

Ein beträchtlicher Theil des Ausgangsmaterials bleibt unverändert oder wird zu dem entsprechenden Hydrochinon reducirt, ein anderer Theil geht in amorphe, unflüchtige Säuren oder in dampfflüchtige Phenole oder sonstige Stoffe über. Da die Versuche zur Aufklärung dieser verschiedenen Körper voraussichtlich noch geraume Zeit in Anspruch nehmen werden, haben wir uns zur vorläufigen Veröffentlichung der bisherigen Resultate entschlossen — in der Erwartung, die Untersuchung über die Einwirkung von Magnesiumalkylhaloïden auf Chinone und Chinoïde noch einige Zeit ungestört fortsetzen zu können<sup>1)</sup>.

Zürich. Analyt.-chemisches Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

### 295. August Klages: Synthesen von Benzolkohlenwasserstoffen durch Reduction sauerstoffhaltiger Reste. (I.)

(Eingegangen am 11. Mai 1903.)

Der Aufbau aromatischer Kohlenwasserstoffe aus dem Benzol und seinen Homologen erfolgt im Wesentlichen nach zwei Methoden.

1. Direct, durch Einführung von Kohlenwasserstoffresten in das Benzol: nach der Methode von Fittig und von Friedel-Crafts; durch Condensationsvorgänge zwischen Alkoholen, Aldehyden und Benzolkohlenwasserstoffen; durch Addition ungesättigter Kohlenwasserstoffe an Benzole; durch Einwirkung von Zinkalkylen auf halogensubstituirte Benzole; und

2. indirect, durch Einführung sauerstoffhaltiger Reste in den Benzolkern und Reduction derselben.

Während die sub 1) skizzirten Reactionen, insbesondere die von Fittig und Friedel-Crafts eingehend studirt worden sind und fortwährend durch neues Material ergänzt werden, ist die zweite Methode<sup>2)</sup> nur in vereinzelt Fällen zur Herstellung von Benzolkohlenwasserstoffen benutzt worden.

<sup>1)</sup> Hr. Prof. Werner theilt uns mit, dass er die Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Phenanthrenchinon bereits untersucht hat.

<sup>2)</sup> Gelegentlich hat man das Auftreten gesättigter Kohlenwasserstoffe auch bei der Reduction aromatischer Aldehyde, Carbinole und Ketone beobachtet. Diese Berichte 10, 1473 [1877]; 12, 434 [1879]; Jahresber. 1867, 346; Ann. d. Chem. 194, 307; 192, 224.

Als Reductivsmittel diente vorwiegend die Jodwasserstoffsäure<sup>1)</sup>, die mit rothem Phosphor bei erhöhter Temperatur zur Anwendung gelangte. Claus<sup>2)</sup> ersetzte sie durch ein Gemisch von Jod, rothem Phosphor und wenig Wasser, mit dem er fettaromatische Ketone tagelang unter Rückfluss kochte. Die Ausbeuten blieben aber trotzdem schlechte, sodass die Reduction der Ketone durch Jodwasserstoffsäure praktisch nur für die Darstellung von Diphenylmethanen in Betracht kommt. Die schlechten Erfolge rühren, wie mir scheint, daher, dass die als erste Phase der Reduction entstehenden secundären Carbinole zur Styrolbildung im Sinne der Gleichung



neigen, und die vorübergehend auftretenden Styrole zu Producten polymerisirt werden, aus denen die normalen Kohlenwasserstoffe nicht mehr entstehen — dass andererseits aber auch die Jodide der Carbinole durch Jodwasserstoff schwer reducirbar sind. Ich schliesse dies aus der erwähnten glatten Ueberführbarkeit der Benzophenone, bei denen eine Styrolbildung ausgeschlossen ist, in Derivate des Diphenylmethans, dann aber auch aus Beobachtungen, die ich bei der Reduction fettaromatischer Ketone und Carbinole<sup>3)</sup> gemacht habe. Es wurden bei diesen Versuchen sehr oft hochsiedende Verbindungen, oft Gemische von Carbinolen, Jodiden und Kohlenwasserstoffen erhalten, aus denen sich durch Fractioniren über Natrium schlechterdings nichts herausholen liess. — Unter Umständen wirkt aber die Jodwasserstoffsäure direct spaltend ein, wie das z. B. bei den niederen Ketonen der Mesitylenreihe<sup>4)</sup>,  $C_6H_2(CH_3)_3.CO.CH_3 = C_6H_3(CH_3)_3 + CH_3.COOH$ , bekannt ist. Claus<sup>5)</sup> und später Jannasch<sup>6)</sup> haben deshalb versucht, die Reducionswirkung der Jodwasserstoffsäure durch die des Schwefelwasserstoffs zu ersetzen — sie erhitzen die Ketone mit concentrirtem Schwefelammonium auf Temperaturen bis zu 280° haben aber damit auch nur vereinzelt Erfolge erzielt.

Natriumamalgam, Zink und Alkali, Zink und Eisessig bewirken im Allgemeinen keine Sauerstoffentziehung, sondern führen Aldehyde und Ketone in Carbinole über. Trägt man die Carbinole nach dem

1) Diese Berichte 7, 1624 [1874]; 12, 2300 [1879]; 11, 1990 [1878]; 14, 1646 [1881]; 15, 1682 [1882]; Ann. ch. phys. [6] 6, 177: 1, 516.

