

258. H. Apitzsch und F. Metzger: Zur Kenntniss der  
Reduction der Ketone.

[Mittheilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingeg. am 12. April 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die bei der Reduction von Ketonen entstehenden Verbindungen sind bekanntlich je nach der Art des Ketons und des angewandten Reductionsmittels verschieden, und meistens führen diese Reductionen nicht zu einheitlichen Producten. So ist auch die Ausbeute an Desoxybenzoïn aus Benzoïn nach dem Verfahren von Wachter<sup>1)</sup> [in neuerer Zeit verbessert von Stobbe<sup>2)</sup>] mittels Zink und alkoholischer Salzsäure nicht besonders gut, weil nebenbei reichliche Mengen von Hydrobenzoïn entstehen.

Ein Versuch, das Zink durch Zinn zu ersetzen und Benzoïn in alkoholisch-salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Zinnchlorür (1 Mol.) zum Desoxybenzoïn zu reduciren, hatte das überraschende Resultat, dass das Benzoïn quantitativ in Hydrobenzoïn übergeführt wurde. Da im allgemeinen zur Reduction der Ketone zu secundären Alkoholen alkalische Reductionsmittel Anwendung finden, wobei häufig die Bildung von Pinakonen beobachtet wird, so erschien es von theoretischem wie praktischem Interesse zu untersuchen, ob das genannte Reductionsmittel, das ja wegen seiner werthvollen Eigenschaften, wie Löslichkeit in Alkohol u. a., vielfach Verwendung findet, in gleicher Weise auch auf andere Ketone einwirken würde.

Das Ergebniss dieser Untersuchung sei im Folgenden kurz mitgetheilt<sup>3)</sup>.

Die Versuche erstreckten sich ausser auf Benzoïn auf einige seiner Homologen und Derivate, auf einige Diketone und höhermolekulare Monoketone und auf Aceton, als dem einfachsten Keton. Schliesslich wurden die Versuche noch ausgedehnt auf Chinone.

Es hat sich nun gezeigt, dass mit Ausnahme des Cuminoïns die untersuchten hochmolekularen Ketonalkohole und Diketone bei genügender Menge Zinnsalz und alkoholischer Salzsäure ausschliesslich zu secundären Alkoholen reducirt werden. Methyl- und Aethyl-Benzoïn sowie Benzoïnanilid werden bei niederer Temperatur nicht reducirt, bei höherer Temperatur gespalten und das entstandene Benzoïn zu Hydrobenzoïn reducirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1728 [1892].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 911 [1902].

<sup>3)</sup> Vergl. Franz Metzger, Zur Kenntniss der Reduction der Ketone. Inaug.-Dissert. I. Theil, Erlangen 1904.

Die untersuchten rein-aromatischen und gemischt-aromatischen Ketone, auch das ungesättigte Benzalacetophenon <sup>1)</sup>, wurden von dem Reductionsmittel überhaupt nicht angegriffen, während bei Aceton ausser Reduction noch Condensation eingetreten war. Die untersuchten Chinone verhielten sich wie gegen schweflige Säure: Chinon und Phenanthrenchinon wurden zu Hydrochinonen reducirt, dagegen nicht Anthrachinon.

#### Experimenteller Theil.

Eine Lösung von 20 g Benzoin in 200 ccm Alkohol wurde mit 21.2 g Zinnsalz (1 Mol.) und 60 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.17 ungefähr eine halbe Stunde bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Brei von Krystallen, die sich nach dem Auswaschen mit verdünntem Alkohol als reines, inactives Hydrobenzoin <sup>2)</sup> vom Schmp. 134° erwiesen. Eines der isomeren Hydrobenzoine wurde nicht nachgewiesen. Die Ausbeute betrug 20 g = 99.7 pCt. der Theorie.

Ein grosser Ueberschuss an Zinnchlorür und Salzsäure änderte nichts an dem Resultat, eine weitere Reduction fand nicht statt.

