

## Reduktion des Diphenyl-diacetylen.

Wir haben das Diphenyl-diacetylen aus Phenylacetylenkupfer<sup>1)</sup> nach den Angaben von Strauß<sup>2)</sup> durch Oxydation mit Ferricyankalium hergestellt. Der entstandene Niederschlag wird am einfachsten im Soxhlet-Apparat mit Aceton extrahiert.

Die Totalreduktion wurde mit 0,202 g (0,001 Mol.) Diphenyldiacetylen in 20 ccm Eisessig mit 0,1 g kolloidalem Palladium ausgeführt. Die verbrauchte Menge Wasserstoff entsprach genau der theoretisch berechneten. Die Eisessiglösung des Reaktionsproduktes wurde mit Wasser versetzt und das milchig-trübe Gemisch mit Äther ausgeschüttelt, der Äther entsäuert und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein öliges Rückstand, der in einer Kältemischung nach kurzem Reiben mit dem Glasstabe erstarrte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigten die Krystalle den Schmp. 52° des gewünschten  $\alpha, \delta$ -Diphenyl-butans.

Mit 1,01 g (0,005 Mol.) Diphenyl-diacetylen führten wir in 20 ccm Eisessig mit 0,1 g kolloidalem Palladium die Halbreduktion aus. Nach Verbrauch von 224,3 ccm Wasserstoff unterbrachen wir die Hydrierung durch Einleiten eines Kohlendioxidstromes. Die Reaktionsflüssigkeit wird mit Wasser versetzt, ausgeäthert, der Äther entsäuert und getrocknet. Nach Entfernung des Äthers im Dunkeln hinterbleibt ein gelbliches Öl, das mit einigen Krystallen durchsetzt ist. Die Menge der Krystalle betrug ungefähr 0,25 g. Nach dem Abpressen auf Ton zeigten sie den Schmp. 65—69°; durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde der Schmelzpunkt des *cis-cis*- $\alpha, \delta$ -Diphenyl- $\alpha, \gamma$ -butadiens erhalten.

Das gelbe Öl wurde kurze Zeit dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Die entstandene Krystallmasse schmolz roh zwischen 145—148°, erreichte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt des *trans-trans*- $\alpha, \delta$ -Diphenyl- $\alpha, \gamma$ -butadiens und zeigte auch dessen charakteristische, blau fluoreszierende Blättchen. Das Öl war demnach die *cis-trans*-Form.

Die Versuche werden fortgesetzt.

#### 246. Arthur Kötze und Ernst Schaeffer: Reduktion von Oxymethylen-Verbindungen.

(Eingegangen am 14. Juni 1912.)

Die durch Einwirkung von Ameisensäureestern auf reaktivierenden Gruppen benachbarte Methylengruppen entstehenden Oxymethylen-Verbindungen, wie z. B. Oxymethylen-acetessigester, -benzylcyanid, -6-cyclohexanon-1, -6-methyl-2-(bzw. -3)-cyclohexanon-1, -6-isopropyl-2-methyl-5-cyclohexanon-1 (Oxymethylen-menthon) und Oxymethylen-campher, sowie die aus diesen gebildeten Abkömmlinge mit den

<sup>1)</sup> Baeyer, B. 15, 54 [1882].

<sup>2)</sup> A. 342, 223.

Gruppierungen:  $>C:CHCl$ ,  $>C:CH.OCH_3$ ,  $>C:CH.O.CO.R$ ,  $(>C:CH)_2O$ ,  $>C:CH.NRR'$ ,  $(>C:CH)_2NR$ ,  $>C:CH.CN$  usw. wurden der Reduktion nach den Verfahren von Paal und Skita unterworfen.

Die bisherigen Versuche ergaben die Bildung von Methyl-Derivaten 1. aus den oben angeführten Oxymethylen-Verbindungen des Acetessigesters und der Ketone der Cyclohexan-Reihe, 2. aus dem Äthoxymethylen-acetessigester,  $CH_3.CO.C(COOR):CH.OC_2H_5$ , und 3. dem Chlorid des Oxymethylen-camphers.

Der Verlauf der Reduktion dürfte so vor sich gehen, daß zunächst Methylen-Verbindungen gebildet werden; denn daß primär z. B.  $\beta$ -Ketonalkohole und  $\beta$ -Ketonchloride entstehen, dagegen spricht der Umstand, daß Aldol und  $\beta$ -Jod-propionsäureester Wasserstoff nur in geringem Maße aufnehmen.

