ist. Es ist aber nicht uninteressant, daß die Absorption des 2. Mols besonders in der zweiten Hälfte viel langsamer erfolgt, als die später einsetzende Kernhydrierung. Die Kurve zeigt also erst nach völliger Umwandlung in den gesättigten Alkohol ein deutliches Ansteigen der Absorption, bei welcher die Kernhydrierung stattfindet. Es ist nicht anzunehmen, daß Hydrozimtaldehyd ein Katalysatorgift ist, denn die Reduktion des Zimtaldehydes erfolgt, wie wir gesehen haben, in normaler Weise. Man könnte auch daran denken, diese Erscheinung mit einem Unterschied der Löslichkeit zwischen Hydrozimtaldehyd und Hydrozimt-alkohol zu erklären, doch besteht eine solche nicht. Zu einer befriedigenden Erklärung dieser merkwürdigen Tatsache gelangen wir hingegen durch die Annahme, daß zwischen Platinmetall und Platinverbindungen einerseits und den aromatischen Doppelbindungen andererseits sich Doppelverbindungen gebildet haben, welche die Übertragung des Wasserstoffes vermitteln, ähnlich wie dies in der vorhergehenden Arbeit für Stoffe mit aliphatischen Doppelbindungen wahrscheinlich gemacht wurde.

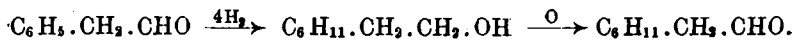
Daß diese Absorption etwas größer ist, als für 5 Mol vorhergesehen wurde, wurde durch die Aufarbeitung des Versuches klar, bei welcher sich zeigte, daß neben dem als Hauptprodukt entstandenen Hexahydrophenyl-propylalkohol die nicht unwesentliche Menge von ca. 10 % Kohlenwasserstoffgemisch — Propyl- und Hexahydropropylbenzol — entstanden war.

Bei der Reduktion des Phenyl-acetaldehydes, welche in gleicher Weise, wie die des Zimtaldehydes, durchgeführt wurde, konnte neben dem Hauptprodukt, dem Hexahydrophenyl-äthylalkohol, einer rosenartig riechenden Flüssigkeit vom Sdp. 206—209° die Bildung der Kohlenwasserstoffe, Äthylbenzol und Hexahydrobenzol, in höherem Maße wie bei der Reduktion des Zimtaldehydes beobachtet werden.

Bedeutend rascher und auch mit größerer Ausbeute an hydriertem Alkohol verlief die Reduktion des Phenylacetaldehydes, als er in Form des Acetates seiner Enolverbindung, nämlich als Phenylvinylacetat, der Reduktion unterworfen wurde. Da auch hier die Reduktion des aromatischen Kerns erst nach der Absättigung der aliphatischen Doppelbindung einsetzte, tut man gut, nach Umwandlung in Phenyläthylacetat das Reaktionsprodukt zu isolieren und es erst dann der Kernhydrierung zu unterwerfen, welche dann in zwei Stunden beendet ist. Das Acetat wird leicht verseift und wird aus dem alkalisch gemachten Reaktionsprodukt als freier Alkohol erhalten. Die Kohlenwasserstoffe Äthyl- und Hexahydro-äthylbenzol, in Menge von

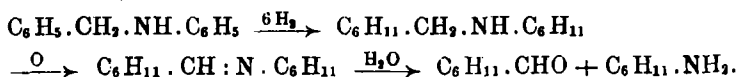
etwa 10 % erhalten, zeigen, daß in diesem Fall die Acetylierung als Schutz vor einer weitergehenden Reduktion wirksam war.

