

angesäuert; die ausgeschiedene Pelargonsäure wurde mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther abgetrieben und der Rest im Exsiccator getrocknet: farblose Flüssigkeit (annähernd 0.2 g), riecht nach Pelargonsäure; Molekulargewicht (mit KOH-Lösung titriert) 157.9 (ber. 158.1)

0.1162 g Ag-Salz: 0.0478 g Ag. — $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 40.71. Gef. Ag 41.14.

6) p-Phenyl-diphenyl.

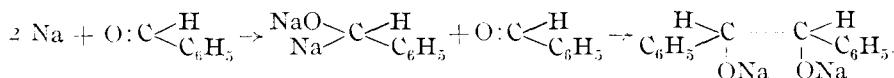
Das in unserer ersten Mitteilung erwähnte Nebenprodukt der Einwirkung von Mg auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ — eine farblose, krystallinische Substanz vom Schmp. 209—211° — schmolz nach dem Sublimieren bei 211—212°; nach Schultz¹⁴⁾ soll p-Phenyl-diphenyl bei 205°, nach Carnelley¹⁵⁾ bei 212—213° schmelzen.

0.1314 g Sbst.: 0.4534 g CO_2 , 0.0714 g H_2O .
 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$. Ber. C 93.87, H 6.13. Gef. C 94.10, H 6.08.

299. Paul Schorigin, W. Issaguljanz und A. Gussewa: Über die Einwirkung von Metallen auf Aldehyde.

(Eingegangen am 14. August 1933.)

In der voranstehenden Abhandlung haben wir erwähnt, daß durch ein Körnchen Jod aktiviertes Magnesium mit Benzaldehyd ziemlich energisch unter Bildung von Benzoin reagiert. Diese Beobachtung veranlaßte uns, die Einwirkung von verschiedenen Metallen auf aromatische und aliphatische Aldehyde näher zu untersuchen. In der Literatur findet man nur spärliche Angaben darüber. So haben Beckmann und Paul¹⁾ bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Benzaldehyd Hydro-benzoin erhalten; sie formulieren diese Reaktion in folgender Weise: $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{COH} + 2 \text{Na} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{ONa})\text{CH}(\text{ONa})\text{C}_6\text{H}_5$
 $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$. Nach Nef²⁾ soll diese Reaktion nach folgendem Schema vor sich gehen:



Auf die interessanten Untersuchungen von Schlenk und Mitarbeitern³⁾ über die sog. Metallketyle — Einwirkungsprodukte von metallischem Na (bzw. K) auf Diarylketone — möchten wir hier nur ganz kurz hinweisen. Nach Schlenk sollen die Metallketyle Verbindungen mit 3 wertigem C-Atom sein: $\text{Ar}_2\text{CO} + \text{Na} \rightarrow \text{Ar}_2\text{C}.\text{ONa}$; vor kurzem hat aber Bachmann⁴⁾ gezeigt, daß in Wirklichkeit ein stark (zu 99 %) nach rechts verschobenes Gleichgewicht zwischen monomolekularen Metallketylen und bimolekularen Pinaconaten besteht: $2 \text{Ar}_2\text{CO} + 2 \text{Na} \rightleftharpoons 2 \text{Ar}_2\text{C}.\text{ONa} \rightleftharpoons \text{Ar}_2\text{C}(\text{ONa}).(\text{NaO})\text{C}\text{Ar}_2$.

¹⁾ A. 174, 230.

¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 37, 712.

¹⁾ A. 266, 1 [1891].

²⁾ A. 308, 264 [1899].

