

Nebenprodukt, offenbar in der Weise, daß, während ein Teil des Carminochinons reduziert wird, ein zweiter der Oxydation anheimfällt.

10 g Carminsäure wurden in 400 cem 10-prozentiger Essigsäure gelöst und bei  $-4^{\circ}$  eine sehr fein verteilte Mangansuperoxyd-Paste, deren Gehalt vorher durch Titration bestimmt wurde, unter Turbinieren in sehr kleinen Portionen langsam zugesetzt. Durch Tüpfelproben, am besten auf Filtrierpapier, die mit Natronlauge versetzt wurden, beobachtete man das allmähliche Verschwinden der Carminsäure, und mit großer Schärfe ließ sich feststellen, daß alle Carminsäure eben aufgebraucht war, als ein Mol Mangansuperoxyd eingebracht war. Hierauf wurde Schwefeldioxyd eingeleitet und nach beendeter Reduktion der Überschuß der schwefligen Säure durch Erwärmen im Vakuum auf  $30^{\circ}$  wieder verjagt. Alsdann wurde die Lösung verdünnt und mit Bleiacetat gefällt. Aus dem violetten Bleilack wurde nach bekanntem Verfahren<sup>1)</sup> in alkoholischer Suspension die Carminsäure mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Sie zeichnete sich durch einen großen Reinheitsgrad und gute Krystallisationskraft aus und wurde durch Analyse identifiziert.

Hrn. Dr. A. Hamburger, der mich bei dieser Arbeit mit ebenso viel Eifer wie Geschick unterstützt hat, spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

#### 249. A. Skita: Über die Reduktion von $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen und Aldehyden.

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

(Eingegangen am 27. April 1909.)

[Nach Versuchen mit den Hltn. J. von Bergen und E. Schloßberger.]

Wie demnächst im Anschluß an die von mir kürzlich mitgeteilte Naphthen-Synthese<sup>2)</sup> berichtet werden soll, lassen sich die Ester der Cyclohexanon-carbonsäuren, der Sabatierschen Reduktion über Nickel unterworfen, direkt zu Estern von Naphthen-carbonsäuren reduzieren.



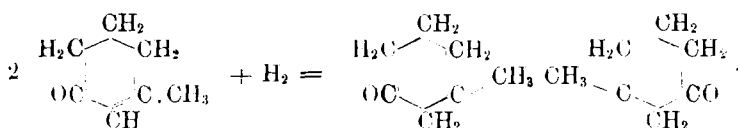
<sup>1)</sup> Schunck und Marchlewski, diese Berichte **27**, 2980 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 2941 [1908].

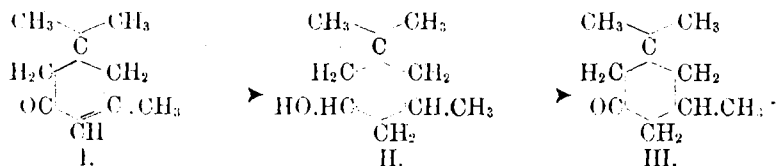
Diese Cyclohexanoncarbonsäuren waren bisher schwer zugänglich und es waren daher nur wenige Vertreter dieser Körperklasse<sup>1)</sup> — im ganzen 5 — bekannt. Von diesen sei hier nur die Methyl-1-cyclohexanon-3-carbonsäure-4 erwähnt, deren Äthylester Einhorn und Klages<sup>2)</sup> durch die Einwirkung von Natriumäthylat auf  $\beta$ -Methyl-pimelinsäureester erhielten.

Die Schwierigkeit der Herstellung dieser Ketoester lag hauptsächlich darin, daß eine direkte Reduktion der leicht erhältlichen Cyclohexenone zu den gesättigten Ketonen bisher nur ganz ausnahmsweise möglich<sup>3)</sup> war.