Die Oxyation des Hexahydrophenyl-äthylalkohols zu Hexahydrophenyl-acetaldehyd erfolgte mit heißer Chromsäure. Der erhaltene Aldehyd ist ein stark, aber nicht unangenehm riechendes Öl vom Sdp.₁₀ = 79–80°:



Der Schutz durch die Acylierung ist kein allgemeiner. Benzylacetat, Benzylbenzoat, sowie Benzaldehyd-diacetat lieferten bei der Reduktion, ähnlich wie Benzylalkohol und Benzaldehyd, Toluol. Wie stark die Verseifung ist, welche neben der Hydrierung stattfindet, zeigt die Tatsache, daß auch der Benzyläthyläther in überwiegender Menge zu Toluol verseift wurde. Aus diesem Grunde ist ein anderer Weg eingeschlagen worden, um aus Benzaldehyd den Hexahydrobenzaldehyd zu gewinnen.

Benzaldehyd und Anilin wurden zu Benzalanilin kondensiert und dieses mit Natrium und Alkohol zu Benzyl-anilin reduziert. Benzylanilin nimmt bei der katalytischen Reduktion 12 Atome Wasserstoff auf und geht hierbei in Dodekahydro-benzylanilin über. Durch Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung¹⁾ wurde die um 2 Wasserstoffatome ärmere Base, das Dodekahydro-benzalanilin, erhalten, welches sich in saurer Lösung rasch in Hexahydro-benzaldehyd und Cyclohexylamin spaltet:



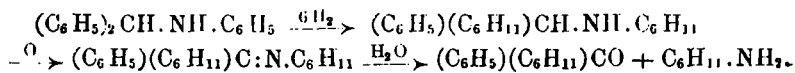
Durch die Einwirkung des Anilins auf den Benzaldehyd war also auf diesen ein Schutz ausgeübt worden, der die Reduktion des Benzaldehydes zu Toluol und Hexahydrotoluol verhindert hat.

Derselbe Schutz genügte auch beim Benzophenon, um es in Hexahydrobenzophenon umzuwandeln, während es ungeschützt, wie in der letzten Abhandlung ausgeführt wurde, zu Dodekahydro-diphenylmethan reduziert wurde.

Benzophenon und Anilin wurde zu Diphenylmethylenanilin kondensiert und dieses mit Natrium und Alkohol zu Phenylimino-diphenylmethan reduziert. Diese Base nahm bei der Kernhydrierung rasch 12 Wasserstoffatome auf und bildete als Hauptprodukt eine neue Base, das Dodekahydro-(phenylimino-diphenylmethan), deren Konstitution durch Oxydation mit Chromsäure ermittelt wurde; hierbei zerfiel diese Base in Hexahydrobenzophenon und Cyclohexylamin.

¹⁾ Vergl. z. B. D. R.-P. 92084 [1897].

Bei der Kernhydrierung des Phenylimino-diphenylmethans war also ein Benzolkern des Benzophenons, sowie der Benzolkern des Anilins hydriert worden:



Als Nebenprodukt hatte sich etwas Dodekahydro-diphenylmethan und Cyclohexylamin gebildet.

Bei der katalytischen Reduktion des Phenylimino-diphenylmethans wurde noch ein wesentlicher Unterschied in der Geschwindigkeit beobachtet, mit der die Aufnahme von 12 Wasserstoffatomen erfolgte, je nachdem bei der Reduktion Platinchlorwasserstoffsäure oder aus dieser hergestelltes kolloides Platin verwendet wurde.

Die beiden Versuche, welche genau mit denselben Gewichtsmengen ausgeführt wurden, zeigten, daß die Wasserstoffaufnahme bei Verwendung von Platinchlorwasserstoffsäure bei einem Überdruck von 1 Atm. bereits in 20 Minuten beendet war, während sie unter dem Einfluß von kolloidalem Platin 60 Minuten erforderte, selbst wenn der Überdruck auf 3 Atm. erhöht wurde. Daß die Reduktion unter Verwendung von kolloidalem Platin langsamer als mit Platinchlorwasserstoffsäure verlief, spricht ebenfalls für die Anwesenheit von Doppelverbindungen, welche die Übertragung des Wasserstoffes vermitteln, die also als Reaktionsüberträger wirksam sind und welche sich leichter aus der Platinverbindung als aus kolloidalem Platin selbst durch Reaktion mit dem aromatischen Stoff bilden können.

