

494. A. Skita: Über die Reduktion von α,β -ungesättigten Ketonen.

(Mitbearbeitet von A. Ardan und M. Krauß.)

[Aus dem Chem.-Techn. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 23. Juli 1908.)

Die Arbeiten von R. Willstätter¹⁾ und C. Paal²⁾ über die Reduktion mit kolloidalem Platin und Palladium veranlassen uns, schon jetzt einige Resultate mitzuteilen, die wir bei der Reduktion von α,β -ungesättigten Ketonen nach der Methode von Sabatier und Senderens erhalten haben.

Darzens³⁾ hatte gezeigt, daß unter diesen Bedingungen die Reduktion von Mesityloxyd und Methylhexenon unter Aufhebung der Doppelbindung verläuft, also unter Bildung von gesättigtem Keton. Über die Reduktion von cyclischen α,β -ungesättigten Ketonen nach Sabatier war bisher noch nichts bekannt geworden.

Als die Dämpfe von Mesityloxyd im Wasserstoffstrom über Nickel geleitet wurden, entstand nach den Angaben Darzens als Hauptprodukt das Methyl-isobutyl-ke-ton, daneben aber auch Methyl-isobutyl-carbinol und 2-Methyl-pentan in geringer Menge.

Das Phoron lieferte bei derselben Behandlung als Hauptprodukt das Valeron, neben welchem noch das Diisobutyl-carbinol und das 2.6-Dimethyl-heptan in geringer Menge nachgewiesen werden konnten.

Anders wie die aliphatischen, verhielten sich hierbei cyclische α,β -ungesättigte Ketone, welche bei der Sabatierschen Reduktion als Hauptprodukt die entsprechenden Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate ergaben. So wurde das 1.3-Dimethyl-cyclohexenon Knoevenagels⁴⁾ in das 1.3-Dimethyl-cyclohexan übergeführt, während der Hagemannsche Ester⁵⁾ unter diesen Bedingungen zu dem Ester einer Tetrahydrotoluylsäure reduziert wurde.

I. 35 g Mesityloxyd wurden aus einer graduierten Bürette mittels einer Capillare in das mit Nickel beschickte Reduktionsrohr eingeführt, welches ein Wasserstoffstrom mit einer Geschwindigkeit

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1475, 2199 [1908].

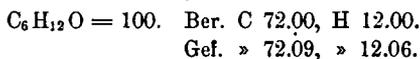
²⁾ Diese Berichte **38**, 1406, 2414 [1905]; **40**, 2209 [1907]; **41**, 2273, 2282 [1908].

³⁾ Compt. rend. **104**, 152; Chem. Zentralbl. **1905**, I, 589.

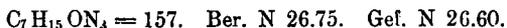
⁴⁾ Ann. d. Chem. **281**, 111 [1894]. ⁵⁾ Diese Berichte **26**, 876 [1893].

von 100 ccm in der Minute passierte. Die Reduktion erfolgte während 7 Stunden und bei einer Temperatur von 185°.

Das Reduktionsprodukt vom Sdp. 90—136° wurde in 4 Fraktionen zerlegt, von welchen der Hauptanteil von 110—116° siedete und von dem nach weiterem Destillieren die größte Menge von 114—116°¹⁾ überging. Für Methyl-isobutyl-keton:



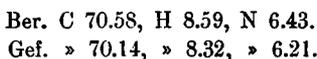
Auf diese Weise wurden 21.4 g oder 60% der Theorie von diesem Keton erhalten. Es gibt beim Schütteln mit Natriumbisulfid glatt eine feste Bisulfidverbindung. Mit Semicarbazidchlorhydrat und Acetat in wäßriger Lösung wurde das zuerst von Dilthey²⁾ beschriebene schwer lösliche Semicarbazon vom Schmp. 132—134° gewonnen.



Aus der Fraktion von 132—136° konnte durch mehrfaches Destillieren unverändertes Mesityloxyd vom Sdp. 130—132° erhalten werden. Der Rest wurde mit Phenylisocyanat versetzt. Nach 10 Stunden wurden die abgeschiedenen Krystalle des Phenylurethans mit Benzol gewaschen und aus Essigäther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt wurde bei 143° gefunden. Die Analyse ergab für



folgende Werte:



Es lag also das Methyl-isobutyl-carbinol vor, für das in der Literatur die Sdp. 130—131°³⁾ und 135—137°⁴⁾ angegeben werden.