Bei Anwendung von milden Reduktionsmitteln entstanden als Hauptprodukte meist bimolekulare Diketone<sup>4)</sup>, welche sich nicht zu monomolekularen weiter reduzieren lassen; z. B.:



Um aus den Cyclohexenonen gesättigte Ketone herzustellen, mußte man in der Regel kräftige Reduktionsmittel, wie Natrium und Alkohol, anwenden, welche zunächst zu den gesättigten sekundären Alkoholen führten, die man dann durch Oxydation mit Beckmannschem Chromsäuregemisch zu den entsprechenden Ketonen oxydierte. So stellte z. B. Knoevenagel<sup>5)</sup> das Dihydro-isophoron (III) dar, indem er das Isophoron<sup>6)</sup> (I) mit Natrium und Alkohol zu Dihydroisophorol (II) reduzierte und dieses sodann mit Chromsäure in das Keton umwandelte:



<sup>1)</sup> Dieckmann, Ann. d. Chem. **317**, 27 [1901]; v. Baeyer, diese Berichte **22**, 2182 [1889]; Einhorn, Ann. d. Chem. **291**, 297 [1896]; Perkin, Journ. Chem. Soc. **85**, 430 [1904]; Einhorn und Klages, diese Berichte **34**, 3793 [1901].

<sup>2)</sup> loc. cit. <sup>3)</sup> Skita, diese Berichte **40**, 4167 [1907].

<sup>4)</sup> Harries, Ann. d. Chem. **330**, 185 [1904].

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. **297**, 195 [1897].

<sup>6)</sup> Diese Berichte **35**, 2322 [1902].



Palladium oder Platin als Katalysator schon bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wurde, wie dies vor kurzem Paal<sup>1)</sup> und Willstätter<sup>2)</sup> gezeigt hatten. Hierbei kamen die Paalschen Versuche mit kolloidalem Palladium-Hydrosol wegen der kräftigeren katalytischen Wirkung des Palladiums<sup>3)</sup> zuerst in Frage. Bekanntlich benutzt Paal bei seinen Reduktionen ein Palladiumpräparat, eine Adsorptionsverbindung mit kolloidalem Palladium und protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium, welche letztere eine Schutzwirkung auf das Palladium ausüben, so daß eine Gelbildung des Metalls in neutraler Lösung verhindert wird.

Es ist nun gelungen, diese Methode durch die Beobachtung zu vereinfachen, daß diese Reduktion auch in schwach saurer Lösung eintritt, besonders wenn man an Stelle von Protalbin- oder Lysalbinsäure als Schutzkolloid das leicht zugängliche Gummiarabicum anwendet. Dies hatte zur Folge, daß es nicht mehr nötig war, das Palladiumpräparat erst besonders herzustellen. Es genügte, die zu reduzierende Substanz in alkoholischer Lösung mit einer wäßrigen Auflösung von Palladiumchlorür und Gummiarabicum derartig zu mischen, daß eine klare Lösung entstand. In diese Lösung, welche während der Reduktion in einem geschlossenen Gefäß geschüttelt wurde, wurde aus einer graduierten Glasflasche von ca. 10 l Inhalt Wasserstoff eingepreßt, wobei zuerst die Reduktion des Palladiumchlorürs stattfand, worauf die pechschwarze Flüssigkeit eine intensive Wasserstoffaufnahme zeigte. Es hat sich hierbei herausgestellt, daß die Reduktion um so vollständiger verlief, je größer der Druck des Wasserstoffs war.

Auf den Wasserstoff wurde zunächst der Druck einer 2 1/2 m hohen Wassersäule ausgeübt, der ca. einer Viertelatmosphäre Überdruck entsprach. Dabei war bei den in Frage stehenden cyclischen Ketonen eine Aufhebung der Doppelbindung erzielt worden, ohne daß bimolekulare Zwischenprodukte entstanden, oder die Ketone weiter reduziert wurden. Vielmehr wurden in Übereinstimmung mit der Menge des absorbierten Wasserstoffes die gesättigten Ketone in einer Ausbeute von 80—90% der Theorie erhalten, während 10—20% des Cyclohexenons unangegriffen blieben.

