

stoff auch durch Verreiben mit Sodalösung und Umkrystallisieren aus viel Nitrobenzol reinigen. Im Aussehen unterscheidet er sich nur wenig von gewöhnlichem Indigo, seine Löslichkeit ist allgemein geringer als bei diesem. Die Färbungen auf Wolle sind den mit Indigo erhaltenen sehr ähnlich; sie werden aber beim Behandeln mit Säure etwas rotstichiger und sind weniger lebhaft.

0.1350 g Sbst.: 0.3724 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 16.7 ccm N (18°, 743 mm).

C₇₃H₂₀O₂N₄. Ber. C 75.64, H 4.50, N 12.61.

Gef. » 75.62, » 4.52, » 12.77.

Bei der Ausführung der vorstehend beschriebenen Versuche bin ich von den HHrn. Dr. Rollhäuser und Dr. Mengel in wirksamster Weise unterstützt worden.

97. Erik Clemmensen: Über eine allgemeine Methode zur Reduktion der Carbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen zur Methylengruppe. (III. Mitteilung.)

(Eingegangen am 13. Januar 1914.)

In zwei vorausgegangenen Abhandlungen¹⁾ habe ich gezeigt, daß sich aliphatische Aldehyde und Ketone, ferner auch aliphatisch-aromatische Ketone durch Behandeln mit amalgamiertem Zink + Salzsäure in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe verwandeln lassen, und daß man auf dem gleichen Wege aus Oxy-aldehyden und aliphatisch-aromatischen Oxy-ketonen die zugehörigen Phenole gewinnen kann.

Inzwischen habe ich das Verfahren bei andren Klassen von Ketonen erprobt und dabei, wie aus der nachstehenden Mitteilung hervorgeht, gefunden, daß auch in diesen Fällen der Ersatz von CO durch CH₂ ohne irgend welche Schwierigkeiten vor sich geht.

Reduktion des *symm.* Dibenzyl-acetons zu Bis-[β-phenyl-äthyl]-methan, C₆H₅.CH₂.CH₂.CO.CH₂.CH₂.C₆H₅ → (C₆H₅.CH₂.CH₂)CH₂(CH₂.CH₂.C₆H₅).

Das Keton war aus dem Calciumsalz der Hydrozimtsäure dargestellt worden und siedete unter 747 mm Druck bei 354—356°.

25 g Keton, 150 g amalgamiertes Zink und 300 ccm rohe Salzsäure wurden in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben so

¹⁾ B. 46, 1337 [1913]; 47, 51 [1914].

hoch erhitzt, daß eine starke Wasserstoff-Entwicklung einsetzte, durch welche die beiden Flüssigkeitsschichten im Kolben gut durch einander gemischt wurden. Unter häufigem Nachfließenlassen kleiner Mengen roher Säure durch den Kühler wurde das Kochen dann noch 6 Stunden im Gange erhalten. Schließlich wurde das Reaktionsprodukt, das als schwach gelbliche Schicht auf der Lösung schwamm, abgehoben, ausgewaschen, getrocknet und destilliert. Die Hauptmenge ging hierbei zwischen 326—330° über. Als diese Fraktion dann noch einmal destilliert wurde, ergab sich als konstanter Sdp. 326—327° (747 mm).

Die Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff betrug 18 g, die ungefähr 76 % der Theorie entsprechen.

0.1113 g Sbst.: 0.3710 g CO₂, 0.0908 g H₂O.

C₁₇H₂₀ Ber. C 90.99, H 9.01.

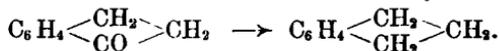
Gef. » 90.91, » 9.07.

Das Bis- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-methan (α, ϵ -Diphenyl-*n*-pentan) findet sich in der Literatur bisher nicht beschrieben; es ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, wird von Wasser nicht aufgenommen, löst sich aber in ungefähr 6 Tln. kalten Alkohols und ist in andren organischen Solvenzien leicht löslich.