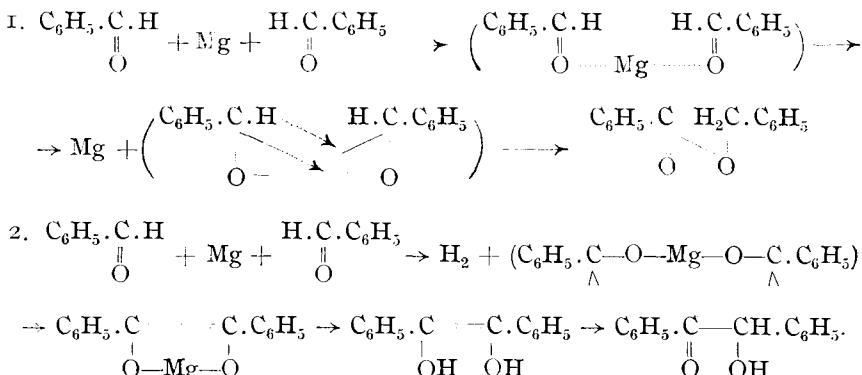
³⁾ B. 44, 1183 [1911], 46, 2840 [1913], 47, 486 [1914].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 1179 [1933].

Schaaf⁵⁾ hat gefunden, daß metallisches Kupfer sich in Benzaldehyd (bei Gegenwart von Benzol oder Toluol) unter Bildung einer grünen Flüssigkeit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH} \longrightarrow \text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ löst; diese scheidet schwerlösliche grüne Krystalle ab, die vielleicht ein Cu-Alkoholat des Hydrobenzoins von nebenstehender Formel sind.

Bei unseren Versuchen haben wir den Benzaldehyd mit der gleichen Menge Toluol (zur Mäßigung der Reaktion) verdünnt und mit verschiedenen Mengen Mg-Späne (0.5 bzw. 0.05 g-Atom Mg auf 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COH}$) + 1 Jod-Krystall 2–4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach zweckmäßiger Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde im ersten Falle (mit 0.5 g-Atom Mg) Benzoin (Ausbeute an rohem Produkt etwa 40 %, an reinem etwa 20 % d. Th.), im zweiten Fall (mit 0.05 g-Atom Mg) Benzylbenzoat (Ausbeute etwa 77 % d. Th.) erhalten. Nebenbei sei bemerkt, daß unser Benzoin, wie auch ein in der gewöhnlichen Weise (mit Hilfe von KCN) dargestelltes Präparat bei der (OH)-Bestimmung nach Zerevitinoff die Anwesenheit von annähernd 1.70 (OH), anstatt 1.00 (OH), je Molekül zeigte; offenbar wird Benzoin in Pyridin-Lösung in beträchtlichem Umfang enolisert⁶⁾: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Da Gomberg und Bachmann⁷⁾ Benzoin aus Benzoesäure-estern mit Hilfe von $\text{Mg} + \text{MgJ}_2$ dargestellt haben, könnte man vermuten, daß das Benzoin bei unseren Versuchen aus primär gebildetem Benzylbenzoat entsteht; wir haben jedoch eine Toluol-Lösung von Benzylbenzoat (1 Mol.) mit Mg-Spänen (0.5 g-Atom) + 1 Jod-Krystall 6 Stdn. ohne Erfolg gekocht; der Ester wurde quantitativ zurückgewonnen. Ebenso erfolglos war 7-stdg. Kochen von Benzaldehyd (in Toluol-Lösung) mit MgO. Man muß also vorläufig schließen, daß die Einwirkung kleiner Mengen Mg auf Benzaldehyd eine katalytische, die äquivalenter Mengen dagegen eine chemische ist. In diesem Fall könnte man die beiden Prozesse vielleicht wie folgt formulieren:



Als wir dann die Einwirkung von Magnesium auf Anisaldehyd und Piperonal untersuchten, fanden wir, daß der Anisaldehyd Anisil

⁵⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **126**, 237 [1922].

⁶⁾ Scheuing, A. **440**, 72 [1924], hat gefunden, daß Benzoin durch KOH teilweise zu seinem Dienolat, d. h. zu Stilbendiolkalium, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OK})\cdot\text{C}(\text{OK})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, umgelagert wird.