So wurde z. B. das Isophoron direkt zu Dihydro-isophoron reduziert, indem 10.2 g Isophoron vom Sdp. 209—211° in äthylalkoholischer Lösung mit einer wäßrigen Auflösung von je 0.3 g Palladiumchlorür und Gummiarabicum zu einer klaren Lösung vereinigt wurden. Diese absorbierte während 2 Stunden 1.680 l Wasserstoff,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 1406 [1905]; **40**, 2209 [1907]; **41**, 2273, 2282 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 1475, 2199 [1908]. <sup>3)</sup> loc. cit.

wobei die anfangs sehr starke Absorption schließlich minimal wurde. Die Ablesungen wurden bei gewöhnlichem Atmosphärendruck vorgenommen. Vom Reaktionsprodukt wurde nun der Alkohol im Vakuum verdampft, wobei sich das Palladium abschied und abfiltriert werden konnte. Die Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit gegläuhter Pottasche getrocknet, der Äther verdampft und das Öl destilliert. Es wurde eine bei 189—190° konstant siedende Flüssigkeit erhalten, während als zweite Fraktion etwas unangegriffenes Isophoron destillierte.

$C_9H_{16}O$  (140). Ber. C 77.14 H 11.43.  
Gef. » 77.31, » 11.25.

Auch der pfeffernünzartige Geruch ließ keinen Zweifel darüber, daß hier Dihydro-isophoron vorlag. Die erhaltenen 8.4 g Dihydroisophoron oder 82 % der theoretischen Ausbeute entsprachen einer Absorption von 1.410 l Wasserstoff bei 15° und 760 mm Druck.

Es schien nun wünschenswert, den Überdruck so weit zu vergrößern, daß eine restlose Aufhebung der Doppelbindung bewirkt werden konnte. Dies gelang, indem der Wasserstoff unter den Druck der strömenden Wasserleitung gestellt wurde, welcher durch einen geeigneten Regulator beliebig eingestellt werden konnte. Dieser Regulator bestand wesentlich darin, daß das aus der Leitung in den Gasbehälter einströmende Wasser vor seinem Abgang den Widerstand einer Quecksilbersäule zu überwinden hatte, die in Verbindung mit dem Gasbehälter stand. Es zeigte sich nun, daß bei einem Überdruck des Wasserstoffs von einer Atmosphäre eine restlose Aufhebung der Doppelbindung in kurzer Zeit erfolgte.

Um beliebig große Mengen reduzieren zu können, haben wir die früher mit Erfolg als Schüttelrohr benutzte Bunte-Bürette durch verschieden große verschlossene Glasgefäße ersetzt, welche während der Reduktion auf einer Schüttelmaschine kräftig geschüttelt wurden.

1. Zuerst wurde auf diese Art der Hagemannsche Ester<sup>1)</sup> einer Reduktion unterworfen, dessen Herstellungsweise<sup>2)</sup> vor kurzem im hiesigen Laboratorium verbessert worden war. Einer alkoholischen Lösung von 20 g Methyl-1-cyclohexen-1-on-3-carbonester-6 vom Sdp<sub>15</sub> 142° wurde eine wäßrige Lösung von 0.5 g Palladiumchlorür und 0.5 g Gummiarabicum hinzugefügt, so daß eine vollständige Klärung eintrat. Die Wasserstoff-Absorption betrug während 3 Stunden 2.7 l Wasserstoff und berechnete sich für 2 Atome Wasserstoff bei 15° und 760 mm Druck auf 2.58 l. Wie vorher war die Absorption, welche anfangs sehr stark war, zum Schluß eine kaum merkliche. Nach der Destil-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **26**, 876 [1893]; Rabe, Ann. d. Chem. **332**, 13 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 2943 [1908].

lation des Alkohols und der Filtration des Palladiums, wurde das Öl mit Äther aufgenommen, welches nach dem Trocknen und Destillieren des Äthers im Vakuum bei 15 mm Druck konstant von 127—129° destillierte. Hierbei war weder Vor- noch Nachlauf oder Rückstand zu bemerken.

$C_{10}H_{16}O_3$  (184). Ber. C 65.23, H 8.69.

Gef. » 65.03, » 8.70.

Die Ausbeute betrug 19 g oder 94 % der Theorie. Der Hagemannsche Ester war unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff glatt in den Methyl-1-cyclohexanon-3-carbonsäureester-6 übergegangen.