Reduktion des *p*-Oxy-beuzophenons zu *p*-Benzyl-phenol,
 $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$

25 g Keton vom Schmp. 134° wurden genau in derselben Weise, wie eben beschrieben, reduziert. Das Ausgangsmaterial verwandelte sich hierbei bald in ein rötliches Öl, das aber rasch heller wurde und am Schluß der Reaktion eine nur noch hellgelbe Schicht bildete. Beim Stehen erstarrte diese Schicht zu einer zwar krystallinischen, aber noch etwas weichen Masse. Letztere wurde in einer ziemlich reichlichen Menge siedenden Wassers aufgenommen, aus welchem sie sich dann in feinen, seidenglänzenden Nadeln wieder abschied. Der Schmp. 83—84° dieser Nadeln veränderte sich bei nochmaligem Umlösen aus Wasser nicht, nur wurden hierbei nunmehr schneeweiße, lange, dünne Nadeln erhalten. Die Ausbeute entsprach praktisch der theoretischen.

Reduktion des Indanons-(1) zu Hydrinden,



10 g bei 40° schmelzendes α -Hydrindon und 100 g amalgamiertes Zink wurden mit soviel verdünnter Salzsäure (1 Vol. roher Säure + 2 Vol. Wasser) übergossen, daß das Zink völlig von der Säure überdeckt war, und das Gemisch dann in der gewohnten Weise am

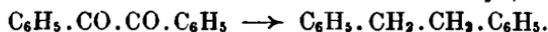
Rückflußkühler erhitzt. Hierbei setzte bald eine so heftige Reaktion ein, daß die Wärmequelle entfernt werden mußte. Als die Reaktion wieder gemäßigter zu verlaufen begann, wurde von neuem erwärmt und das Erhitzen dann zunächst 1 Stunde unter Hinzufügen kleiner Mengen Säure von der obigen Stärke und schließlich noch 2 Stunden unter Einfließenlassen von unverdünnter Säure fortgesetzt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Kühler umgelegt, der Kohlenwasserstoff abdestilliert und das Kondensat mit Kochsalz gesättigt. Das Reaktionsprodukt sammelte sich hierbei an der Oberfläche der Lösung als farblose Schicht an, die getrocknet und dann destilliert wurde. Unter 742 mm Druck ging hierbei alles zwischen 176—176.5° als farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum über, das im Geruch täuschend an Äthyl-benzol erinnerte. Die Ausbeute stellte sich auf 8 g, entsprechend ungefähr 90 % der Theorie. Im Gegensatz zu den sich in der Literatur findenden Angaben wies diese Probe von Hydrinden auch nach 6 Monate langem Stehen nicht die geringsten Merkmale eingetretener Polymerisation auf.

Reduktion des Benzoin zu Dibenzyl,



Als 25 g Benzoin (Schmp. 130°), 100 g amalgamiertes Zink und 400 ccm Salzsäure (1 : 1) mit einander erwärmt wurden, setzte nach kurzer Zeit eine ziemlich heftige Reaktion ein, und die Substanz wurde flüssig. Das Erhitzen wurde dann unter so häufigem Nachgeben kleiner Mengen unverdünnter roher Säure noch 5 Stunden hindurch fortgesetzt, daß ständig eine energische Entwicklung von Wasserstoff und dementsprechend eine gute Durchmischung der beiden Schichten eintrat. Zum Schluß wurde die Flüssigkeit vom Zink abgegossen und das Reaktionsprodukt, das als nahezu farblose Schicht obenauf schwamm und beim Abkühlen zu einem Krystallkuchen erstarrte, ausgewaschen, getrocknet und destilliert. Die Hauptfraktion siedete hierbei zwischen 280—285° über und erstarrte zu einer schneeweißen Masse großer Krystalle. Diese destillierten unter 758 mm Druck bei 281—282° und schmolzen bei 50—52° bzw. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol scharf bei 52°. Die Ausbeute an α, β -Diphenyl-äthan betrug 18 g, d. h. etwa 84 % der Theorie.