Es liegen also sowohl bei den katalytischen Reduktionen der aliphatischen, wie auch der aromatischen Doppelbindungen eine Reihe von Anzeichen dafür vor, daß die katalytische Reduktion mit Edelmetallen und deren Verbindungen nicht einfach durch die Tatsache erklärt werden kann, daß der an dem Metall aktivierte Wasserstoff die Reduktion bedingt. Ohne Zweifel braucht diese Vorstellung eine Erweiterung, denn sie steht mit der Tatsache der molekularen Absorption des Wasserstoffes bei ungesättigten Aldehyden ebenso wenig im Einklang, wie mit der Tatsache, daß die Reduktion bei Verwendung von Platinverbindungen schneller als mit kolloidalem Platin verläuft. Nach der alten Vorstellung müßte die Absorption im ersten Falle bis zur endgültigen Absättigung der leicht reduzierbaren Doppelbindungen erfolgen, und im zweiten Falle müßte die Reduktion, dem gleichen Platingehalt entsprechend, gleich schnell verlaufen. Hierzu kommt noch, daß die Aldehyd- und Ketonreduktion sowie die Reduktion der aromatischen Doppelbindungen, welche bei zu geringer Platinkonzentration überhaupt nicht eintritt, am besten erklärt werden

kann durch Doppelverbindungen, welche erst bei genügender Konzentration des Platins entstehen, oder deren Existenz durch gewisse Zusätze, in erster Linie durch Essigsäure, beschleunigt wird.

Wenn wir daher annehmen, daß die Wasserstoffaufnahme über Doppelverbindungen zwischen den ungesättigten Stoffen und Platinverbindungen erfolgt, an welchen der Wasserstoff aktiviert wird, so wird den erwähnten neuen Tatsachen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Wieland¹⁾ und Fokin²⁾ Rechnung getragen sein, ohne daß wir Wesentliches von der van't Hoff'schen Vorstellung des aktivierten einatomigen Wasserstoffes aufzugeben brauchen.

In der heutigen Abhandlung ist ferner gezeigt worden, daß man die katalytische Reduktion, welche in der vorliegenden Form den stärksten der uns bekannten Reduktionsmethoden — den mit Jodwasserstoff oder Amylalkohol und Natrium — in ihrer Wirksamkeit gleichzustellen ist, derart regulieren kann, daß — durch Derivate geschützt — sonst leichter reduzierbare Gruppen bei der Überführung eines aromatischen Stoffes in einen hydroaromatischen stabilisiert werden können, womit die eingangs gestellte Aufgabe, aromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone mit Hilfe der katalytischen Reduktion in ihre hydrocyclischen Derivate zu überführen, ganz allgemein gelöst wurde.

Experimenteller Teil.

(Gemeinsam mit W. Brunner.)³⁾

Über die stufenweise und vollständige Reduktion des Zimtaldehydes.

*Umwandlung von Zimtaldehyd in Hydro-zimtaldehyd unter Aufnahme von
1 Mol Wasserstoff.*

10 g Zimtaldehyd, in 100 ccm Weingeist gelöst, wurden mit einer Auflösung von 10 ccm 1-prozentiger Palladiumchlorürlösung, 20 ccm einer 2-prozentigen Gummi-arabicum-Lösung und 30 ccm Wasser versetzt. Diese Lösung absorbierte in 1 Stunde 1820 ccm Wasserstoff, d. h. die für 1 Mol berechnete Menge. Nach dieser Wasserstoffaufnahme war das Palladium ausgeflockt, und es fand keine Absorption mehr statt. Der Alkohol wurde nach dem Abfiltrieren des Palladiums im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt, wodurch eine gelbe Flüssigkeit abgeschieden wurde, die

¹⁾ B. 45, 3578 [1912].

²⁾ Z. 42, 1074.

³⁾ Hrn. F. Bitterich, der uns bei der Ausführung einiger Versuche und Analysen unterstützt hat, möchten wir bei dieser Gelegenheit unseren Dank aussprechen.

ausgeäthert, mit geglühter Pottasche getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers rektifiziert wurde.