Oxim. Das Oxim wurde hergestellt, indem 1.8 g des Ketons mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin in überschlüssiger Sodalösung in wäßrig-alkoholischer Lösung 3—4 Stunden auf 70—80° erhitzt wurden. Das erhaltene Öl wurde in Äther gelöst und durch die gekühlte Lösung ein Strom trockner Salzsäure geleitet. Das salzsaure Oxim wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

$C_{10}H_{17}O_3N.HCl$  (235.5). Ber. N 5.95. Gef. N 6.07.

Der Dimethyl-1.3-cyclohexen-3-on-5-carbonsäureester-2<sup>1)</sup> gab ganz analoge Resultate, wie der Hagemannsche Ester. 20 g dieses Esters vom  $Sd_{p_{17}}$  139—141° absorbierten unter den eben geschilderten Bedingungen 3 l Wasserstoff, während sich für 2 Atome Wasserstoff bei 15° und 760 mm Druck 2.39 l berechneten, wobei der restliche Wasserstoff auf die Reduktion des Palladiumchlorürs, auf die Absorption des Palladiums und auf die Diffusion zu rechnen sind. Die erhaltene Substanz ging restlos zwischen 133—135° bei 12 mm Druck in einer Menge von 18 g über.

$C_{11}H_{18}O_3$  (198). Ber. C 66.66, H 9.15.

Gef. » 66.38, » 8.85.

Auch hier wurden 2 Atome Wasserstoff aufgenommen unter Bildung vom Dimethyl-1.3-cyclohexanon-5-carbonsäureester-2.

Das Oxim wurde wie vorher beschrieben hergestellt. Das erhaltene schwerflüssige Öl siedete selbst im Vakuum nicht ohne Zersetzung.

$C_{11}H_{19}O_3N$  (213). Ber. N 6.6. Gef. N 6.85.

Von den Cyclohexanon-carbonestern wurde noch der Carbonsäureester des Isophorons<sup>2)</sup> oder der Trimethyl-1.1.3-cyclohexen-3-on-5-carbonester-2 vom  $Sd_{p_{12}}$  148—149° reduziert.

<sup>1)</sup> Knoevenagel, Ann. d. Chem. 281, 110 [1894].

<sup>2)</sup> Die Direktion der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. hatte die Freundlichkeit, mir für diese Untersuchungen eine größere Menge dieses schwer zugänglichen Esters (diese Berichte 38, 879 [1905]), sowie von Isophoron und Phoron zur Verfügung zu stellen, wofür ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

16 g dieses Esters, unter den früher angegebenen Bedingungen der Reduktion unterworfen, ergaben 15 g der schon früher von mir<sup>1)</sup> beobachteten beiden stereoisomeren Modifikationen des Dihydro-isophoron-carbonesters, die jedoch diesmal getrennt wurden, indem nach starkem Abkühlen der feste Teil von dem flüssigen abgesaugt wurde.

Aus Äther umgelöst, zeigten die Krystalle den Schmp. 43—44° und den Sdp<sub>9</sub>. 125—126°. Nach dem Destillieren erstarrte die erkaltende Flüssigkeit wieder zu einer Krystallmasse, welche in einer Menge von 9 g erhalten wurde. Die Flüssigkeit, welche auch bei niedriger Temperatur nicht fest wurde, zeigte den höheren Sdp<sub>12</sub>. 136—138°. Da vorerst eine Unterscheidung von *cis*- und *trans*-Form in Bezug auf Methyl und Carboxyl frei steht, möchte ich den festen, niedrig siedenden Anteil als die *cis*-Form, und den flüssigen höher siedenden als die *trans*-Form des Dihydro-isophoroncarbonesters bezeichnen.

Merkwürdig ist noch bei diesen Reduktionen, daß sie bei der Aufhebung der  $\alpha, \beta$ -Doppelbindung stehen blieben, wonach meist ein Ausfallen des Palladiums aus der Lösung eintrat. Um zu prüfen, ob diese Gelbildung der Anwesenheit der bei dieser Reaktion aus Palladiumchlorür entstehenden Salzsäure zuzuschreiben ist, wurden die gesättigten Ketone ebenfalls bei Gegenwart von Palladium mit Wasserstoff behandelt. Es fand jedoch keine weitere Wasserstoff-Aufnahme statt.