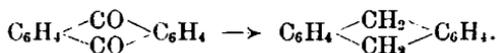
Reduktion des Benzils zu Dibenzyl,



25 g Benzil vom Schmp. 94° wurden in ganz der gleichen Weise, wie eben beschrieben, reduziert und lieferten hierbei praktisch die

theoretische Ausbeute an Dibenzyl vom Schmp. 52° und dem Sdp. 281—282° (758 mm).

Reduktion des Anthrachinons zu Anthracen-dihydrid-9.10,

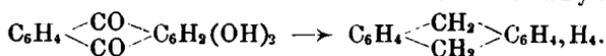


100 g amalgamiertes Zink wurden mit soviel roher Salzsäure übergossen, daß das Metall völlig von der Säure überdeckt erschien, und dann 10 g Anthrachinon, die mit Salzsäure zu einer dünnen Paste angerieben waren, hinzugegeben. Beim Erwärmen erschienen innerhalb weniger Minuten Öltropfen im Kühler, die anzeigten, daß die Reduktion begonnen hatte. In den oberen Teilen des Kühlers erstarrten die Tropfen zu einer weißen, krystallinischen Masse. Das Kochen wurde dann unter häufigem Nachfließenlassen roher Säure noch einige Stunden im Gang erhalten und hiernach das Reaktionsprodukt, das sich im Kühler angesammelt hatte, herausgespült und in warmem Alkohol aufgenommen. Beim Stehen dieser Lösung schied es sich in glänzenden, schneeweißen, breiten, flachen Nadeln wieder aus, die bei 104—106° flüssig wurden. Nach dem Umlösen aus Alkohol zeigte das entstandene *ms*-Anthracen-dihydrid den scharfen Schmp. 106—107°.

Die Mutterlaugen lieferten beim Einengen noch kleine Mengen des gleichen Kohlenwasserstoffs, enthielten daneben aber einen tiefer schmelzenden, in Alkohol leichter löslichen Körper, der wahrscheinlich mit Anthracen-hexahydrid (s. u.) identisch war und wohl zweifellos infolge weitergehender Reduktion aus dem Anthracen-dihydrid entstanden sein dürfte.

Will man die Bildung dieses Nebenproduktes vermeiden, so empfiehlt sich die Durchführung der Reduktion in folgender, etwas modifizierter Form: Das Zink, die Salzsäure und das Anthrachinon werden in den Kolben gebracht und letzterer dann mit einem abwärts gerichteten Kühler verbunden, so daß das Reaktionsprodukt in dem gleichen Maße, wie es entsteht, abdestillieren kann. Erhitzte man nunmehr das Gemisch, so ging das Anthracen-dihydrid mit den sich bildenden Wasserdämpfen über und erstarrte im Kühler zu einer krystallinischen Masse; durch stetes Nachtropfenlassen von Säure in den Kolben ließ sich leicht dafür Sorge tragen, daß immer das gleiche Volumen Flüssigkeit in dem Gefäß vorhanden war. Auf diese Weise wurden aus 5 g Anthrachinon 3.5 g *ms*-Anthracen-dihydrid gewonnen, das bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen scharfen Schmelzpunkt von 106—107° aufwies und in seiner Menge einer Ausbeute von ungefähr 81 % der Theorie entsprach. Im Gegensatz zu den Literatur-Angaben ließ die alkoholische Lösung meines Anthracen-dihydrids auch nicht die geringsten Anzeichen von Fluorescenz erkennen.