Da die Analyse der kleinen Menge niedriger siedender Anteile, sowie eine geringe Menge Wasser, welche bei dieser Reaktion entstand, auf die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen hinwies, so wurden 20 g Mesityloxyd bei einer Temperatur von 210° und einer Wassergeschwindigkeit von 220 ccm in der Minute einer 8-stündigen Reduktion unterworfen.

Das Reduktionsprodukt enthielt eine viel größere Menge Wasser wie vorher. Das getrocknete Öl ergab, der Destillation unterworfen,

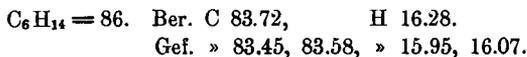
¹⁾ Frankland, Duppa, Ann. d. Chem. **145**, 82; Kuwschinow, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **19**, 207; G. Wagner, Journ. für prakt. Chem. [2] **44**, 281; Williamson, Ann. d. Chem. **71**, 86.

²⁾ Diese Berichte **34**, 2215 [1901].

³⁾ Kuwschinow, Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **19**, 203.

⁴⁾ Kerp, Ann. d. Chem. **290**, 148.

eine Fraktion von 62—69°, deren Hauptmenge bei weiterem Destillieren bei 62° siedete.



Dieser Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem in der Literatur¹⁾ beschriebenen 2-Methyl-pentan oder dem Äthyl-isobutyl vom Sdp. 62°.

Die Sabatiersche Reduktion war auf schwer reduzierbare α, β -ungesättigte Ketone, wie z. B. auf Phoron, noch nicht angewendet worden.

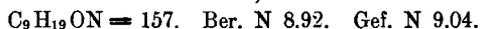
35 g Phoron²⁾ wurden wie beim Mesityloxyd angegeben in das Reduktionsrohr eingeführt, welches bei einer Temperatur von 225° Wasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 100 ccm in der Minute passierte.

Nach 5-stündiger Reduktion, die unter geringer Verharzung erfolgte, wurde das Reaktionsprodukt der Vorlage entnommen und nach dem Trocknen mit Pottasche destilliert. Die Hauptfraktion siedete von 160—170° und ergab bei weiterem Destillieren eine konstant bei 164—166° siedende Flüssigkeit.



Während Loewig³⁾ den Siedepunkt des Valerons unter 100° fand, E. Schmidt⁴⁾ dagegen bei 182°; fanden wir übereinstimmend mit Ebersbach⁵⁾, Nef⁶⁾ und G. Ponzio⁷⁾ den Sdp. 166°.

Das Oxim des Valerons wurde nach den Angaben von Nef⁸⁾ hergestellt und als ein Öl erhalten, welches von 115—117° siedete.



Das Valeron wurde in einer Ausbeute von 65% der Theorie erhalten. Die Analyse der niedrig siedenden Fraktion sprach auch hier für die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffes. Daher wurden 26 g Phoron bei einer Temperatur von 235° während 5 Stunden bei einer Wasserstoffgeschwindigkeit von 280 ccm reduziert.

¹⁾ J. 1855, 574; Am. 8, 6, M. 15, 426; Journ. Chem. Soc. 73, 909.

²⁾ Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning haben mir eine größere Menge dieses kostbaren Materials für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Ich möchte nicht verfehlen, der Direktion auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

³⁾ Pogg. Ann. 42, 412. ⁴⁾ Diese Berichte 5, 600 [1872].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 106, 268. ⁶⁾ Ann. d. Chem. 318, 167 [1901].

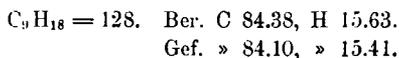
⁷⁾ G. Ponzio, Gazz. chim. Ital. 35, II 394; Chem. Zentralbl. 1905, II, 2, 1665.

⁸⁾ Ann. d. Chem. 318, 169 [1901].

