

N,N'-Dibenzoyl-Derivat, $C_{27}H_{38}O_2N_2$. Nach Schotten-Baumann. Farblose Krystalle aus Alkohol, Schmp. $124-125^\circ$ (korr.).

n-Tridecan-1,13-bis-phenylthioharnstoff, $C_{27}H_{40}N_4S_2$. Aus der freien Base und Phenylsenföl in Alkohol. Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmp. $118-119^\circ$ (korr.).

1,13-Diphthalimido-*n*-tridecan, $C_{29}H_{34}O_4N_2$. Aus dem Dibromid und Phthalimid-kalium (nach Gabriel, $190-200^\circ$, 2 Stdn.). Farblose Krystalle aus Eisessig und Alkohol. Schmp. $102-103^\circ$ (korr.).

1,13-Diamino-*n*-tridecan-Di-hydrochlorid, $C_{13}H_{32}N_2Cl_2$. Aus vorigem mit konz. Salzsäure bei 200° (Bombenrohr, 2 Stdn.). Aus Alkohol-Aceton (Tierkohle) farblose, nicht hygrokopische Krystalle. Zers.-Pkt. $321-324^\circ$.

Durch Behandlung des letzteren mit *p*-Toluol-sulfochlorid und KOH wurde das *N,N'*-Di-*p*-toluolsulfonyl-diamin erhalten, welches sich durch Schmelz- und Misch-Schmp. als identisch mit dem aus Dibromid und Toluol-sulfamid dargestellten Präparat erwies.

59. N. D. Zelinsky, Kurt Packendorff und L. Leder-Packendorff: Über die selektive katalytische Reduktion von Ketonen (II. Mitteil.).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Moskau.]
(Eingegangen am 2. Januar 1934.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ beschrieben wir die auffallend leichte Reduzierbarkeit solcher Ketone, deren Carbonylgruppe sich in α -Stellung zu einem Benzolkern befindet. An einer weiteren Reihe von Beispielen konnten wir dieses Verhalten „ α -ständiger“ Carbonyle verfolgen. Es gelang uns nachzuweisen, daß die Reduktion über die Hydroxylgruppe hinweg zur Methylen- bzw. Methylgruppe fortschreitet. Somit ist es ohne besondere Schwierigkeiten möglich, nicht nur α -ständige Carbonylgruppen, sondern auch solche Carbinolgruppen zu reduzieren. Mandelsäure läßt sich durch katalytisch erregten Wasserstoff zu Phenyllessigsäure reduzieren, ebenso liefert Mandelsäurenitril unter den von uns gewählten Bedingungen Benzylcyanid. Die Reduktion des letzteren ist schwer zu erreichen; trotz lebhaften Wasserstoff-Verbrauchs sind die Ausbeuten an Benzylamin mäßig. Diese Beobachtung steht in vollem Einklang mit den von E. Strack und Mitarbeitern²⁾ beschriebenen Tatsachen. Da uns das Benzylamin vorläufig nicht interessierte, so haben wir uns mit der zweiten Stufe des Reduktionsvorganges zunächst nicht weiter beschäftigt.

Die Möglichkeit, die Hydroxylgruppen in gewissen Carbinolen reduzieren zu können, erscheint uns von Bedeutung und eröffnet der analytischen und präparativen Chemie neue Wege.

Beschreibung der Versuche.

Als Katalysator verwendeten wir den in unserer ersten Mitteilung¹⁾ beschriebenen Platin-Katalysator, den wir durch Zusatz geringer Mengen Palladiumchlorid-Lösung aktivierten. Die Reduktion wurde in denselben Rührgefäßen ausgeführt, die wir für unsere ersten Versuche ver-

¹⁾ B. 66, 872 [1933].

²⁾ Strack u. Schwaneberg, B. 66, 710 [1933]; Strack u. Fanselow, Ztschr. physiol. Chem. 180, 153 [1929].

wendeten; der Wasserstoff-Verbrauch wurde in einzelnen Fällen, wo dies unbedingt erforderlich war, gemessen, im übrigen wurde die Hydrierungsgeschwindigkeit durch die Anzahl der durch einen Blasen-Zähler hindurchtretenden Gasblasen bestimmt.

