

Beginn des Versuchs wurde in jedem einzelnen Fall bestimmt; die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.

Temperatur 30°. 1 g Preßhefe in 25 ccm Wasser.

Spalte A und B: wie in Tabelle I;

» C: Veränderung des Druckes nach 10 Minuten;

» D: Verhältnis der Zahlen in C.

A	B	C	D
4	Selbstvergärung + 0.5 g Dextrose	0.24 8.55 ¹⁾	3 100 ¹⁾
5	Selbstvergärung + 0.5 g Dioxy-aceton + 0.5 g Dextrose	0.24 0.25 8.35	3 3 98

Auch hier läßt sich kein Anzeichen dafür erkennen, daß irgendwelche Vergärung des Dioxy-acetons eingetreten ist. Trotzdem ist es natürlich möglich, daß eine verlängerte Einwirkung von Hefe oder Hefe-Preßsaft die Vergärung dieser Verbindung zu bewirken vermag; doch bliebe bei solchen Versuchen zu berücksichtigen, daß die Selbstvergärung in längeren Zeitabschnitten beträchtlich wird und eine gewisse Unsicherheit hinsichtlich der gewonnenen Resultat zur Folge hat.

Die voranstehend beschriebenen Versuche sind eine starke Stütze für die Schlußfolgerung, daß das Dioxy-aceton durch Hefe nicht direkt vergoren wird; aus diesem Grunde darf es auch nicht als Zwischenstufe der alkoholischen Gärung betrachtet werden.

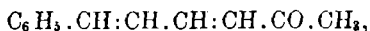
Burton - on - Trent.

8. W. Borsche: Über die Reduktion mehrfach ungesättigter Ketone mit gekreuzten Doppelbindungen nach der Methode von Paal.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1911.)

Vor einigen Monaten habe ich an dieser Stelle²⁾ am Beispiel des Cinnamalacetons,

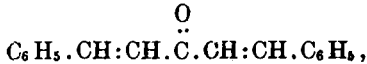


gezeigt, daß die Darstellung von gesättigten aus ungesättigten Ketonen mit Hilfe der Paalschen Reduktionsmethode auch dann gelingt, wenn das Ketoncarbonyl statt mit einer, mit einem fortlaufenden System

¹⁾ Dies entspricht einer Vergärung von 0.075 g Dextrose.

²⁾ B. 44, 2942 [1911].

mehrerer konjugierter Äthylenbindungen verknüpft ist. Es blieb noch übrig zu ermitteln, ob auch mehrfach ungesättigte Ketone mit Systemen gekreuzter Doppelbindungen, wie z. B. Dibenzal-aceton,



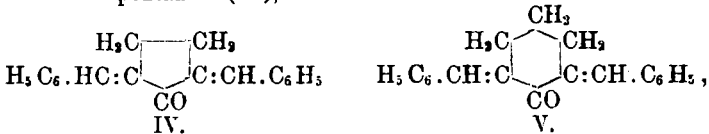
sich ebenso verhalten, oder ob bei ihnen der Verlauf der Reduktion durch die eigentümliche Verteilung der unverbrauchten Affinität, die für Systeme mit gekreuzten Doppelbindungen charakteristisch ist¹⁾, beeinflusst wird und statt zum gesättigten Keton zu dem um H_2 reicheren sekundären Alkohol führt. Ich habe deshalb eine Anzahl derartiger Verbindungen, die mir von meinen früheren Versuchen her noch zu Gebote standen, mit Wasserstoff und Palladiumkolloid geschüttelt, nämlich

Dibenzal-aceton, $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (I),

Dianisal-aceton, $\text{H}_3\text{CO} \cdot \overset{(4)}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{(1)}{\text{CH}} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \overset{(1)}{\text{CH}} \cdot \overset{(4)}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \text{OCH}_3$ (II),

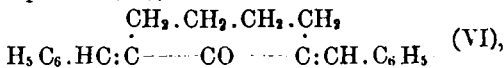
Di-*o*-cumarketon, $\text{HO} \cdot \overset{(2)}{\text{H}_4\text{C}_6} \cdot \overset{(1)}{\text{CH}} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \overset{(1)}{\text{CH}} \cdot \overset{(2)}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \text{OH}$ (III),