0.2167 g Sbst.: 0.6248 g CO<sub>2</sub>, 0.1308 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.51, H 6.54.

Gef. » 78.64, » 6.75.

5 g Anisoïn (in einer Ausbeute von 57.5 pCt. aus Anisaldehyd durch Condensation mit Cyankalium nach Stierlin <sup>3)</sup> erhalten), 30 ccm Alkohol, 10 ccm concentrirter Salzsäure und 4 g Zinnsalz (1 Mol.) wurden 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen schied sich 5 g einer weissen Substanz vom Schmp. 109° ab, die mit Schwefelsäure keine Purpurfärbung gab (charakt. für Anisoïn) und sich vollständig in Aether löste. Sie bestand aus Isohydranisoïn, was eine Verbrennung bestätigte. Ausbeute 99.7 pCt.

0.2184 g Sbst.: 0.5629 g CO<sub>2</sub>, 0.1342 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.07, H 6.56.

Gef. » 70.30, » 6.71.

Ein Ueberschuss an Zinnsalz und Salzsäure bewirkte keine weitere Reduction.

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu: Harries, Reduction der ungesättigten Ketone, Ann. d. Chem. 330, 212 [1904].

<sup>2)</sup> Der Schmelzpunkt des inactiven Hydrobenzoïns wurde in Uebereinstimmung mit Forst und Zincke u. a. (Ann. d. Chem. 182, 254 [1876]) bei 134° gefunden, während C. Paal (diese Berichte 16, 637 [1883]) denselben auf 138° verlegt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 377 [1888].

Cuminoïn mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure zu reduciren, gelang nicht. Selbst nach 9-stündigem Kochen und Erhitzen auf  $120^{\circ}$  im Rohr wurde dasselbe unverändert wiedergewonnen. Die Darstellung des Cuminoïns nach Bösler<sup>1)</sup> gelang erst nach verschiedenen fehlgeschlagenen Versuchen bei Anwendung reiner Ausgangsmaterialien, doch konnten die Angaben Bösler's über eine Ausbeute von 40 — 45 pCt. in Uebereinstimmung mit Widmann<sup>2)</sup> nicht bestätigt werden. Aus 30 g Cuminol wurden 8 g Cuminoïn vom Schmp.  $99.5^{\circ}$  (corr.) erhalten.

Das nach E. Fischer<sup>3)</sup> dargestellte Methyl- bzw. Aethyl-Benzoïn  $C_6H_5.CO.CH(OCH_3).C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5.CO.CH(OC_2H_5).C_6H_5$  sowie das nach Voigt<sup>4)</sup> dargestellte Benzoïnanilid,  $C_6H_5.CO.CH(NHC_6H_5).C_6H_5$ , wurden selbst im Rohr bei  $120^{\circ}$  nicht reducirt, bei  $140^{\circ}$  wurden sie gespalten und das entstandene Benzoïn quantitativ zu Hydrobenzoïn vom Schmp.  $134^{\circ}$  reducirt.

Beim Benzil lag die Möglichkeit vor, je nach der Menge des angewandten Reducionsmittels zu verschiedenen Körpern zu gelangen. Mit 1 Mol. Zinnsalz war Benzoïn, mit 2 Mol. entweder Hydrobenzoïn oder Desoxybenzoïn, mit 3 und mehr Mol. Zinnsalz der secundäre Alkohol  $C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_6H_5$  bzw. Dibenzyl zu erwarten. Die Reduction zu Benzoïn verlief nicht quantitativ, Benzil blieb zum Theil unverändert, mit 2 oder mehr Mol. Zinnchlorür aber wurde unter allen Umständen das Benzil quantitativ in Hydrobenzoïn vom Schmp.  $134^{\circ}$  übergeführt.

Anisil entspricht in seinem Verhalten genau dem Benzil. Aus 2 g Anisil wurden mit einer 2 Mol. entsprechenden Menge Zinnsalz und 4 Mol. alkoholischer Salzsäure 2.05 g = 99 pCt. Isohydranisoïn vom Schmp.  $110^{\circ}$  erhalten.