Fast alles erwies sich durch den Sdp. 224° als Hydrozimtaldehyd, was noch durch Schütteln einer Probe mit konzentrierter Bisulfidlösung besonders nachgewiesen wurde. Ein kleiner Teil, 0.8 g, destillierte um 257°, dem Siedepunkt des Zimtalkohols, und erstarrte nach der Destillation zu einer Krystallmasse.

Reduktion des Zimtaldehydes zu Hydro-zimtalkohol unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff.

6 g Zimtaldehyd, gelöst in 45 ccm Eisessig, wurden in eine Auflösung von 10 ccm 5-prozentiger Platinchlorwasserstoffsäure, 25 ccm 2-prozentiger Gummi-arabicum-Lösung und 10 ccm Impllösung eingetragen. Die für 1 Mol Wasserstoff berechneten 1090 ccm waren unter dem Überdruck 1 Atm. in $\frac{1}{2}$ Stunde absorbiert, während das 2. Mol Wasserstoff erst in 6 Stunden aufgenommen war. Es fand dann nur noch eine minimale Wasserstoffabsorption statt, trotzdem unter 3 Atm. Überdruck gearbeitet wurde. Das aus der neutralisierten Reaktionsflüssigkeit ausgeätherte Reaktionsprodukt wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Etwa 0.3 g siedeten bei 157°, während die Hauptfraktion bei 234—239° destillierte und nach der 2. Destillation den für Phenyl-propylalkohol richtigen Sdp. 235° zeigte.

Neben wenig Propyl-benzol hatte sich in der Hauptsache Phenylpropylalkohol gebildet, was noch durch Analyse und Acetatbildung nachgewiesen wurde.

0.1661 g Sbst.: 0.1298 g H_2O , 0.4827 g CO_2 .

$C_9H_{12}O$ (136). Ber. C 79.4, H 8.80.

Gef. » 79.6, » 8.68.

Das Acetat zeigte den richtigen Sdp. 243—244° (korr.).

Umwandlung von Zimtaldehyd zu Hexahydrophenyl-propylalkohol unter Aufnahme von 5 Mol Wasserstoff.

5 g Zimtaldehyd Sdp.₃₀ = 128—130°, gelöst in 50 ccm Eisessig, 10 ccm 10-prozentiger Platinchlorwasserstoffsäure, 30 ccm 2-prozentiger Gummi-arabicum-Lösung und 16 ccm Impllösung von 0.003 g Platin in 1 ccm, nahmen unter dem Überdruck von 3 Atm. die theoretische Menge Wasserstoff, d. i. 4.5 l, in 5 Stunden auf. Davon das 1. Mol in $\frac{1}{2}$ Stunde, das 2. Mol in $1\frac{1}{2}$ Stunden und die 3 letzten Mole in 3 Stunden. Nach dieser Aufnahme flaute die Absorption bis auf ein Minimum rasch ab. Das Reaktionsprodukt wurde aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf destilliert. Das Öl wurde frakti-

oniert. Nach einem Vorlauf von 140—215°, destillierte die Hauptmenge von 215—230° und ein geringer Nachlauf bis 240°. Die Hauptfraktion wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert und ergab ein Acetat vom Sdp.₁₅ = 120—121°.

0.3678 g Sbst.: 0.9707 g CO₂, 0.3442 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₂ (184). Ber. C 71.73, H 10.86.

Gef. » 71.98, » 10.47.

Das Acetat hatte das spez. Gewicht 0.9398 bei 20°.

Durch Kochen mit Barytwasser wurde aus dem Acetat der Alkohol erhalten, der nach der 2. Destillation bei 222—224° siedete.

0.2101 g Sbst.: 0.5861 g CO₂, 0.2364 g H₂O.

C₉H₁₈O (142). Ber. C 75.98, H 12.76.

Gef. » 76.08, » 12.59.

Der Hexahydrophenyl-propylalkohol (Hexahydro-γ-oxy-propylbenzol) ist eine wasserhelle Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und dem spez. Gew.₂₀ = 0.9358.