Dibenzal-*R*-pentanon (IV),

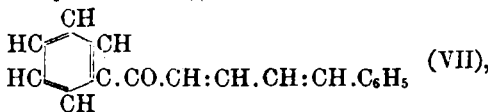


Dibenzal-*R*-hexanon (V),

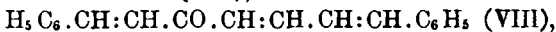
Dibenzal-*R*-heptanon (VI),



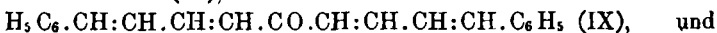
Cinnamal-acetophenon (VII),



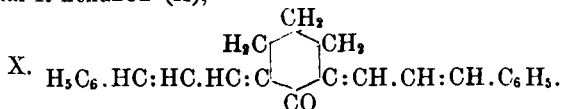
Benzal-cinnamal-aceton (VIII),



Dicinnamal-aceton (IX),



Dicinnamal-*R*-hexanon (X),



¹⁾ Vergl. A. 275, 152 ff.

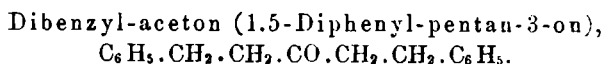
Dabei hat sich Folgendes ergeben: Ein Teil dieser ungesättigten Ketone und zwar diejenigen, in denen sich auf jeder Seite der Carbonylgruppe nur eine Äthylen-Bindung befindet, ferner das alicyclische Dicinnamal-*R*-hexanon, wird auf diese Weise ebenso glatt in die gesättigten Ketone verwandelt, wie Cinnamal-aceton. Beim Cinnamal-acetophenon (VII) dagegen und noch mehr beim Benzal-cinnamal-aceton (VIII) und Di-cinnamal-aceton (IX) wird die Ausbeute an normalem Reaktionsprodukt beeinträchtigt durch die Bildung hochsiedender, harziger Substanzen, die ihren Eigenschaften nach ein erheblich größeres Molekulargewicht besitzen wie die Körper, aus denen sie hervorgegangen sind. Um sie näher zu untersuchen, fehlte es mir bisher noch an dem erforderlichen Material. Ich hoffe aber, meine Versuche nach dieser Richtung hin baldigst ergänzen zu können, denn ich beabsichtige mit Hrn. J. Wollemann zusammen aus Benzal-cinnamal-aceton und Di-cinnamal-aceton größere Quantitäten von 1.7-Diphenyl-heptan-3-on und 1.9-Diphenyl-nonan-5-on darzustellen, die uns zur Gewinnung von 1.7-Diphenyl-heptan und 1.9-Diphenyl-nonan dienen sollen.

Experimentelles.

Die Versuche wurden in allen Fällen unter ziemlich denselben äußeren Bedingungen durchgeführt. Da die Löslichkeit der untersuchten Ketone mit ihrem Sättigungsgrade steigt, ihr Schmelzpunkt dagegen fällt, wählte ich sie folgendermaßen:

Das Keton wurde in möglichst fein verteilter Form in Alkohol (in der Regel etwa der zehnfachen Menge) suspendiert, eine wäßrige Aufschlammung von 0.04—0.05 g kolloidalem Palladium hinzugefügt und unter Atmosphärendruck mit Wasserstoff geschüttelt, bis nichts mehr davon absorbiert wurde. Dann wurde das Palladium durch einige Tropfen Kochsalzlösung und kurzes Erwärmen ausgeflockt, abfiltriert und der Alkohol im Dampfstrom abgeblasen. Dibenzyl-*R*-hexanon schied sich dabei in festem Zustande aus und konnte auf einem Filter gesammelt werden. Die übrigen gesättigten Ketone blieben flüssig; sie wurden mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

Für die einzelnen untersuchten Verbindungen sei diese allgemeine Beschreibung des angewandten Verfahrens durch folgende nähere Angaben vervollständigt:



Bei der Reduktion des Dibenzalacetons scheiden sich gewöhnlich geringe Mengen einer auch in siedendem Alkohol ziemlich schwer

löslichen Verbindung ab, die in weißen Nadelchen vom Schmp. 126° krystallisiert und mit dem ausgeflockten Palladium zusammen abfiltriert werden kann¹⁾. Das Rohketon hinterläßt bei der Destillation einen nicht sehr beträchtlichen, gelblichen, nicht krystallisierenden Rückstand; es siedet unter 18 mm Druck bei 224°. Aus 25 g Dibenzalacetone werden etwa 20 g davon erhalten.

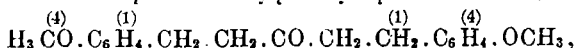
0.2228 g Subst.: 0.6967 g CO₂, 0.1578 g H₂O.

C₁₇H₁₈O. Ber. C 85.67, H 7.63.