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2762 [1928].

ergibt, während Piperonal überhaupt nicht reagiert. Das Anisol bildet sich offenbar durch Oxydation von primär entstehenden Anisoin: $2\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{O}} \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, denn Fischer und Stoffers⁸⁾ haben bei der Umsetzung von Arylmagnesiumsalzen mit CO unter Druck die Autoxydation der primär entstehenden Benzoine zu den entsprechenden Benzilen beobachtet.

Von anderen Metallen haben wir das Verhalten von Cu, Zn, Al und Fe untersucht und gefunden, daß mit HgCl_2 -Lösung angeätzte Al-Späne mit einer Lösung von Benzaldehyd in Toluol sehr energisch, unter merklicher Auflösung von Al und Bildung von Benzoin (Ausbeute etwa 60% d. Th.), reagieren. Die anderen, oben erwähnten Metalle waren wirkungslos; nur bei Anwendung von Kupfer wurde die Ausscheidung ziemlich kleiner Mengen grüner Krystalle beobachtet, die aber, im Gegensatz zu den Angaben von Schaaß, sehr unbeständig waren: schon beim Liegen an der Luft schlug ihre grüne Farbe in blau um, und bei der Einwirkung von Salzsäure wurden sie vollkommen farblos.

Aliphatische Aldehyde reagieren ebenfalls mit Mg und Al, aber in ganz anderer Richtung als die aromatischen: sie erleiden unter Abspaltung von Wasser eine Kondensation zu bimolekularen ungesättigten Aldehyden: $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH} + \text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH} \rightarrow \text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH:C(R)} \cdot \text{COH} + \text{H}_2\text{O}$. In diesem Falle ist die Menge des angewandten Mg (0.5 oder 0.05 g-Atom) ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Der Isovaleraldehyd lieferte das bereits bekannte α -Isopropyl- β -isobutyl-acrolein (Düosovaleraldehyd)⁹⁾, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH:C(COH)} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, der *n*-Caprylaldehyd das noch nicht beschriebene α -*n*-Hexyl- β -*n*-heptyl-acrolein: $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CH:C(COH)} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CH}_3$, eine farblose Flüssigkeit von schwachem, fettartigem Geruch: Sdp.₅ 148–149°, $d_{20}^{20} = 0.8483$, $n_D^{20} = 1.4612$. Dieser ungesättigte Aldehyd zeichnet sich durch große Unbeständigkeit und leichte Oxydierbarkeit an der Luft aus. Dasselbe Produkt erhielten wir bei der Reaktion des *n*-Caprylaldehyds mit Al-Spänen.

Beschreibung der Versuche.

i) Benzoin aus Benzaldehyd.

Ein Gemisch von 20 g Benzaldehyd, 20 g Toluol und 2.2 g Magnesium-Spänen (0.5 g-Atom Mg auf 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COH}$) + 1 Krystall Jod wurde 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das Produkt — eine braune Masse, die beträchtliche Mengen Mg enthielt — wurde nach dem Erkalten mit Wasser und verd. Salzsäure versetzt. Das obenauf schwimmende Öl wurde abgetrennt und mit Soda-Lösung ausgewaschen (aus der alkalischen Lösung wurden beim Ansäuern etwa 0.5 g Benzoesäure gewonnen); dann wurde das Toluol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die Hauptfraktion (8 g, Sdp., 168–171°) ergab beim Krystallisieren aus heißem Alkohol annähernd 4 g farbloser Krystalle vom Schmp. 133°; eine Mischprobe mit Benzoin zeigte keine Schmp.-Depression.

⁸⁾ A. 500, 253 [1933].

⁹⁾ Dazu sei bemerkt, daß Riban (Bull. Soc. chim. France [2] 18, 62 [1872]) Diisovaleraldehyd beim Erhitzen von Isovaleraldehyd mit Zink im Rohr auf 140° erhalten hat; dieselbe Kondensation beobachtete er auch beim Erhitzen von Isovaleraldehyd allein auf 220–230°.

