

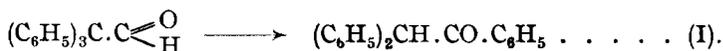
68. S. Daniloff und E. Venus-Danilova:

Die Isomerisation der Aldehyde zu Ketonen und ihr Zusammenhang mit der Dehydratation α -sekundär-tertiärer Hydrobenzoin-glykole.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Staatsuniversität, Leningrad.]

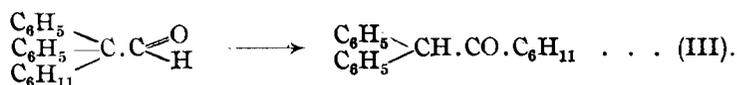
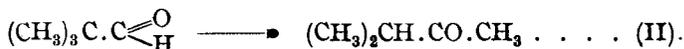
(Eingegangen am 9. Januar 1926.)

Vor einigen Jahren wurde am Beispiel des Triphenyl-acetaldehyds gezeigt¹⁾, daß Aldehyde mit tertiärem Radikal sich unter der Einwirkung von sauren Agenzien zu Ketonen isomerisieren:



Verschiedene äußere Umstände haben die weitere Ausarbeitung dieses Themas stark gehemmt; doch gelang es uns, das früher Erhaltene durch einiges Wesentliche zu ergänzen²⁾.

In dieser Mitteilung soll zunächst über zwei neue Fälle einer Isomerisation von Aldehyden zu Ketonen berichtet werden, welche die früheren Ergebnisse sicherstellen. Außer einigen ergänzenden Belegen über die Umlagerung des Triphenyl-acetaldehyds enthält die vorliegende Arbeit Beobachtungen über die Isomerisation des Trimethyl-acetaldehyds zu Methyl-isopropyl-keton (II) und die Verwandlung des Diphenyl-cyclohexyl-acetaldehyds in Benzhydryl-cyclohexyl-keton (1.1-Diphenyl-2-cyclohexyl-äthanon-2) (III):



Da die Isomerisation des Trimethyl-acetaldehyds zu Methyl-isopropyl-keton außer jedem Zweifel steht, so folgt daraus, daß die Umwandlung nicht von der Gegenwart aromatischer Radikale, sondern von anderen allgemeinen Gründen abhängt. Es ist sogar anzunehmen, daß diese Isomerisation bei allen Aldehyden auftreten wird, bei denen es gelingt, die Aldol- und andere Kondensationsreaktionen zu vermeiden. So ließ sich zeigen³⁾, daß Triphenyl-acetaldehyd bei längerem Erwärmen mit einem Gemisch von Essig- und Salzsäure, sowie beim Erwärmen mit 45-proz. Schwefelsäure teilweise in das Keton übergeht. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid gewinnt man in der Kälte ein Gemisch von Aldehyd und Keton, beim Erwärmen das Triphenyl-chlor-äthylen. Beim Auflösen des Triphenyl-acetaldehyds in konz. Schwefelsäure verwandelt sich der Aldehyd vollständig in das Keton⁴⁾. Wenn man das Oxim des Triphenyl-acetaldehyds mit 40-proz. Schwefelsäure erwärmt, so erhält man ein Gemisch von Aldehyd und Triphenyl-äthanon, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Beim Erhitzen des Aldehyd-

1) S. Daniloff, *Ж.* **49**, 282 [1917], **51**, 109 [1919].

2) S. Daniloff, Vortrag auf dem IV. Mendelejeff-Kongreß in Moskau, September 1925.

3) S. Daniloff, l. c.

4) S. Daniloff, Vortrag auf dem IV. Mendelejeff-Kongreß, Moskau, Sept. 1925.

semicarbazons mit 50-proz. Schwefelsäure gewinnt man, neben einer geringen Menge Triphenyl-essigsäure, wiederum ein Gemisch von Aldehyd und Keton.