Gef. » 85.28, » 7.92.

Dibenzylacetone ist auf anderen Wegen bereits von v. Pechmann und Dünschmann²⁾, Fichter und Schieß³⁾, Harries und Gollnitz⁴⁾ dargestellt, aber nur von den erstgenannten etwas eingehender untersucht worden. Von charakteristischen Derivaten erwähnen sie das Oxime als eine in farblosen Nadeln vom Schmp. 92° krystallisierende Verbindung. Ein aus meinem Keton gewonnenes Vergleichspräparat stimmte in seinen Eigenschaften im ganzen mit ihren Angaben überein, nur seinen Schmelzpunkt fand ich etwas höher, bei 95–96°.

1.5-Di-*p*-methoxyphenyl-pentan-3-on,



bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als weiße Krystallmasse zurück. Aus Ligroin krystallisiert es in schönen, bei 52° schmelzenden Nadeln; größere Mengen davon werden jedoch bequemer durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt, und zwar, da die reine Verbindung sehr leicht erstarrt, in einem Kolben mit angeschmolzener Vorlage. Irgend ein Nebenprodukt konnte ich bei der Verarbeitung von 15 g Dianisalacetone nicht auffinden.

0.1875 g Subst.: 0.5251 g CO₂, 0.1300 g H₂O.

C₁₉H₂₂O₃. Ber. C 76.47, H 7.44.

Gef. » 76.38, » 7.76.

¹⁾ Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel C₃H₃₄O₂:

0.2700 g Subst.: 0.8512 g CO₂, 0.1740 g H₂O.

C₃₄H₃₄O₂. Ber. C 86.08, H 7.17.

Gef. » 85.98, » 7.21.

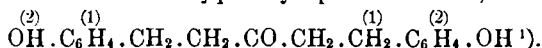
Versuche über ihre Konstitution habe ich wegen der geringen Menge, die ich bisher davon unter den Händen hatte, noch nicht anstellen können.

Eine isomere Verbindung vom Schmp. 171–172° haben Harries und Gollnitz bei der Reduktion von Benzalbenzylacetone mit Natriumamalgame erhalten (A. 330, 235 [1904]).

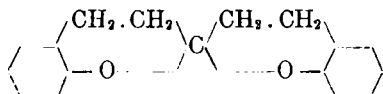
²⁾ A. 261, 187 [1891].

³⁾ B. 34, 1999 [1901].

⁴⁾ A. 330', 234 [1904].

1.5-Di-*o*-oxyphenyl-pentan-3-on,

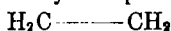
Das bei der Reduktion des Di-*o*-cumarketons entstehende Rohprodukt bildet ein farbloses, sehr zähflüssiges und nur sehr langsam erstarrendes Harz. Bei einem Versuch, es durch Destillation unter vermindertem Druck zu reinigen, verlor es Wasser und verwandelte sich in das dem 1.5-Di-*o*-oxyphenyl-pentan-3.3-diol entsprechende Doppeloxyd,



[»Tetrahydro-dipheno-spiropyran«²⁾], das unter 16 mm bei 217° als farbloses, sofort erstarrendes Öl übergang und sich aus Methylalkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 110° absetzte.

0.1350 g Sbst.: 0.3995 g CO₂, 0.0819 g H₂O. — 0.1593 g Sbst.: 0.4705 g CO₂, 0.0935 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.91, H 6.40.
Gef. » 80.71, 80.55, » 6.79, 6.57.

1.3-Dibenzyl-*R*-pentan-2-on,

wurde zunächst als farbloses Öl, Kp₁₂. 232—233°, erhalten, erstarrte aber beim Aufbewahren allmählich in derben Nadeln, die nach dem Abpressen auf Ton bei 47° schmolzen. Nebenprodukte habe ich bei der Reduktion von 10 g Dibenzal-*R*-pentanon nicht beobachtet.

0.2456 g Sbst.: 0.7750 g CO₂, 0.1698 g H₂O.

C₁₉H₂₀O. Ber. C 86.31, H 7.63.
Gef. » 86.06, » 7.73.

1.3-Dibenzyl-*R*-hexan-2-on, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}$
 $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

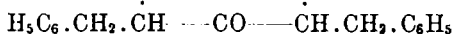
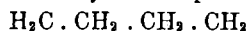
Das Rohprodukt aus 25 g Dibenzal-*R*-hexanon krystallisiert aus heißem Alkohol in prächtigen, weißen und vollkommen einheitlichen Spießen, die bei 114° schmelzen; Ausbeute quantitativ.