Nach dem Trocknen mit Pottasche wurde die reduzierte Flüssigkeit einer fraktionierten Destillation unterworfen. Hierbei ergaben sich folgende Destillate:

- | | | | |
|-------------|--------|-------------|--------|
| 1. 131—140° | 5.5 g | 2. 140—163° | 4.5 g. |
| 3. 163—170° | 12.5 g | 4. 170—175° | 3 g. |

Aus der 1. Fraktion wurde nach öfterem Destillieren ein konstant siedendes Öl vom Sdp. 132—134° erhalten.



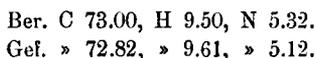
Die Dichte wurde zu $D_{20} = 0.7120$ gefunden. Der Kohlenwasserstoff ist das 2.6-Dimethyl-heptan und identisch mit dem, welchen Konowalow¹⁾ erhalten hatte.

Aus der zweiten Fraktion konnte kein einheitlich siedender Anteil erhalten werden, doch ist die Anwesenheit eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs nicht unwahrscheinlich, da dieses Destillat Bromwasser und alkalische Permanganatlösung in kurzer Zeit entfärbte.

Die Hauptfraktion war wieder Valeron, das in etwas geringerer Menge wie vorher entstanden war.

Um in der 4. Fraktion (170—175°) den sekundären Alkohol nachzuweisen, habe ich sie mit 3 g Phenylisocyanat versetzt. Die entstandenen Krystalle wurden nach 3 Stunden mit Äther gewaschen, abfiltriert und aus Essigäther krystallisiert. Das Urethan schmolz bei 154°.

Die Analyse gab für $\text{C}_9\text{H}_{19} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = 263$ folgende Werte:



Das Diisobutyl-carbinol hatte vorher schon Grignard²⁾ erhalten durch Einwirkung von Isovaleraldehyd auf Magnesiumisobutylbromid als Öl vom Sdp. 172—173°.

II. Völlig anders, wie beim Mesityloxyd und Phoron verlief die Sabatiersche Reduktion bei den beiden cyclischen α, β -ungesättigten Ketonen, dem Dimethyl-1.3-cyclohexen-3-on-5 und dem Hagemannschen Ester³⁾.

35 g Dimethylcyclohexenon, welche nach den Angaben Knoevenagels⁴⁾ durch Kochen von Äthylidenbisacetessigester mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt waren, wurden bei 235° während 6 Stunden bei einer Wasserstoff-Geschwindigkeit von 100 ccm in der Minute re-

¹⁾ Konowalow, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges., Bd. 38, 109.

²⁾ Compt. rend. 132, 336; Chem. Zentralbl. 1901, I, 612; II, 622.

³⁾ Diese Berichte 26, 876 [1893]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 281, 111 [1894].

duziert. Das Reaktionsprodukt wurde sodann getrocknet und destilliert.

75% des Reduktionsproduktes, welches deutlich nach Petroleum roch, destillierten schließlich zwischen 119—120°. Die Analyse dieser Fraktion gab folgende Werte:

$$\begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{16} = 112. \quad \text{Ber. C } 85.71, \quad \text{H } 14.29. \\ \text{Gef. } \gg 85.82, 85.80, \gg 14.18, 14.24. \end{array}$$

Die Dichte des Kohlenwasserstoffs war $D_{20} = 0.7822$.

Das Dimethylcyclohexanon war also zum größten Teil in das 1.3-Dimethyl-cyclohexan übergegangen unter Überspringung der beim Mesityloxyd und Phoron isolierten Zwischenstufen. Das 1.3-Dimethylcyclohexan hat denselben Siedepunkt wie das Octonaphthen des Erdöls, welches zuerst von Beilstein und Kurbatow¹⁾ und etwas später von Markownikow und Oglobin²⁾ aus dem kaukasischen und von Ch. Mabery³⁾ aus dem kalifornischen Petroleum abgeschieden wurde. Der natürliche Kohlenwasserstoff zeigt jedoch ein geringeres spezifisches Gewicht, wie der synthetische, nämlich $D_{18} = 0.7503$.

Aschan⁴⁾ hatte die Naphthensäure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ mit Jodwasserstoffsäure bei 280° zu einem ganz ähnlichen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 117—118° von der $D_{17} = 0.7573$ reduziert.