5 g Indanon-(1) wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 0.5 g Platin-Kohle (= 0.05 g Pt) und 2 ccm Palladiumchlorid-Lösung (= 0.05 g Pd) versetzt und der Reduktion unterworfen. Nach 1 Stde. war die Wasserstoff-Aufnahme beendet. Aus dem vom Katalysator befreiten Filtrat wurde der Alkohol abgedampft und der Rückstand über Natrium destilliert: $\text{Sdp.}_{160} 175^\circ$, $n_D^{20} = 1.5352$; somit war Indan entstanden.

5 g Indandion-(1.3) wurden wie im vorhergehendem Versuch hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme war nach 3 Stdn. beendet. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde als einziges Produkt Indan erhalten, dessen Konstanten folgende waren: $\text{Sdp.}_{768} 175^\circ$, $n_D^{20} = 1.5355$.

2 g 1,5-Diketo-phenheptamethylen-dicarbonsäure-ester-(2.4)³⁾, in 30 ccm Alkohol mit 0.25 g Pt-Kohle und 1 ccm Palladiumchlorid-Lösung versetzt, wurden der Hydrierung unterworfen. Nach einem ziemlich langsamem Verlauf kam die Hydrierung nach 5 Stdn. zum Stillstand. Das Katalysat wurde wie gewöhnlich aufgearbeitet, wobei ein dickflüssiges, angenehm riechendes Öl erhalten wurde, das sich jedoch nicht ohne Zersetzung destillieren ließ (0.5 mm Hg). Es handelt sich vermutlich um 1,5-Dioxy-phenheptamethylen-dicarbonsäure-ester-2.4⁴⁾.

10 g Benzaldehyd, in 20 ccm Alkohol mit 0.5 g Platin-Kohle und 1 ccm Palladiumchlorid-Lösung versetzt, waren nach 3 Stdn. hydriert. Es wurde nur Toluol erhalten.

20 g Furfurol, wie vorstehend hydriert, ergaben nach 5 Stdn. eine dunkel gefärbte, teilweise verharzte Masse (wohl infolge der Anwesenheit geringer Mengen Chlorwasserstoff, der bei der Reduktion der Palladiumchlorid-Lösung entsteht). Beim Fraktionieren des erhaltenen Produktes konnten 2 g Silvan erhalten werden, mit den Konstanten: $\text{Sdp.}_{759} 63^\circ$, $n_D^{10} = 1.4342$.

Bei der Hydrierung von 10 g Benzylalkohol mit 0.5 g Platin-Kohle und 1 ccm Palladiumchlorid-Lösung, gelöst in 20 ccm Alkohol, war der Versuch nach 2 Stdn. beendet. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab eine quantitative Ausbeute an Toluol.

5 g Mandelsäure, in 20 ccm Alkohol gelöst, wurden in Gegenwart von 0.5 g Platin-Kohle und 1 ccm Palladiumchlorid-Lösung hydriert. Nach 3 Stdn. war die Wasserstoff-Aufnahme beendet. Das Reaktionsprodukt wurde filtriert und der Alkohol aus dem Filtrat verdampft. Die zurückbleibende Masse wurde aus siedendem Wasser umkristallisiert. Die erhaltene Substanz schmolz bei 76° und zeigte mit Phenyl-essigsäure anderer Herkunft keine Depression. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische.

5 g Mandelsäurenitril wurden wie im vorhergehendem Versuch hydriert. Nachdem die für die Reduktion der Hydroxylgruppe berechnete Wasserstoffmenge (900 ccm) verbraucht war, trat deutliche Verlangsamung

³⁾ Dieckmann, B. 32, 2227 [1899].