Reduktion des Alizarins zu Anthracen-hexahydrid,



Schützenberger¹⁾ hat beobachtet, daß Purpurin bei der Behandlung mit Zinnchlorür in alkalischer Lösung das Purpuroxanthin liefert, und Liebermann²⁾ fand, daß Alizarin unter den gleichen Bedingungen zum Teil in ein Monooxy-anthrachinon, im übrigen aber in ein Wasserstoff-Additionsprodukt übergeht. Dies schien bereits darauf hinzuweisen, daß die Phenol-Gruppen in Oxy-anthrachinonen sich recht leicht reduzieren ließen, und dementsprechend stand nicht zu erwarten, daß bei der Behandlung des Alizarins mit amalgamiertem Zink und Salzsäure ausschließlich eine Reduktion der CO-Gruppen eintreten würde, vielmehr mußte es für weit wahrscheinlicher gelten, daß die Reduktion zum *ms*-Anthracen-dihydrid führen würde. In Wirklichkeit geht aber die Reduktion noch weiter, und man erhält ein Anthracen-hexahydrid.

5 g Alizarin wurden in einem mit abwärts gerichtetem Kühler verbundenen Kolben in genau derselben Weise, wie weiter oben beim Anthrachinon beschrieben, behandelt. Schon nach wenigen Minuten zeigten sich Öltropfen im Kühler, die in dessen unteren Teilen zu einer krystallinischen, vom Quecksilber schwach grau gefärbten Masse erstarrten. Letztere wurden in kleinen Mengen warmen Alkohols aufgenommen; beim Stehen der Lösung fielen dann geringe Mengen eines krystallisierten Stoffes aus, die nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol bei 105—106° schmolzen und sich mit dem schon erwähnten Anthracen-dihydrid-9.10 identifizieren ließen. Das Filtrat wurde mit Wasser ausgefällt, und der so gewonnene weiße, krystallinische Niederschlag in siedendem 50-proz. Alkohol wieder gelöst. Aus diesem Solvens schieden sich dann schneeweiße, glänzende, flache Nadeln ab, die bei 60—62° schmolzen und aus einem Anthracen-hexahydrid bestanden.

0.1044 g Sbst.: 0.3491 g CO₂, 0.0843 g H₂O.

C₁₄H₁₆. Ber. C 91.23, H 8.77.

Gef. » 91.20, » 8.97.

Die Ausbeute an Hexahydrid stellte sich auf 2.8 g, entsprechend etwa 73 % der Theorie. Der Kohlenwasserstoff ist unlöslich in Wasser, dagegen recht leicht löslich in kaltem und sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Aus diesem Solvens krystallisiert er in großen, dünnen, manchmal etwas gekrümmten, schimmernden Tafeln, die bei 60—61° flüssig werden.

¹⁾ Bl. [I] 4, 12 [1864].

²⁾ B. 8, 975 [1875].

Reduktion des γ -Acetyl-*n*-propylalkohols zu *n*-Amylalkohol,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

25 g des nach Lipp¹⁾ dargestellten Ketonalkohols wurden mit 150 g amalgamiertem Zink und 400 ccm verdünnter Salzsäure (1:2) in der gewohnten Weise am Rückflußkühler erwärmt. Die Flüssigkeit trübte sich hierbei bald und schied ein farbloses Öl ab. Das Erhitzen wurde unter Nachgeben kleiner Mengen verdünnter Säure zunächst 2 Stunden und dann unter Einfließenlassen unverdünnter Säure noch 3 Stunden fortgesetzt. Der entstandene Amylalkohol wurde abdestilliert und das Kondensat mit Kochsalz gesättigt. Hierbei hob sich das Produkt als farblose Schicht im Gewicht von 18 g ab, die dann getrocknet und destilliert werden konnte. Beim Destillieren ging praktisch alles zwischen 135—140° über, und zwar die Hauptmenge zwischen 137—138°. Bei der Rektifikation siedete diese Fraktion konstant zwischen 137° und 137.5° (758 mm). Die Ausbeute an reinem *n*-Amylalkohol ergab sich zu ungefähr 70% der Theorie.

Das Acetat zeigte den konstanten Sdp. 147—148° (744 mm).