Auf die Isolierung der bereits bekannten Kohlenwasserstoffe, des Vorlaufes, Propyl-benzol Sdp. 157° und Hexahydro-propylbenzol Sdp. 147°, haben wir verzichtet. Die kleine Menge Nachlauf erwies sich durch ihren höheren Siedepunkt als Phenyl-propylalkohol.

Oxydation von Hexahydrophenyl-propylalkohol zu Hexahydrophenyl-propionaldehyd (Aldehyd der β-Hexahydrophenyl-propionsäure) mit Chromsäure.

8 g Alkohol, gelöst in der gleichen Menge Eisessig, wurden zu einer heißen Lösung von 6 g Natriumbichromat, 70 ccm Wasser und 4 g konzentrierter Schwefelsäure hinzugetropt und unter Rückflußkühlung 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Lösung tiefgrün färbte. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat ausgeäthert und nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Zur Reinigung des Rohaldehyds wurde das Semicarbazon hergestellt, das aus Benzol-Petroläther in kleinen, weißen Krystallen vom Schmp. 128° (korr.) erhalten wurde.

0.1056 g Sbst.: 0.2345 g CO₂, 0.0929 g H₂O.

C₁₀H₁₈ON₃ (197). Ber. C 60.85, H 9.71.

Gef. » 60.56, » 9.85.

Das Semicarbazon wurde durch Kochen mit Oxalsäure¹⁾ zerlegt und der Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Er wurde im Kohlensäurestrom destilliert und hatte nach der zweiten Destillation den Sdp.₁₅ = 87—88°. Er zeigte einen starken, aber nicht unangenehmen Aldehydgeruch und die üblichen Aldehydreaktionen. Ausbeute 3 g.

¹⁾ Wallach, A. 347, 333 [1906].

0.2068 g Sbst.: 0.5823 g CO₂, 0.2157 g H₂O.

C₉H₁₆O (140). Ber. C 77.07, H 11.51.

Gef. » 76.80, » 11.67.

Als Rückstand der Aldehyd-Destillation verblieb in geringer Menge ein höher siedendes Öl, wahrscheinlich ein polymerisierter Aldehyd.

Umwandlung von Phenyläthyl-acetat in Hexahydrophenyl-äthylalkohol (Hexahydro-β-oxyäthyl-benzol) unter Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff.

3.9 g frisch destilliertes Phenyl-äthylacetat, Sdp.₁₃ = 118–120°, wurden in 30 ccm Eisessig gelöst mit 10 ccm 5-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, 10 ccm kolloider Impflösung und 5 ccm einer 2-proz. Gummi-arabicum-Lösung versetzt. Unter dem Überdruck von 3 Atm. mit Wasserstoff geschüttelt, wurden die für 3 Mol berechneten 1700 ccm Wasserstoff in 2 Stunden absorbiert, worauf eine weitere Absorption nicht mehr beobachtet wurde. Das Reaktionsprodukt wurde aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Äther aufgenommen und nach dem Vertreiben des Äthers destilliert. Es ging eine farblose Flüssigkeit von angenehmem an Rosenöl erinnerndem Geruch über, welche bei der zweiten Destillation den Sdp. 206–209° zeigte.

0.1356 g Sbst.: 0.3718 g CO₂, 0.1511 g H₂O.

C₈H₁₆O (128). Ber. C 74.87, H 12.49.

Gef. » 74.77, » 12.38.

Das Acetat, durch Erwärmen des Alkohols mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung hergestellt, zeigte den Sdp.₁₅ = 101°.

0.1948 g Sbst.: 0.5035 g CO₂, 0.1845 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.6, H 10.6.

Gef. » 70.5, » 10.5.

Oxydation von Hexahydrophenyl-äthylalkohol zu Hexahydrophenyl-acetaldehyd (Aldehyd der Hexahydrophenyl-essigsäure).