Andere Erfahrungen machte ich mit einem aliphatischen  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Keton, dem Phoron. Dieses addierte glatt 6 Wasserstoffatome, indem 17 g dieser Substanz vom Sdp. 197° schließlich 16.5 g eines Öls vom Sdp. 172° ergaben. Die Analyse zeigte, daß hier das Diisobutylcarbinol vorlag, das ich vor kurzem bei der Reduktion von Phoron nach Sabatier in kleiner Menge erhalten<sup>2)</sup> hatte. Durch die Reduktion des Phorons mit Palladium ist dieses Carbinol nun auf einfachere Weise als bisher zugänglich geworden<sup>3)</sup>.

$C_8 H_{20} O$  (144). Ber. C 74.99, H 13.88.

Gef. » 74.61, » 14.02.

II. Etwas anders wie diese Ketone verhielt sich bei dieser Reaktion ein aliphatischer  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Aldehyd, das Citra~~l~~, welcher nach Enklaar<sup>4)</sup> bei der Sabatierschen Reduktion neben aliphatischen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 4167 [1907].      <sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Grignard, Compt. rend. **132**, 336 (Chem. Zentralbl. **1901**, I, 612; II, 622), stellte diese Verbindung aus Isovaleraldehyd und Magnesiumisobutylbromid dar.

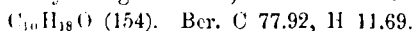
<sup>4)</sup> Diese Berichte **41**, 2083 [1908], vergl. auch Chem. Zentralbl. **1907**, II, 56.

Reduktionsprodukten eine ganze Reihe cyclischer Verbindungen liefert, darunter einen nach Menthol riechenden Alkohol.

Unter Anwendung von Palladium als Katalysator wurden andere Resultate erhalten.

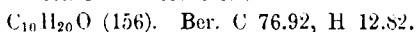
Unter denselben Bedingungen wie die ungesättigten Ketone mit Wasserstoff behandelt, zeigte das Citral (Schimmel & Co.), vom Sdp. 225—228°, eine etwas größere Absorption, als der Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff entsprach.

Aus der reduzierten Flüssigkeit wurde zunächst ein leicht bewegliches Öl vom Sdp.<sub>15</sub>. 106—108° isoliert, welches die gewöhnlichen Aldehyd-Reaktionen zeigte und auch ein Semicarbazon lieferte. Die Analyse dieses Aldehyds ergab Werte, welche auf die Formel stimmten:



Gef. » 77.81, » 11.72.

Die 2. Fraktion besaß nach der zweiten Destillation den konstanten Sdp.<sub>15</sub>. 116—118°. Die wasserhelle, weniger leicht bewegliche Flüssigkeit zeigte keine Aldehydreaktion und ergab bei der Analyse eine Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff.



Gef. » 76.82, » 12.72.

Analysen und Siedepunkte sprechen im ersten Fall für die Anwesenheit von Citronellal, im zweiten Fall für Citronellol, so daß bei der Reduktion des Citrals angenommen werden kann, daß unter Erhaltung der 6.7-Doppelbindung zuerst die Aufhebung der  $\alpha, \beta$ -Doppelbindung eintritt, und sodann die Reduktion des Aldehyds zum primären Alkohol.

Diese beiden Substanzen wurden in einer Menge von je  $\frac{1}{2}$  des Reduktionsproduktes erhalten.

Die dritte und letzte Fraktion ergab ein konstant siedendes Destillat vom Sdp.<sub>15</sub>. 139—140°. Das schwerflüssige Öl erstarrte bald nach der Destillation in der Kälte zu farblosen Krystallen, welche, aus Weingeist umgelöst, den Schmp. 57° zeigten.