Die bisher synthetisch erhaltenen 1.3-Dimethylcyclohexane zeigen alle gleichen Siedepunkt, aber höhere Dichte. Wreden⁵⁾ erhielt durch Erhitzen von Camphersäure oder *m*-Xylol das 1.3-Dimethylcyclohexan vom Schmp. 120° und der Dichte $D_{20} = 0.766$, für welches Produkt Balbiano und Angeloni⁶⁾ die Dichte $D_{15} = 0.7741$ feststellten. Zelinsky⁷⁾ kam zu demselben Kohlenwasserstoff, als er das aus der Dimethylpimelinsäure erhaltene Dimethylketohexamethylen zum Alkohol und dessen Jodid mit Jodwasserstoff zum 1.3-Dimethylcyclohexan vom Sdp. 119.5° und $D_{19} = 0.766$ reduzierte.

Durch Reduktion von Dimethyl-1.3-jod-5-cyclohexan mit Zinkstaub und Essigsäure erhielt Knoevenagel⁸⁾ denselben Kohlenwasserstoff von der Dichte $D_{18} = 0.7736$.

¹⁾ Diese Berichte **13**, 1820 [1880].

²⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **15**, 329 [1883].

³⁾ Chem. Zentralbl. **1900**, II, 453.

⁴⁾ Diese Berichte **24**, 2718 [1891].

⁵⁾ Ann. d. Chem. **1877**, 155, 187. Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **6**, 55 [1874]; **9**, 247 [1877].

⁶⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**, II, 142; C. **1901**, II, 955.

⁷⁾ Diese Berichte **28**, 780 [1895]. ⁸⁾ Ann. d. Chem. **297**, 167 [1898].

Sabatier¹⁾ war durch Reduktion des *m*-Xylols ebenfalls zu diesem Kohlenwasserstoff gelangt, für welchen er die Dichte $D_{20} = 0.7844$ angibt.

Der von uns aufgefundenene Wert $D_{20} = 0.7822$ steht dem von Sabatier erhaltenen $D_{20} = 0.7844$ am nächsten. Ein weiterer Vergleich der physikalischen Eigenschaften dieses auf verschiedenen synthetischen Wegen gewonnenen Kohlenwasserstoffes, dessen Dichte von den einzelnen Autoren so verschieden angegeben ist, wäre wohl sehr wünschenswert, besonders für die von Zelinsky begonnene Erörterung der Frage nach der Identität dieses Kohlenwasserstoffes mit dem Octonaphthen des Erdöls²⁾. Jedenfalls sind die synthetisch hergestellten 1.3-Dimethyl-cyclohexane als Gemisch der *cis*- und *trans*-Formen dieses Kohlenwasserstoffes anzusehen.

Nachdem wir festgestellt hatten, daß der Hagemannsche Ester bei gewöhnlichem Druck von 268—272° ohne Zersetzung siedet, wurde auch er der Sabatierschen Reduktion unterworfen. Dieser Ester bildet sich bekanntlich aus dem Rabeschen Methyl-cyclohexanolon-dicarbonester³⁾, ein dem Äthylidenbisacetessigester entsprechendes Kondensationsprodukt aus Acetessigester und Formaldehyd. Die Ausbeuten an dieser Substanz ließen bislang sehr zu wünschen übrig; sie betragen nach Rabes letzter Feststellung⁴⁾ etwa 21% der Theorie. Hr. E. Schoßberger fand nun im hiesigen Institut, daß die Ausbeute an dieser Substanz über 40% steigt, wenn ganz frisch destillierter Acetessigester in Verwendung kommt, und wenn während der Kondensation gut geschüttelt und gekühlt wird. Aus diesem Methyl-cyclohexanolon-dicarbonester wurde der Hagemannsche Ester durch Behandlung mit Natriumalkoholat in der Wärme⁵⁾ oder bei gewöhnlicher Temperatur⁶⁾ hergestellt.

15 g dieses Hagemannschen Esters wurden aus einer graduierten Bürette mittels einer Capillare in das Reduktionsrohr eingeführt, welches bei einer Temperatur von 280—285° ein Wasserstoffstrom von 100 ccm in der Minute passierte. Nach 4-stündiger Reduktion wurde das Reduktionsprodukt mit Äther aufgenommen, mit wasserfreier Pottasche getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers destilliert.