5 g Alkohol, gelöst in 5 ccm Eisessig, wurden zu einer heißen Auflösung von 4 g Kaliumbichromat, 46 ccm Wasser und 2.5 g Schwefelsäure hinzugefügt und bis zur Grünfärbung gekocht (etwa 3/4 Stunden). Das Oxydationsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert und das auf dem Destillat schwimmende Öl mit Äther aufgenommen, welches nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers mit einer Auflösung von Semicarbazid-chlorhydrat, Natriumacetat und verdünntem Alkohol mehrere Stunden geschüttelt wurde. Das ausgefallene Semicarbazon schmolz nach dem Krystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 153°.

0.2048 g Sbst.: 0.4420 g CO₂, 0.1726 g H₂O.

C₉H₁₇ON₃. Ber. C 59.00, H 9.30.

Gef. » 58.86, » 9.43.

Das Semicarbazon wurde unter Zusatz der berechneten Menge Oxalsäure mit Wasserdampf zerlegt, der übergelende Aldehyd ausgeäthert, getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers destilliert. Nach der zweiten Destillation wurde ein Öl in Menge von 1.7 g = 34 % der Theorie bei 79–80° und 10 mm erhalten.

Analyse des Hexahydrophenyl-acetaldehyds.

0.1463 g Sbst.: 0.4056 g CO₂, 0.1461 g H₂O.

C₈H₁₄O. Ber. C 76.20, H 11.10.

Gef. » 76.35, » 11.18.

Umwandlung von Benzaldehyd in Hexahydro-benzaldehyd.

Aus Benzaldehyd und Anilin wurde zunächst Benzal-anilin (Schmp. 300°) hergestellt und dieses in bekannter Weise mit Natrium und Alkohol in Benzyl-anilin umgewandelt.

Dodekahydro-benzylanilin. 15 g Benzylanilin, gelöst in 150 ccm Eisessig, wurden in eine Lösung von 60 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, 22 ccm 10-proz. Gummi-arabicum-Lösung und 15 ccm Impflösung eingetragen. Die kolloide Lösung nahm bei Zimmertemperatur und 3 Atm. Überdruck sehr rasch Wasserstoff auf, so daß die theoretisch berechnete Menge von 12.3 l Wasserstoff bereits in 3 Stunden aufgenommen war. Nach dieser Zeit war das Platin ausgefallen und es erfolgte keine nennenswerte Wasserstoffaufnahme mehr. Die vom Platin abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit konzentrierter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Das nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers erhaltene Öl ergab bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck als Hauptfraktion 10.8 g einer Base vom Sdp. 265–275°. Diese Base, in Äther gelöst und mit konzentrierter Salzsäure versetzt, ergab ein salzsaures Salz, welches aus Alkohol-Äther umkrystallisiert, bei 305° (korr.) schmolz.

Die aus dem salzsauren Salz durch Natronlauge gewonnene freie Base siedete bei 270°.

0.1618 g Sbst.: 0.4758 g CO₂, 0.1832 g H₂O.

C₁₃H₂₅N (194). Ber. C 80.0, H 12.8.

Gef. » 80.2, » 12.7.

Diese mit Wasserdämpfen flüchtige Base bildet mit salpetrigsaurem Natrium und Salzsäure ein Nitrosamin, welches mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure die Liebermannsche Reaktion zeigt und aus welchem man mit Zink in saurer Lösung die Base wiedererhalten kann.

Bei der Reduktion des Benzylanilins wurde noch ein Vorlauf von 3.5 g erhalten, der etwa zu gleichen Teilen aus Cyclohexylamin und Hexahydro-toluol bestand.

Oxydation zu Dodekahydro-benzalanilin: Hexahydro-benzaldehyd. Weder die Oxydation mit Chromsäure noch mit Bleisuperoxyd führten zum gewünschten Aldehyd. Diese Oxydation gelang jedoch in brauchbarer Ausbeute mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung.

10 g Dodekahydro-benzylanilin wurden in einem Filtrierstutzen mit 40 ccm reinem Aceton versetzt. Zu dieser mit Eis gekühlten Lösung wurden unter Rühren im Verlauf einer Stunde 5.4 g Kaliumpermanganat, gelöst in 90 ccm Aceton und 20 ccm Wasser, tropfenweise zugefügt. Es wurde einige Stunden weitergerührt und ohne weitere Kühlung über Nacht stehen gelassen. Hierauf wird der abgeschiedene Braunstein abgesaugt, das Aceton abdestilliert, das so erhaltene gelbe Öl mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und mit Wasserdämpfen destilliert. Hierbei gehen reichliche Mengen Aldehyd über.