Die Aldehyd-Natur des Triphenyl-acetaldehyds ist seinerzeit endgültig bewiesen worden⁵⁾. Die Struktur eines Triphenyl-äthylenoxyds, die Gardeur⁶⁾ diesem Körper zuschreibt, kommt wohl einer anderen Substanz zu; doch ergaben unsere Versuche, dieses Oxyd zu synthetisieren, noch keine positiven Resultate. Ebenso dürfte die Substanz, der Schmidlin⁷⁾ vor längerer Zeit die Struktur des Triphenyl-acetaldehyds zugeschrieben hat, sicherlich eine andere, und zwar kompliziertere Zusammensetzung besitzen, wie schon aus ihren Eigenschaften und dem Molekulargewicht zu ersehen ist.

Der Triphenyl-acetaldehyd stellt eine gut kristallisierbare Substanz vom Schmp. 105.5° dar. Er gibt leicht ein Oxim (Schmp. 190°), Semicarbazon (Schmp. 223°; Molekularverbindung mit Alkohol) und Phenylhydrazon (Schmp. 142°). Bei der Reduktion des Aldehyds gewinnt man den entsprechenden primären Alkohol, das Triphenyl-äthanol (C_6H_5)₃C.CH₂.OH (Schmp. 110.5°). Dieser Alkohol wurde durch sein Urethan (Schmp. 205—206°) und Acetat (Schmp. 136°) charakterisiert. Bei der Oxydation des Aldehyds entstehen Triphenyl-essigsäure und Triphenyl-carbinol. Alkoholische Kalilauge spaltet ihn in Ameisensäure und Triphenyl-methan.

Beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid ging das Triphenyl-acetaldoxim in Triphenyl-acetonitril über, welches sich in die Triphenyl-essigsäure überführen ließ. Die Versuche⁸⁾, Triphenyl-acetaldehyd aus dem Chlorid der Triphenyl-essigsäure durch katalytische Reduktion in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat⁹⁾ darzustellen, ergaben nur Triphenyl-methan. Es ist möglich, daß das Chlorid unter dem Einfluß des Palladiums zunächst Kohlenoxyd abspaltet und das so gebildete Triphenyl-chlor-methan dann weiter reduziert wird.

In voller Analogie mit dem Triphenyl-acetaldehyd isomerisieren sich, wie bereits erwähnt, der Diphenyl-cyclohexyl-acetaldehyd zu Benzhydryl-cyclohexyl-keton (III) und der Trimethyl-acetaldehyd zu Methyl-isopropyl-keton (II). Letztere Umwandlung tritt ein beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure oder mit einem Gemisch von Essig- und Salzsäure, sowie beim Behandeln mit kalter konz. Schwefelsäure. •Beim Erhitzen des Trimethyl-acetaldehyd-Semicarbazons mit verd. Säure entsteht an Stelle des Aldehydes das entsprechende Keton, analog wie beim Triphenyl-acetaldehyd. Die gleiche Umwandlung des Aldehyds in das Keton findet teilweise auch schon bei der Darstellung des Aldehyds aus *N*-Trimethyl-äthyliden-anilin und verd. (20-proz.) Schwefelsäure statt.

Alle diese Fälle stehen in voller Übereinstimmung mit der längst bekannten Bildung von Methyl-isopropyl-keton bei der Einwirkung von 90-proz. Schwefelsäure auf die Trimethyl-milchsäure¹⁰⁾ und der Bildung dieses Ketons

⁵⁾ S. Daniloff, *JK.*, I. c. ⁶⁾ Bull. Acad. Belg. [3] **34**, 99 [1897].

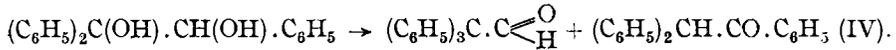
⁷⁾ B. **43**, 1143 [1910].

⁸⁾ vergl. die Beschreibung der Versuche. ⁹⁾ Rosenmund, B. **51**, 585 [1918].

¹⁰⁾ Glücksmann, M. **12**, 356 [1891]; Schindler, M. **13**, 647 [1892]; Pomeranz, *M.* **18**, 576 [1897].

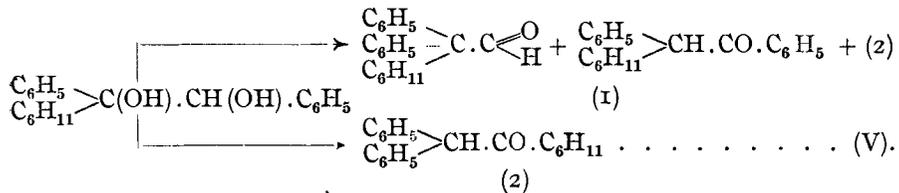
(neben Trimethyl-acetaldehyd und Trimethyl-essigsäure) bei der Oxydation von Trimethyl-äthanol¹¹⁾.