2) Journ. für prakt. Chem. [2] 46, 490; 41, 409.

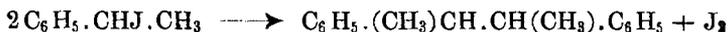
3) Diese Berichte 35, 566, 2256 [1902].

4) Wigner, Dissertation, Heidelberg 1897; diese Berichte 35, 2258 [1902].

5) Journ. für prakt. Chem. [2] 43, 535.

6) Jannasch und Wigner, l. c.

Vorgänge A. von Baeyer's in Eisessig-Jodwasserstoff ein und behandelt die entstehenden Jodide direct mit Zinkstaub, so erfolgt entweder eine Verkettung zweier Kohlenstoffreste<sup>1)</sup> durch Entnahme von Jod:



oder in normaler Weise die Reduction zu Kohlenwasserstoffen<sup>2)</sup>:



In welchen Fällen die eine oder die andere Reaction eintritt, ist der Gegenstand einer Untersuchung, die mich zur Zeit beschäftigt. Dass auch noch andere Producte<sup>3)</sup> durch Kohlenstoffverkettung (bei dieser Reaction entstehen können, habe ich vor Kurzem gezeigt.

Natrium und Alkohol führen aromatische Ketone in Derivate des Diphenylmethans über; fettaromatische Ketone werden zu Carbinolen reducirt. Das Auftreten gesättigter Benzolkohlenwasserstoffe ist bei dieser Reaction eine secundäre Erscheinung, die im Sinne des Schemas



sich vollzieht und auf die Reduction der Styrole zurückzuführen ist.

Ich habe in einer Reihe von Mittheilungen<sup>4)</sup> Methoden angegeben, nach denen die Styrole in guter Ausbeute aus Carbinolen dargestellt werden können, und wiederholt an Beispielen gezeigt, welche Bedeutung den Styrolen [als Zwischenphase bei der Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe zukommt. Da sich die Carbinole aus den drei grossen Körperklassen, den Aldehyden, Säuren und Ketonen, entweder durch Reduction oder nach der Methode von Grignard erhalten lassen und, soweit sie die Gruppe<sup>5)</sup>  $\text{R}_1.\dot{\text{C}}\text{H}.\dot{\text{C}}.\text{OH}$  enthalten, sämmtlich in Styrole überführbar sind, so erhellt daraus zur Genüge, in welcher Reichhaltigkeit nach der Reaction  $\text{R}_1.\dot{\text{C}}:\dot{\text{C}} + \text{H}_2 = \text{R}_1.\dot{\text{C}}\text{H}.\dot{\text{C}}\text{H}$  Benzolkohlenwasserstoffe aus Styrolen dargestellt werden können.

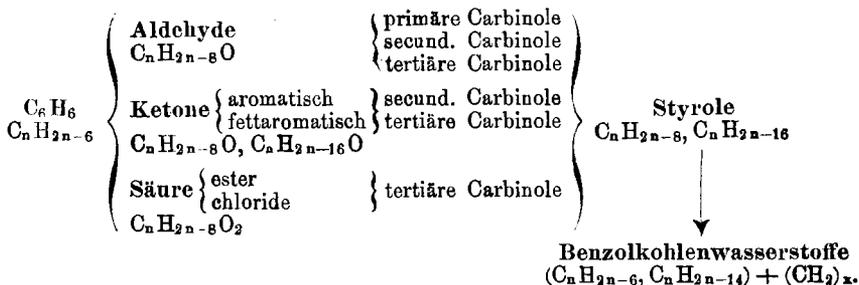
<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2639 [1902].

<sup>2)</sup> Nach Versuchen der HHrn. Heilmann und Eppelsheim im hiesigen Institute. <sup>3)</sup> l. c.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 2245, 2264, 2633, 2646, 2649 [1902].

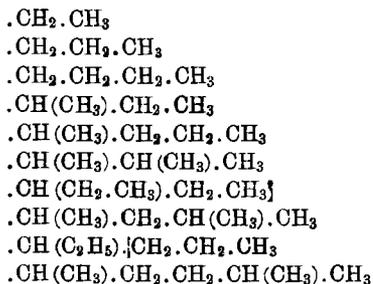
<sup>5)</sup>  $\text{R}_1$  ist Aryl; die übrigen Reste können Aryle, Alkyle, Wasserstoffatome oder Halogene sein.

Unter Berücksichtigung der Ausgangsmaterialien gestaltet sich die Darstellung alkylirter (oder in der Seitenkette arylirter Benzole folgendermaassen:

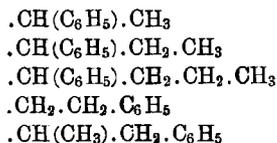


Auf diese Weise sind bisher folgende Reste in das Benzol eingeführt worden:

Alkylirte Benzole:



Arylirte Benzole:



Die Reaction lässt sich ohne Schwierigkeit auf die Homologen des Benzols ausdehnen. Sie liefert Producte von grosser Reinheit. An Mannigfaltigkeit übertrifft sie die gebräuchliche Fittig'sche und Friedel-Crafts'sche Synthese, da als Ausgangsmaterial Aldehyde, Ketone und Säuren dienen, die in reicher Auswahl zu beschaffen sind.