Der ätherische Auszug des Destillats liefert nach dem Abdampfen des getrockneten Äthers bei der Destillation 2.7 g Hexahydro-benzaldehyd = 42 % der Theorie vom Sdp. 160—165°.

Das Semicarbazon des Hexahydro-benzaldehyds erwies sich durch seinen Schmelzpunkt sowie durch die Analyse identisch mit dem bereits von Wallach hergestellten Semicarbazon des Hexahydro-benzaldehyds (Schmp. 167° (korr.)).

5.52 mg Subst.: 11.530 mg CO₂, 4.317 mg H₂O.

C₈H₁₅N₃O (169). Ber. C 56.80, H 8.9.

Gef. » 56.97, » 8.75.

Umwandlung von Benzophenon in Hexahydro-benzophenon unter Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff.

20 g Diphenylmethylen-anilin nach C. Graebe¹⁾ durch Kondensation von Benzophenon und Anilin hergestellt, wurden in 150 g Äthylalkohol gelöst und mit 10 g Natrium zu Phenylimino-diphenylmethan reduziert²⁾).

Aus dem salzsauren Salz dieser Base (aus Methylalkohol mit Äther gefällt), Schmp. 202.5° (korr.), wurde mit Natronlauge die freie Base vom Sdp.₁₂ = 224—225° abgeschieden.

Umwandlung von Phenylimino-diphenylmethan zu Dodekahydro-[phenylimino-diphenylmethan] unter Aufnahme von 6 Mol Wasserstoff.

5 g Phenylimino-diphenylmethan, gelöst in 113 ccm Eisessig wurden in eine Auflösung von 35 ccm 10-prozentiger Platinchlorwasserstoffsäure, 17 ccm Impflösung, 10 ccm 2-prozentiger Gummi-arabicum-Lösung, 75 ccm Wasser und 100 ccm Eisessig eingetragen. Beim Zusammen-

¹⁾ B. 32, 1689 [1899].

²⁾ O. Fischer, A. 241, 330 [1887]

gießen der beiden auf 50° erwärmten Flüssigkeiten bildete sich ein gelblicher Niederschlag; die Flüssigkeit nahm bei 1 Atm. Überdruck sehr rasch Wasserstoff auf und ging in den kolloiden Zustand über. Nach der Aufnahme von 6 Mol Wasserstoff war alles Platin ausgefallen.

Es wurde noch ein zweiter Versuch ausgeführt, um festzustellen, ob diese Reduktion unter Anwendung von kolloidem Platin mit anderer Geschwindigkeit wie unter Anwendung von Platinchlorwasserstoffsäure verlaufen würde. Wir haben deshalb unter Verwendung derselben Substanzmengen die essigsaure Lösung der Platinchlorwasserstoffsäure zuerst mit Wasserstoff geschüttelt und die so entstandene kolloide Lösung bei 50° mit der vorgewärmten essigsauren Lösung der zu reduzierenden Base versetzt. Die Absorption wurde bei 50° in der elektrisch angeheizten Absorptionsflasche ausgeführt, wobei folgende Absorptionen festgestellt wurden.

a) mit Platinchlorwasserstoffsäure	b) mit kolloider Platinlösung
Absorption von 3 Mol. 5 Minuten	Absorption von 3 Mol. 25 Minuten
» 6 » . 20 »	» 6 » . 60 »

Die Reduktion unter Verwendung von kolloider Platinlösung erfolgte also ungleich langsamer und konnte erst dann in 60 Minuten durchgeführt werden, wenn der Wasserstoffdruck auf 3 Atm. erhöht wurde, während die Reduktion mit Platinchlorwasserstoffsäure unter dem Überdruck 1 Atm. bereits in 20 Minuten beendet war.