¹⁾ Compt. rend. **132**, 210, 1254 [1901].

²⁾ Diese Berichte **28**, 780 [1895].

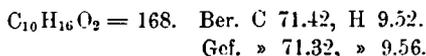
³⁾ Ann. d. Chem. **332**, 22 [1904].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **332**, 13 [1904].

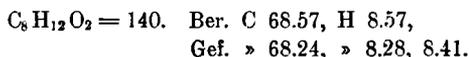
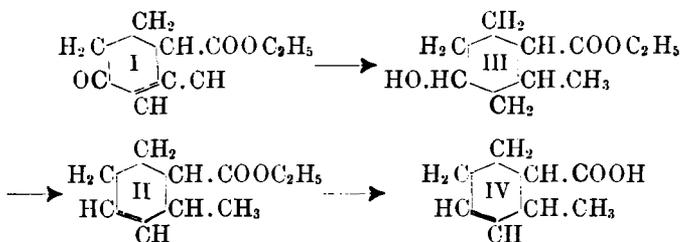
⁵⁾ Rabe, diese Berichte **38**, 969 [1905].

⁶⁾ Merling, diese Berichte **38**, 983 [1905].

Das Öl siedete von 196—214°, und bei weiterer Destillation ging der Hauptanteil von 204—208° über.



Der Hagemannsche Ester (I) war also direkt zu dem Ester einer Tetrahydrotoluylsäure reduziert worden (II), welche — da wir die intermediäre Bildung des Oxyesters (III) nicht vermeiden können — die Doppelbildung in Stellung 2 oder 3, vom Methyl aus gerechnet, trägt. Es kann auch — wofür der unscharfe Siedepunkt spricht — ein Gemisch dieser beiden Isomeren vorliegen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wurde die diesem Ester entsprechende ungesättigte Säure (IV) hergestellt, welche von 114—130° bei 9 mm siedete.



Diese Säure entfärbte in Sodalösung augenblicklich Permanganat- oder Bromlösung. In letzterem Falle scheidet sich nach kurzer Zeit ein festes Dibromid aus.

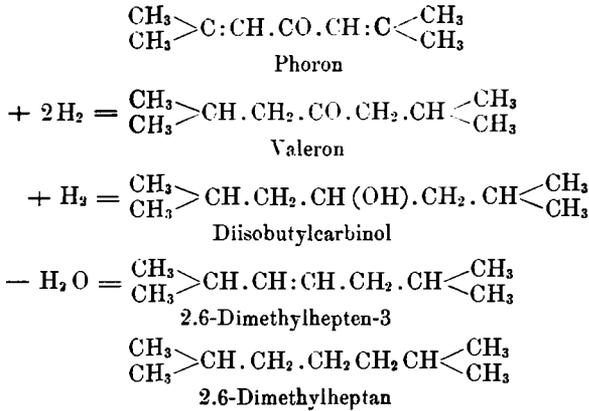
Das Dibromid wurde in schönen Krystallen aus Methylalkohol erhalten und zeigte bei der Analyse folgende Werte:



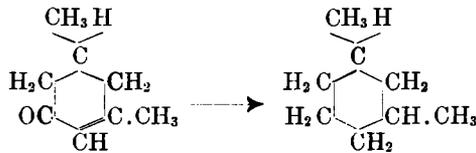
Es kann also kein Zweifel mehr bestehen, daß hier eine Tetrahydro-*o*-toluylsäure vorliegt, deren Isomere von W. H. Perkin jun.¹⁾ hergestellt wurden.

Während also bei der Sabatierschen Reduktion vom Mesityloxid und Phoron die nachfolgenden Reduktionsstufen angenommen werden müssen:

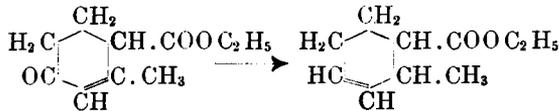
¹⁾ Journ. Chem. Soc. **85**, 664; **87**, 1073, 646; **91**, 497; **93**, 844, 847.



wurde bei den cyclischen α, β -ungesättigten Ketonen eine viel weitgehendere Reduktion zu Substanzen beobachtet, die den ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen entsprechen:



1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-on-5 1.3-Dimethyl-cyclohexan.