0.2194 g Sbst.: 0.6946 g CO₂, 0.1570 g H₂O.

C₂₀H₂₂O. Ber. C 86.28, H 7.97.
Gef. » 86.34, » 8.00.

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. A. Geyer.

²⁾ cf. Decker und Felsler, B. 41, 2997 [1908].

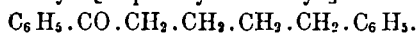
1.3-Dibenzyl-*R*-heptan-2-on,

2 g Dibenzal-suberon wurden in ca. 80 ccm Alkohol suspendiert einen Tag lang mit Wasserstoff und Palladiumkolloid geschüttelt. Dabei resultierte ein farbloses, sehr zähflüssiges Öl, das unter 28 mm vollkommen bei 261—262° übergang und die Zusammensetzung des Dibenzyl-suberons hatte.

0.3298 g Sbst.: 1.0384 g CO₂, 0.2526 g H₂O.

C₂₁H₂₄O. Ber. C 86.24, H 8.28.

Gef. » 85.87, » 8.56.

Phenyl-[δ -phenyl-*n*-butyl]-keton,

Das gesättigte Rohketon aus Cinnamal-acetophenon hinterläßt beim Fraktionieren unter vermindertem Druck (16 mm) nicht unbedeutliche Mengen eines dunkelbraunen, zähen Harzes. Es destilliert bei 225—226°

0.1672 g Sbst.: 0.5248 g CO₂, 0.1184 g H₂O.

C₁₇H₁₈O. Ber. C 85.67, H 7.62.

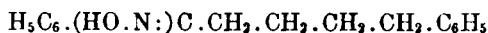
Gef. » 85.60, » 7.92.

Sein Oxim, 1.5-Diphenyl-1-oximido-pentan, kann direkt aus der vom Palladium befreiten Reduktionsflüssigkeit durch Erwärmen mit Hydroxylamin gewonnen werden. Ich fügte auf 30 g Ausgangsmaterial eine Lösung von 20 g NH₂.OH, HCl und 20 g CO₂K₂ in 80 ccm Wasser hinzu, kochte einige Stunden auf dem Wasserbade und ließ dann den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Dabei schied sich das Oxim in Krystallkrusten ab, die, durch Abpressen auf Ton von anhaftendem Öl befreit und wiederholt aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, wohlausgebildete, wasserhelle Prismen vom Schmp. 81—82° lieferten.

0.2680 g Sbst.: 13.6 ccm N (22°, 742 mm; gemessen über Kalilauge 1:3).

C₁₇H₁₉ON. Ber. N 5.54. Gef. N 5.65.

Durch Phosphorpentachlorid wird das Oxim ziemlich glatt in das Anilid der δ -Phenyl-valeriansäure umgelagert:



10 g Oxim wurden mit 100 ccm Äther übergossen, unter Kühlung und Umschütteln 8.5 g feingepulvertes Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen hinzugefügt und 1 Stunde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Dann wurde der Äther abdestilliert, der zähflüssige, braune Rückstand mit Wasser übergossen, einige Tage sich selbst überlassen, dekantiert und in Methylalkohol gelöst. Beim Verdunsten dieser Lösung setzten sich neben bräunlichen Öl-

tropfen reichlich farblose, atlasglänzende Krystallblättchen ab, die sich mit einem auf anderem Wege gewonnenen Präparat von Phenyl-valeriansäure-anilid identisch erwiesen.

Zur Darstellung dieses Vergleichspräparates hatte ich 1.96 g δ -Phenyl-valerylchlorid mit 30 ccm Äther verdünnt und vorsichtig 2 Mol. Anilin zutropfen lassen. Von dem unter lebhafter Reaktion gebildeten Anilinchlorhydrat filtrierte ich nach einigen Stunden ab und dunstete ein. Das Anilid blieb als weiße Krystallmasse zurück; es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 89–90°.

0.1594 g Subst.: 0.4724 g CO₂, 0.1134 g H₂O.
 C₁₇H₁₉ON. Ber. C 80.58, H 7.56.
 Gef. » 80.75, » 7.95.

1.7-Diphenyl-heptan-3-on,
 C₆H₅.CH₂.CH₂.CO.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.C₆H₅.

Die Ausbeute an rohem Diphenyl-heptanon betrug etwa die Hälfte des angewandten Benzal-cinnamal-acetons, der Rest blieb als bräunliches, klares Harz im Destillationsgefäß zurück. Das Destillat ging bei mehrmaligem Fraktionieren unter 14 mm scharf bei 239° über.