Bei der Anwendung von Aluminium wurde ein Gemisch von 20 g Benzaldehyd, 20 g Toluol und 2,5 g Al-Spänen (mit $HgCl_2$ -Lösung angeätzt, dann rasch nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und getrocknet) 1,5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Umsetzung vollzieht sich sehr energisch, unter Aufkochen des Gemisches. Das nach dem Versetzen mit verd. Salzsäure abgetrennte Öl schied beim Stehen Krystalle (etwa 6 g) ans, die abfiltriert wurden. Das übrig gebliebene Öl wurde im Vakuum destilliert; hierbei gingen 6 g bei $169-171^0$ (7 mm Druck) über, das Destillat erstarre nach dem Erkalten krystallinisch. Die Ausbeute an Benzoin (Schmp. nach dem Umrystallisieren aus Alkohol 133^0) betrug insgesamt 12 g (60 % d. Th.).

0.1085 g Sbst.: 0.3142 g CO_2 , 0.0548 g H_2O .

$C_{14}H_{12}O_2$. Ber. C 79.21, H 5.70. Gef. C 78.98, H 5.65.

Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinoff (in Pyridin): 0.2075 g Sbst.: 39.6 ccm CH_4 (19^0 , 753.8 mm). Ber. für $C_{14}H_{11}O(OH)$: 8.02 % (OH) = 1.00 (OH). Gef. 13.52 % (OH) = 1.69 (OH). — 0.1292 g nach der KCN-Methode dargestelltes Benzoin: 26.0 ccm CH_4 (27^0 , 748.7 mm). Gef. 13.79 % (OH) = 1.72 (OH).

2) Benzylbenzoat aus Benzaldehyd.

20 g Benzaldehyd (1 Mol.), 20 g Toluol, 0,2 g Magnesium-Späne (0,05 g-Atom) und 1 Krystall Jod wurden 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Aus dem Reaktionsprodukt wurden isoliert: 7 g unveränderter Benzaldehyd und 10 g Benzylbenzoat (Sdp.₁₀ $168-170^0$, $d_{20}^{20} = 1.1235$, $n_D^{20} = 1.5690$ ¹⁰), das beim Verseifen Benzoësäure ergab. Im Reaktionsprodukt wurde auch Benzoin (durch die bekannte Reaktion mit alkohol. KOH-Lösung) nachgewiesen.

3) Einwirkung von Magnesium auf Anisaldehyd.

20 g Anisaldehyd, 20 g Toluol, 2,2 g Magnesium-Späne und 1 Krystall Jod wurden 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Bei der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurden erhalten: 10 g unveränderter Anisaldehyd (Sdp.₈ $123-125^0$) und 7 g einer höheren Fraktion, die beim Umrystallisieren aus Alkohol goldgelbe, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 130^0 ergab; bei derselben Temperatur schmolz eine Mischprobe mit Anisol.

4) Einwirkung von Magnesium auf Isovaleraldehyd.

Ein Gemisch von 40 g Isovaleraldehyd, 40 g Toluol, 1,5 g Magnesium-Spänen und 1 Krystall Jod wurde 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht; die Mg-Späne bedeckten sich hierbei mit einer gelatinösen Schicht. Das Produkt wurde nach dem Erkalten mit verd. Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene Öl abgetrennt; aus dem Öl wurden Toluol und Isovaleraldehyd abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Nach 2 Destillationen wurden 7,5 g einer farblosen Flüssigkeit (Sdp.₅ 63^0) von frucht-artigem Geruch erhalten; $d_{20}^{20} = 0.8531$, $n_D^{20} = 1.4440$; nach Literatur-Angaben¹¹) siedet Diisovaleraldehyd (α -Isopropyl- β -isobutyl-acrolein) unter 20 mm Druck

¹⁰) Nach Cohn (Die Riechstoffe, 2. Aufl., S. 184) hat Benzylbenzoat folgende physikalische Konstanten: Sdp. $4.5-156^0$, $d^{19} = 1.224$, $n_D^{20} = 1.569$.