⁴⁾ Zurzeit sind Versuche im Gange, einige Vertreter der Phenheptamethylen-Reihe näher kennen zu lernen.

der Wasserstoff-Aufnahme ein. Der Versuch wurde unterbrochen und das Reaktionsprodukt aufgearbeitet. Es konnten 3.5 g Benzylcyanid vom Sdp.₇₆₁ 264° erhalten werden, die einer Ausbeute von etwa 79 % entsprechen.

5 g Mandelsäurenitril wurden wie oben der Hydrierung unterworfen, jedoch bis zum völligen Nachlassen der Wasserstoff-Aufnahme. Das Reaktionsgut wurde filtriert und mit Pikrinsäure versetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde wiederholt aus Alkohol umkristallisiert. Es wurden 0.6 g des bei 167° schmelzenden β -Phenyl-äthylamin-Pikrates erhalten.

60. Peter Klason: Beiträge zur Konstitution des Lignins, XVII. Mitteil.: Über Tetra-coniferylaldehyd.

(Eingegangen am 15. Januar 1934.)

Bei einer früheren Gelegenheit¹⁾ habe ich erwähnt, daß unter Umständen beim Sulfit-Kochen des Fichtenholzes Tetra-lignosulfonsäure, $4(C_{10}H_{10}O_3)$, H_2SO_3 , entstehen kann, deren β -Naphthylamin-Salz sich von den Naphthylamin-Salzen der Tri-, Di- und Mono-lignosulfonsäuren dadurch unterscheidet, daß es in kochendem Wasser nicht weich wird. Der S-Gehalt war 3.67 %, ber. 3.5 %. Freudenberg²⁾ meint, daß der Anzahl der eingeführten Sulfogruppen in dieser Verbindung keine stöchiometrische Bedeutung zukommt. Wenn dies zuträfe, könnte es ja Sulfonsäuren mit noch mehr als 4 Coniferylaldehyd-Gruppen geben. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie aus der folgenden Herstellungsweise dieser Säure hervorgeht.

Da es klar war, daß beim Sulfit-Kochen die Stärke der Säure möglichst niedrig sein müßte, wurde Natriumbisulfit allein verwendet. Das Kochen geschah bei 96—98° und wurde fortgesetzt, bis das Holz vollständig entfibert war, wozu etwa anderthalb Wochen erforderlich waren. Hierbei addiert sich nach den Beobachtungen von Hägglund Bisulfit an das Lignin. Wird nun die Masse mit verd. Salzsäure versetzt, so wird Natrium gegen Wasserstoff ausgetauscht, und man erhält, nach Kullgren³⁾, eine feste Lignosulfonsäure, die durch Erhitzen der Masse mit reinem Wasser herausgelöst werden kann, nachdem zunächst die Salzsäure vollständig entfernt worden ist. Nach 12 Stdn. war die Lösung gelb geworden und gab mit β -Naphthylamin-Hydrochlorid eine schön gelbe Fällung, welche in kochendem Wasser nicht erweichte.

$4(C_{10}H_{10}O_3)$, H_2SO_3 , $C_{10}H_9N$ — H_2O . Ber. C 65.3, H 5.3, S 1.5, CH_3O 13.2.
Gef. C 65.5, H 5.6, S 1.6, N 1.5, CH_3O 12.2.

Bei fraktionierter Fällung erhält man dieselbe Zusammensetzung.

Hieraus scheint hervorzugehen, daß die Tetra-lignosulfonsäure einen ebenso hohen Grad von Individualität hat, wie die übrigen Lignosulfonsäuren. Die Cellulose, die nach dem Herauslösen der Sulfonsäure übrig blieb, enthielt etwa 5 % Lignin.

Aus dem Voranstehenden geht hervor, daß die Tetra-coniferylaldehyd-hydrosulfonsäure die α -Sulfonsäure ist, die beim Sulfit-

¹⁾ B. 64, 2732 [1931].

²⁾ Tannin, Cellulose, Lignin, 2. Aufl., S. 138.

³⁾ Papier-Fabrikant, 1934, Heft 1.