Reduktion des *p*-Diketo-hexamethylens zu Hexamethylen,



Das Cyclohexandion-(1.4) wurde nach den Angaben von Baeyer²⁾ dargestellt und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 78°. 10 g desselben wurden mit 70 g amalgamiertem Zink und 200 ccm Salzsäure (1:1) wie üblich erwärmt. Das Keton ging unter Einsetzen einer ziemlich starken Reaktion in Lösung, und es schied sich ein farbloses Öl ab, wodurch das Eintreten der Reduktion angezeigt wurde. Unglücklicherweise ließ sich jedoch nicht vermeiden, daß der sich bildende, niedrig siedende Kohlenwasserstoff von dem anhaltend starken Strom von Wasserstoff, der aus dem Kühler entwich, mit fortgerissen wurde und so verloren ging. Die geringe Menge, die noch im Kolben zurückgeblieben war, wurde abdestilliert und getrocknet. Das Produkt (Sdp. 78—85°) wurde nach einander mit konzentrierter Schwefelsäure, konzentrierter Salpetersäure, Wasser und Natriumcarbonat behandelt und zeigte dann einen Kochpunkt von ungefähr 80°. Da keine höher siedenden Anteile vorhanden waren und sich im Kolben auch kein Keton mehr nachweisen ließ, so scheint alles darauf hinzudeuten, daß in Wirklichkeit sich eine glatte Reduktion des Cyclohexandions zum Cyclohexan vollzogen hatte.

¹⁾ B. 22, 1197 [1889].

²⁾ B. 25, 1037 [1892].

Vorderhand hatte ich keine weiteren Mengen des Ausgangsmaterials zur Verfügung, doch soll der Versuch später noch einmal wiederholt werden. Bei dieser Gelegenheit beabsichtige ich dann auch, einige Homologe des Diketo-hexamethylens auf ihr Verhalten bei der Reduktion zu prüfen, und zwar im besonderen solche, aus denen höher siedende Kohlenwasserstoffe zu erwarten sind, und die sich schon aus diesem Grunde besser für die Anwendung meiner Methode eignen dürften.

Detroit, Mich., Dez. 1913. Laborat. von Parke, Davis & Co.

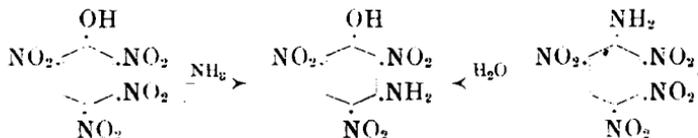
98. J. J. Blanksma: Über 2.4.6-Trinitro-3-amino-phenol.

(Eingegangen am 14. Februar 1913.)

Flürscheim erwähnt¹⁾ das Trinitro-amino-phenol sei von mir²⁾ als eine Verbindung vom Zersetzungspunkt ca. 240° beschrieben worden. Diese Angabe ist nicht ganz richtig.

Läßt man alkoholisches Ammoniak auf 2.3.4.6-Tetranitro-phenol einwirken, so bildet sich das Ammoniumsalz vom 2.4.6-Trinitro-3-amino-phenol als eine gegen 240° sich zersetzende Verbindung. Behandelt man diese Verbindung mit Salzsäure, so bekommt man das Trinitro-amino-phenol als eine bei 175° und nicht, wie l. c. angegeben ist, bei 218° schmelzende Verbindung, was ich Hrn. Flürscheim geschrieben hatte. Denselben Körper bekommt man, wenn man das Chloratom im 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenol durch NH₂ ersetzt: dadurch ist es sicher, daß die NH₂-Gruppe sich in der Stellung 3 befindet.

Hieraus geht also deutlich hervor, daß durch Einwirkung von Ammoniak auf 2.3.4.6-Tetranitro-phenol dasselbe Trinitro-amino-phenol erhalten wird, wie durch Kochen von 2.3.4.6-Tetranitro-anilin mit Wasser.



¹⁾ B. 47, 426 [1914].

²⁾ R. 21, 259 [1902].