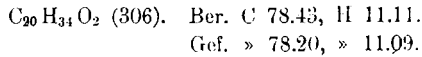
Von diesen Krystallen wurde fuchsinschweflige Säure gerötet; ammoniakalische Silberlösung zeigte Reduktion, und die Anwesenheit des Aldehyds konnte auch durch die Bildung eines festen Semicarbazons nachgewiesen werden.

Da der höhere Siedepunkt das Vorliegen eines monomolekularen Aldehyds zweifelhaft machte, so wurde noch eine Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe der Gefrierpunktniedrigung der Benzollösung dieses Aldehyds nach Raoult ausgeführt, wobei folgende Werte erhalten wurden:

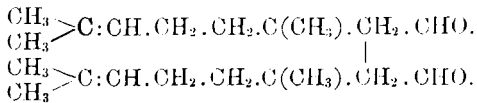
$$M = \frac{K \times 5}{l \times d} = 326.7.$$



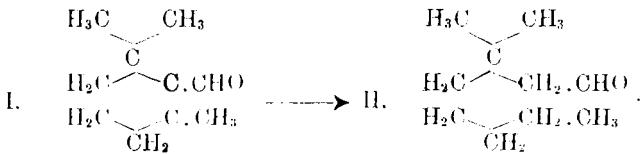
Für den dimolekularen Aldehyd berechnet sich  $M = 306$ . Hiermit standen die Analysen des Aldehyds in Übereinstimmung, der ein festes Semicarbazon lieferte.



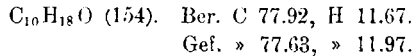
Es ist nun naheliegend anzunehmen, daß diese Substanz ein Aldehyd-Analogon derjenigen bimolekularen Diketone ist, welche zuerst Harries unter Anwendung gelinder Reduktionsmittel aus den  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen unter Aufhebung der Doppelbindung erhielt. Ich halte es daher für das Wahrscheinlichste, daß der erhaltene Aldehyd,<sup>1</sup> dessen weitere Untersuchung ich mir noch vorbehalten möchte, der nachstehenden Formel entspricht:



Das cyclische Analogon des Citrals, welches aus diesem Aldehyd leicht hergestellt werden kann<sup>1)</sup>, das  $\beta$ -Cyclocitral (I), ergab als einziges Reduktionsprodukt in glatter Reaktion den noch nicht hergestellten Trimethyl-1.1.3-hexahydrobenzaldehyd-2 (II):



20 g Cyclogeranialdehyd (I) vom  $\text{Sdp}_{15} = 95-100^\circ$  absorbierten bei  $15^\circ$  3.200 l Wasserstoff, während sich für 2 Atome 3.043 l Wasserstoff berechnen. Die reduzierte Substanz gab Aldehyd-Reaktionen mit Silbersalzen und fuchsinschwefliger Säure und lieferte mit Semicarbazid-chlorhydrat ein festes Semicarbazon. Der Aldehyd destillierte bei 10 mm Druck zwischen  $58-60^\circ$  restlos über und lieferte bei der Analyse folgende Werte:



Diesen Aldehyd, dessen Geruch entfernt an Menthon erinnert, hoffe ich demnächst noch durch das Aceton-Kondensationsprodukt, das Dihydro-Jonon oder das Dihydro-Iron, näher zu charakterisieren.

<sup>1)</sup> Vergl. D. R.-P. Nr. 108335 und Nr. 123747.

Den isomeren Trimethyl-1.1.3-hexahydrobenzaldehyd-6 hatte Merling<sup>1)</sup> aus der Oxymethylen-Verbindung des Dihydro-isophorons hergestellt.

Aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Pseudocumol, ließen sich auf diese Art bisher nicht hydrieren, wohl aber negativ substituierte Substanzen, wie ungesättigte Carbonsäuren oder Nitrile. So wurde z. B. durch die Reduktion von Acetonitril das Äthylamin erhalten.

Um nicht in das Paalsche Arbeitsgebiet einzugreifen, habe ich mich auf die Reduktion der meinem engeren Arbeitsgebiet naheliegenden Substanzen beschränkt.

<sup>1)</sup> Vergl. D. R.-P. Nr. 119879, Nr. 121975, Nr. 129176 und Nr. 122096 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.