¹¹) Kohn, Monatsh. Chem. **17**, 131; Gass u. Hell, B. **8**, 3721 [1875].

bei 86° und hat $d_4^{14} = 0.8510$. Das Produkt zeigte die gewöhnlichen Aldehyd-Reaktionen und oxydierte sich äußerst leicht an der Luft.

0.1084 g Sbst.: 0.3060 g CO₂, 0.1115 g H₂O.
 $C_{10}H_{18}O$. Ber. C 77.85, H 11.77. Gef. C 77.00, H 11.51.

5) Einwirkung von Magnesium auf *n*-Caprylaldehyd.

Ein Gemisch von 30 g *n*-Caprylaldehyd, 30 g Toluol, 1 g Magnesium-Spänen und 1 Krystall Jod wurde 4.5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurden erhalten: 11 g unverändert gebliebener Caprylaldehyd und 10 g einer Flüssigkeit vom Sdp.₅ 148–149°; $d_{20}^{20} = 0.8483$, $n_D^{20} = 1.4612$.

0.1231 g Sbst.: 0.3646 g CO₂, 0.1416 g H₂O.
 $C_{16}H_{30}O$. Ber. C 80.59, H 12.69. Gef. C 80.78, H 12.87.

Mol.-Gew.-Bestimmung (in Benzol) ergab 229.2; ber. für $C_{16}H_{30}O$ 238.2.

Beim Aufbewahren wird das Produkt sehr rasch oxydiert, dabei steigen seine Dichte, sowie der Brechungsindex und O-Gehalt merklich. Das Öl zeigte die gewöhnlichen Aldehyd-Reaktionen und gab ein öliges Semicarbazon. Die entsprechende Säure konnte aber durch Oxydation mit Ag₂O nicht erhalten werden¹²⁾. Trotzdem darf man wohl schließen, daß unser Produkt der Dicaprylaldehyd (α -*n*-Hexyl- β -*n*-heptyl-acrolein), $C_7H_{15}\cdot CH\cdot(C_6H_{13})\cdot COH$, ist.

6) Einwirkung von Aluminium auf *n*-Caprylaldehyd.

Die Umsetzung zwischen 20 g *n*-Caprylaldehyd mit 2 g angätzten Aluminium-Spänen geht in Gegenwart von 20 g Toluol beim Kochen des Gemisches sehr energisch vor sich. Aus dem Reaktionsprodukt wurden 6.6 g des soeben beschriebenen Dicapryldehyds erhalten.

300. A. Hantzsch und A. Burawoy: Zur Konstitution der Triarylmethyl-Verbindungen.

(Eingegangen am 26. August 1933.)

In einer soeben erschienenen Mitteilung¹⁾ will P. Petrenko-Kritschchenko die längst allgemein aufgegebene Rosenstiehlsche ester-artige Auffassung und Formulierung der Triphenyl-methan-Farbstoffe X.CAr₃ als richtig nachgewiesen haben. Dieser Versuch scheitert aber bereits an der Tatsache, daß diese Verbindungen bekanntlich Salze, nicht Ester sind. Es könnte daher vielleicht überflüssig erscheinen, auf obige Ausführungen näher einzugehen, wenn sie nicht auch verschiedene unhaltbare Einwände gegen die vor uns²⁾ vertretene Auffassung dieser Verbindungen als „konjugiert-chinoide“ Salze enthalten würden, deren Absorption nach

¹²⁾ Perkin, B. 16, 211 [1883], hat ebenfalls gefunden, daß der Diönanthaldehyd, $C_{14}H_{26}O$, bei der Einwirkung von Ag₂O vollkommen zersetzt wird.

¹⁾ P. Petrenko-Kritschchenko, B. 66, 1049 [1933].

²⁾ A. Hantzsch, B. 52, 509 [1919]; A. Burawoy, B. 64, 1635 [1931]; s. auch die ähnlichen Ansichten von I. Lifschitz, Rec. Trav chim. Pays-Bas 43, 654 [1924]; W. König, Journ. prakt. Chem. [2] 112, 1 [1925]; E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. 34, 538 [1928].