Unter den bisherigen Versuchsbedingungen konnte Oxymethylen-benzylcyanid nicht, Oxymethylen-campher unvollkommen in die entsprechenden Methylverbindungen übergeführt werden, dagegen scheint die Reduzierung des Imins des Oxymethylen-benzylcyanids zum  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -cyan-diäthylamin ausführbar zu sein.

Beabsichtigt ist, über die Oxymethylen-Verbindungen (z. B. ungesättigter Ketone) andere Methylverbindungen und aus den Aminen, Iminen und Cyaniden durch Reduktion u. a. zu  $\beta$ -Amido-ketonen, 4-Imin-1.7-diketonen, 4-Oxyd-1.7-diketonen,  $\beta$ -Ketonitrilen und  $\gamma$ -Amino-alkoholen zu gelangen und ferner zu versuchen, die mit anderen als Ameisensäureestern gewonnenen Ester-Kondensationsprodukte, wie Acetessigester, Acetylaceton und Acetylcampher, wenigstens soweit sie in Enolformen als Oxymethylen-Derivate angesprochen werden können, in die entsprechenden Alkyl- oder Aryl-Derivate überzuführen.

#### Oxymethylen-acetessigester.

Es wurden 6.2 g nach Skita reduziert und zwar mit 0.5 g in Wasser gelöstem und mit Gummi-arabicum-Lösung versetztem Palladiumchlorür. Es wurde eine Wasserstoffmenge aufgenommen, die zwei Doppelbindungen entsprach. Das aufgearbeitete Reduktionsprodukt siedete unter 12 mm Druck bei 73–75°, dem Siedepunkt des Methyl-acetessigesters.

0.1310 g Subst.: 0.2788 g  $CO_2$ , 0.0990 g  $H_2O$ .

$C_7H_{12}O_3$ . Ber. C 58.30, H 8.30.

Gef. > 58.04, > 8.45.

#### Äthoxymethylen-acetessigester.

2 g wurden nach Paal mit 0.05 g kolloidalem Palladium reduziert. Es wurden anstatt der berechneten 236 ccm 415 ccm Wasserstoff ab-

sorbiert. Das Produkt siedete bei 186°, dem Siedepunkt des Methylacetessigesters.

0.1622 g Sbst.: 0.3436 g CO<sub>2</sub>, 0.1180 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 58.30, H 8.30.

Gef. » 57.78, » 8.14.

#### Oxymethylen-2-cyclohexanon-1.

Die Reduktion wurde wie beim Oxymethylen-acetessigesters ausgeführt. Es wurde auch hier eine zwei Doppelbindungen entsprechende Wasserstoffmenge aufgenommen. Es ergab sich ein Produkt vom Sdp. 165°, der dem Methyl-2-cyclohexanon-1 zukommt.

0.1815 g Sbst.: 0.4990 g CO<sub>2</sub>, 0.1777 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 75.00, H 10.71.

Gef. » 74.98, » 10.95.

Unter denselben Bedingungen wurden reduziert:

#### Oxymethylen-6-methyl-3-cyclohexanon-1.

Es ergab sich ein Produkt vom Sdp. 176°.

0.1329 g Sbst.: 0.3697 g CO<sub>2</sub>, 0.1328 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O = Dimethyl-3.6-cyclohexanon-1. Ber. C 76.12, H 11.19.

Gef. » 76.39, » 11.18.

#### Oxymethylen-6-methyl-2-cyclohexanon-1.

Es ergab sich ein menthonartig riechendes Öl, das unter 12 mm Druck bei 60—70° übergang. Sein Semicarbazon schmolz bei 196°. Siedepunkt und Schmelzpunkt stimmten überein mit denen vom Dimethyl-2.6-cyclohexanon-1.

#### Oxymethylen-6-isopropyl-2-methyl-5-cyclohexanon-1.

Das Reduktionsprodukt siedete unter 13 mm Druck bei 96—97°.

0.1507 g Sbst.: 0.4327 g CO<sub>2</sub>, 0.1610 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O = Methyl-menthon. Ber. C 78.50, H 11.96.

Gef. » 78.31, » 11.90.

#### Chlorid vom Oxymethylen-campher.

1.5 g in Methylalkohol gelöste Substanz wurde nach Paal mit 0.025 kolloidalem Palladium reduziert. Es wurde auch hier eine zwei Doppelbindungen entsprechende Wasserstoffmenge aufgenommen. Das Reduktionsprodukt siedete bei 214—215° und krystallisierte in der Vorlage.

0.1844 g Sbst.: 0.5371 g CO<sub>2</sub>, 0.1797 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O = Methyl-campher. Ber. C 79.45, H 10.92.

Gef. » 79.44, » 10.90.

Göttingen, Chemisches Universitätslaboratorium.