Bemerkenswerth ist, dass die Reduction von Benzoïn und Anisoïn schon bei längerem Stehen in der Kälte quantitativ verläuft, während die Ueberführung des Benzils und des Anisils in den entsprechenden secundären Alkohol ein längeres Erhitzen auf dem Wasserbade erfordert.

2 g Cuminil, nach Widmann<sup>5)</sup> durch Oxydation von Cuminoïn mittels einer Chromsäure-Eisessig-Lösung von bekanntem Gehalt dargestellt (Ausbeute 82 pCt., Schmp.  $84^{\circ}$ ), wurden mit 4 g Zinnsalz, 8 ccm Salzsäure und 30 ccm Alkohol 4 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die mit Wasser ausgefällte Substanz reducirte Fehling'sche Lösung und gab mit alkoholischer Kalilauge eine violette Färbung (charakteristisch für Cuminoïn). Ein Theil der Substanz schmolz bereits bei  $58^{\circ}$ , dem Schmelzpunkt des Desoxycuminoïns,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 327 [1881].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 608 [1881].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2412 [1893].

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 34, 2 [1886].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 14, 609 [1881].

der Rest bei 99.5° (Cuminoïn). Auf die Reindarstellung der beiden Componenten musste wegen Mangels an Material und wegen ihrer gleichen Löslichkeitsverhältnisse verzichtet werden.

Versuche, Acetophenon, Benzophenon, Desoxybenzoïn, Dibenzylketon, Benzylacetophenon und Benzalacetophenon mit Zinnsalz und alkoholischer Salzsäure zu reduciren, schlugen fehl. Selbst das letztgenannte Keton wurde trotz seines ungesättigten Charakters nicht verändert.

30 g Aceton wurden mit 77.6 g Zinnchlorür und 90 g Salzsäure in methylalkoholischer Lösung 3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Neutralisation der dunkelgefärbten Reaktionsflüssigkeit mit festem Kaliumcarbonat wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei Methyl- und Isopropyl-Alkohol übergingen, die, dem Geruch nach zu urtheilen, mit Mesityloxyd verunreinigt waren. Auf eine Reindarstellung des Isopropylalkohols wurde verzichtet.

Chinon und Phenanthrenchinon wurden von Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure leicht in die Hydrochinone übergeführt, während Anthrachinon nicht angegriffen wurde. Das Phenanthrenchinon wurde wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nicht rein dargestellt.

2.5 g Chinon in 20 ccm Alkohol wurden mit einer Lösung von 6 g Zinnsalz in 10 ccm alkoholischer Salzsäure versetzt, wobei innerhalb weniger Minuten Entfärbung eintrat. Das mit Aether extrahirte Hydrochinon wurde auf Zusatz von etwas Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt rein erhalten. Ausbeute an reinem Hydrochinon 2.48 g = 97.3 pCt. der Theorie. Schmp. 169°.

## 259. Julius Schmidt und A. Saager:

### Ueber ein Oxydationsproduct des *p*-Toluyldiamins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. April 1904.)

Die in dem soeben ausgegebenen Hefte dieser »Berichte« auf Seite 1494 erschienene Mittheilung von R. Willstätter und E. Mayer »über Chinondiimid« veranlasst uns, schon jetzt über eine noch keineswegs abgeschlossene Untersuchung zu berichten. Der Zweck derselben ist, Chinondiimide und Chinonmonimide, die als Muttersubstanzen wichtiger Farbstoffe besonderes Interesse verdienen, durch Oxydation von einfachen Paradiaminen darzustellen<sup>1)</sup>. Die diesbezüglichen Versuche wurden von A. Saager im Sommersemester

<sup>1)</sup> Ueber die Oxydation von 2.6-Dibrom-*p*-phenylendiamin mit Brom berichteten in neuester Zeit Loring Jackson und Calhane. Man vergl. Amer. chem. Journ. 31, 209; Centralbl. 1904 [I], 1073.