Hagemannscher Ester. Tetrahydrotoluylsäureester.

Nach den allgemeinen Reduktionsregeln müssen wir jedoch auch bei den cyclischen α, β -ungesättigten Ketonen annehmen, daß zunächst die Doppelbindung reduziert wird; auch wissen wir von den gesättigten cyclischen Ketonen, daß diese leicht in Alkohole übergehen¹⁾.

Während man bisher, um von cyclischen Ketonen zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen zu gelangen, nach der Methode von J. Wislicenus²⁾ und A. von Baeyer³⁾ den Weg der Reduktion über Alkohole und Jodide einschlagen mußte, ist nun von α, β -ungesättigten Ketonen ausgehend ein einfacher Weg gegeben, um zu cyclischen Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten zu gelangen, der an die Sabatiersche Reduktion von Kohlensäure und Kohlenoxyd zu

¹⁾ P. Sabatier, *Compt. rend.* **137**, 1025 [1903].

²⁾ J. Wislicenus, *Ann. d. Chem.* **275**, 312 [1893].

³⁾ A. v. Baeyer, *Ann. d. Chem.* **278**, 881 [1894].

Methan¹⁾ erinnert, deren Gleichgewicht im hiesigen Institut kürzlich von M. Mayer²⁾ studiert wurde.

Ein verschiedenes Verhalten von aliphatischen und alicyclischen α, β -ungesättigten Ketonen gegen andere Reduktionsmittel hatte schon früher Harries³⁾ festgelegt.

Während wir bei cyclischen α, β -ungesättigten Ketonen, z. B. beim Carvon⁴⁾ oder beim Isophoron-carbonsäureester⁵⁾ entweder die gesättigten Ketone erhalten oder — in der Mehrzahl der Fälle — bimolekulare Diketone, wenn milde Reduktionsmittel, wie Natriumamalgam oder Aluminiumamalgam, angewendet werden, so entsteht aus Mesityloxyd unter diesen Umständen ein Kondensationsprodukt dieser Diketone, das Desoxymesityloxyd⁶⁾. Bei aromatischen α, β -ungesättigten Ketonen wird bei Anwendung von milden Reduktionsmitteln öfters die Doppelbindung aufgehoben, wie zuerst Schneidewind⁷⁾ zeigte, der das Benzalacetophenon mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung in das Benzylacetophenon überführte.

Über die weiteren Reduktionen von α, β -ungesättigten Ketonen soll berichtet werden, wenn die laufenden Untersuchungen abgeschlossen sind.

Karlsruhe i. B.

495. Eugen Khotinsky und Basile Seregenkoff: Über die Einwirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf den Orthokieselsäure-äthylester.

(Eingegangen am 5. August 1908.)

Die Grignardsche Reaktion, die schon zahlreiche Dienste zur Darstellung mannigfaltigster Verbindungen geleistet hat, wurde unter anderen auf viele Ester organischer ein- und mehrbasischer Säuren angewandt. Sie wurde gleichfalls an einigen Estern der Mineralsäuren geprüft; so haben Werner und Zilkens⁸⁾, sowie Houben⁹⁾ magnesiumorganische Verbindungen auf Methylsulfat wirken lassen, und

¹⁾ P. Sabatier und J. B. Senderens, Compt. rend. **134**, 514 [1902].

²⁾ M. Mayer, diese Berichte **40**, 2134 [1907].

³⁾ C. Harries, Ann. d. Chem. **330**, 185 [1904].

⁴⁾ Wallach und Schrada, Ann. d. Chem. **279**, 379 [1894].

⁵⁾ Skita, diese Berichte **40**, 4167 [1907].

⁶⁾ Claisen, Ann. d. Chem. **180**, 7. ⁷⁾ Diese Berichte **21**, 1325 [1888].

⁸⁾ Diese Berichte **36**, 2116 [1903]. ⁹⁾ Diese Berichte **36**, 3083 [1903].