0.2406 g Subst.: 0.7530 g CO₂, 0.1836 g H₂O.
 C₁₉H₂₂O. Ber. C 85.65, H 8.33.
 Gef. » 85.35, » 8.54.

Das Semicarbazid-Kondensationsprodukt des neuen Ketons erhielt ich bei einem Reagensglas-Versuch nur in Form eines schweren, farblosen Öles. Gut krystallisiert und zur Identifizierung geeignet ist dagegen sein Phenyl-carbaminsäure-hydrazon,

C₆H₅.(CH₂)₂.C(:N.NH.CO.NH.C₆H₅). (CH₂)₄.C₆H₅.

Es setzt sich in weißen Nadelchen ab, wenn man 1.3 g Keton in 50 ccm Alkohol mit 1 g Phenylcarbaminsäure-hydrazid-Chlorhydrat, gelöst in einigen Kubikzentimetern Wasser, und der äquivalenten Menge alkoholischer Natriumacetat-Lösung zusammenbringt und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem es sich beim Erwärmen ziemlich leicht, in der Kälte nur wenig löst, bei 122–123°.

0.2364 g Subst.: 0.6776 g CO₂, 0.1608 g H₂O.
 C₂₆H₂₉ON₃. Ber. C 78.13, H 7.32.
 Gef. » 78.17, » 7.60.

1.9-Diphenyl-nonan-5-on [δ -Phenylvaleriansäure-keton].
 (H₅C₆.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂)₂CO.

Auch Dicinnamal-aceton wird beim Schütteln mit Wasserstoff und Palladiumkolloid zum großen Teil in ein nicht destillierbares, zähes Harz verwandelt; nur etwa 50% davon gehen in die gesättigte Verbindung über. Diese bildet ein farb- und geruchloses Öl. Sie kochte nach wiederholtem Fraktionieren unter 13 mm bei 258–260°

und erstarrte im Eis-Kochsalz-Gemisch zu einer weißen, bei Zimmer-temperatur wieder schmelzenden Krystallmasse.

0.2360 g Sbst.: 0.7404 g CO₂, 0.1986 g H₂O.

C₂₁H₂₆O. Ber. C 85.66, H 8.91.

Gef. » 85.57, » 9.41.

Oxim und Semicarbazon des Ketons konnte ich wieder nur in flüssiger Form erhalten. Das Phenylcarbaminsäure-hydrazon krystallisiert aus heißem Alkohol in weißen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 129—130°.

0.2134 g Sbst.: 0.6162 g CO₂, 0.1560 g H₂O.

C₂₀H₂₃ON₂. Ber. C 78.62, H 7.78.

Gef. » 78.75, » 8.07.

2.6-Di- ω -phenylpropyl-*R*-hexanon,

H₂C . CH₂ . CH₂

H₅C₆ . H₂C . H₂C . H₂C . CH . CO . CH . CH₂ . CH₂ . CH₂ . C₆H₅.

Farbloses, zähflüssiges Öl, Sdp. 276—278°; beim Verarbeiten von 20 g Dicinnamal-*R*-hexanon blieb nur ein minimaler, nicht destillierbarer Rückstand.

0.2396 g Sbst.: 0.7580 g CO₂, 0.1982 g H₂O.

C₂₄H₃₀O. Ber. C 86.17, H 9.05.

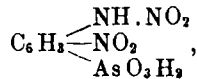
Gef. » 86.28, » 9.25.

9. L. Benda: Über die Nitrierung der Arsanilsäure.

[Mitteilung aus dem Laboratorium von L. Cassella & Co., Mainkur.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1911.)

Bei der Nitrierung von Arsanilsäure¹⁾ mit 1 Mol. »Nitriersäure« in schwefelsaurer Lösung entsteht neben Diazo-arsanilsäure und Mononitro-arsanilsäure eine nicht diazotierbare, sodalösliche, braungelb gefärbte Verbindung. Nitriert man mit 2 Molekülen »Mischsäure« in monohydratischer Schwefelsäure bei 10—15°, so bildet sich — neben wenig Trinitranilin — vorwiegend die eben erwähnte Substanz. Es gelang, sie in krystallisiertem Zustande zu erhalten. Nach dem Ergebnis der Elementaranalyse (C₆H₆O₇N₂As) konnte eine im Kern zweifach nitrierte Arsanilsäure oder aber eine im Kern mononitrierte und arsinierte Diazobenzolsäure (Nitramin),



vorliegen.

¹⁾ Die Acet-arsanilsäure verhält sich ebenso.