Die Aufarbeitung beider Versuche ergab dasselbe Resultat. Nach dem Neutralisieren und Ausäthern wurde das Reaktionsprodukt destilliert. Es wurden erhalten 0.3 g einer Base, die durch den Sdp. 134°, sowie durch ihr salzsaures Salz vom Schmp. 205° als Cyclohexylamin charakterisiert wurde. Die 2. Fraktion bestand in einer Flüssigkeit vom Sdp.₇₆₀ = 247°, welche in Menge von 1.3 g erhalten, sich als hydriertes Diphenylmethan erwies. Die Hauptfraktion zeigte den Sdp.₂₀ = 180—200°. Es war eine Base, welche in Äther gelöst und mit trockner Salzsäure als salzsaures Salz ausgefällt wurde. Die aus Alkohol-Äther krystallisierten Nadeln des salzsauren Salzes schmolzen zwischen 276—277° (korr.).

Die mit Natronlauge freigemachte Base zeigte den Sdp.₁₂ = 189°. Sie erwies sich durch die Analyse als Dodekahydro-[phenylimino-diphenylmethan].

0.2368 g Sbst.: 0.7307 g CO₂, 0.2227 g H₂O.

C₁₅H₂₉N (271). Ber. C 84.07, H 10.78.

Gef. » 84.16, » 10.53.

Bei der katalytischen Reduktion von Phenylimino-diphenylmethan hatte sich noch ein Kohlenwasserstoff vom Sdp. 247—248° gebildet, der sich auch durch die Analyse als Dodekahydro-diphenylmethan erwies.

5.465 mg Sbst.: 17.340 mg CO₂, 6.466 mg H₂O.

C₁₃H₂₄ (180). Ber. C 86.70, H 13.30.

Gef. » 86.54, » 13.24.

Oxydation der Base C₁₉H₂₉N.

Dodekahydro-[phenylimino-diphenylmethan] wurde mit der zu der Oxydation theoretisch erforderlichen Menge Natriumbichromat und der 20-fachen Menge 50-prozentiger Schwefelsäure etwa 1 Stunde auf dem Rückflußkühler unter öfterem Umschütteln erwärmt, bis die Grünfärbung vollständig eingetreten war, was ca. 1 Stunde erforderte. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasserstoff verdünnt und das Keton mit Wasserdampf abdestilliert. Es wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in das Oxim überführt, welches den Schmp. 111° zeigte, also identisch mit dem bereits von V. Meyer¹⁾ erhaltenen Oxim war.

Das aus diesem Oxim freigemachte Keton erwies sich durch seine Analyse als Hexahydro-benzophenon.

0.2137 g Sbst.: 0.6482 g CO₂, 0.1688 g H₂O.

C₁₂H₁₆O (188). Ber. C 82.92, H 8.57.

Gef. » 82.73, » 8.84.

Das Semicarbazon des Hexahydrobenzophenons wurde aus Benzol-Petroläther in Krystallen vom Schmp. 175° erhalten.

0.2058 g Sbst.: 0.5181 g CO₂, 0.1461 g H₂O.

C₁₄H₁₉N₃O (245). Ber. C 68.6, H 7.8.

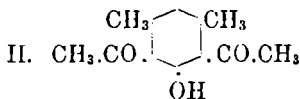
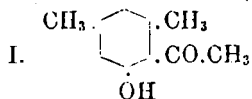
Gef. » 68.63, » 7.94.

209. K. v. Auwers und E. Borsche:

Zur Kenntnis des *symm. m*-Xylenols.

(Eingegangen am 8. Oktober 1915.)

Es ist bereits kurz mitgeteilt worden²⁾, daß bei der Behandlung des *symm. m*-Xylenol-methyläthers mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid im Gegensatz zu der bekannten Regel anstatt des zu erwartenden *p* Oxyketons die beiden *ortho*-Derivate I und II in wechselndem Mengenverhältnis gebildet werden.



Bewiesen wird dies durch die folgenden Tatsachen.

¹⁾ B. 30, 1897 [1897].

²⁾ B. 48, 90 [1915].