Die Umwandlung des Triphenyl-acetaldehyds in Triphenyl-äthan wurde zuerst bei der Dehydratation des Phenyl-hydrobenzoin mit verd. Schwefelsäure beobachtet. Hierbei wurde, im Gegensatz zu den früheren Angaben¹²⁾ anderer Autoren, gefunden¹³⁾, daß diese Reaktion zu einem Gemisch von zwei Carbonylverbindungen führt: dem Triphenyl-acetaldehyd und dem Triphenyl-äthanon:



Ebenso erhält man ein Gemisch dieser Verbindungen bei der Einwirkung¹⁴⁾ von Phosphorpentoxyd, nur tritt hier der Aldehyd in geringerer Menge auf. Wenn man aber das Glykol bei Zimmertemperatur mit konz. Schwefelsäure behandelt, so erhält man ausschließlich Triphenyl-äthanon. Zum gleichen Ergebnis kommt man beim Erwärmen von Phenyl-hydrobenzoin mit geringen Mengen einer essigsauren Lösung von Bromwasserstoff oder bei der Behandlung des Glykols mit Phosphortrichlorid in Chloroform-Lösung¹⁵⁾.

Die ungleiche Wirkung der konzentrierten und der verdünnten Schwefelsäure, wie überhaupt die verschiedene Richtung, welche die Dehydratation in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen einschlägt, ist bereits deutlich bei den Versuchen von Tiffeneau und Orekhoff über die Dehydratation verschiedener Hydrobenzoin-glykole in Erscheinung getreten. Besonders beweiskräftig ist in diesem Sinne die Einwirkung der Oxalsäure und verd. Schwefelsäure einerseits und die der konz. Schwefelsäure andererseits auf das Cyclohexyl-hydrobenzoin¹⁶⁾. Im ersteren Falle erhält man in wechselnder Menge Cyclohexyl-diphenyl-acetaldehyd, sowie die beiden Ketone 1 und 2, im letzteren Fall dagegen nur ein Keton — das 1.1-Diphenyl-2-cyclohexyl-äthanon-2:



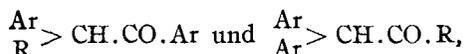
Das ungleiche Verhalten dieser Glykole gegenüber verschiedenen dehydratisierenden Mitteln steht im Zusammenhang mit der Eigenschaft der Aldehyde, sich zu Ketonen zu isomerisieren. Das erwähnte Auftreten des Aldehyds und des Ketons (bei der 40-proz. H₂SO₄) bzw. nur des Ketons (bei der konz. H₂SO₄) hat uns veranlaßt, die Isomerisation des Triphenyl-acetaldehyds zum Keton unter dem Einfluß von sauren Agenzien näher zu untersuchen.

11) Samec, A. **351**, 255 [1907].
 12) Tiffeneau und Dorlencourt, C. r. **146**, 29; Orekhoff, Bl. [4] **25**, 186 [1919].
 13) S. Daniloff, *Ж.*, 1. c.
 14) Gardeur, Bl. Acad. Belg. [3] **34**, 99 [1897]; S. Daniloff, *Ж.* **51**, 114 [1919].
 15) S. Daniloff, 1. c.
 16) S. Daniloff, Dehydratation des Cyclohexyl-hydrobenzoin, Vorträge auf dem IV. Mendelejeff-Kongreß.

Bei Betrachtung des Reaktionsverlaufs und der Richtung der Dehydratation von α -Glykolen muß man demnach nicht nur die Isomerisation der Aldehyde mit tertiären Radikalen, sondern auch die Zusammensetzung der resultierenden Keton-Mischung in Betracht ziehen, in welcher, je nach den Bedingungen der Reaktion, meist ohne Schwierigkeit das Vorherrschen des einen oder des anderen Ketons zu konstatieren ist¹⁷⁾.

Weiterhin war es nun von Interesse, die Beziehung dieser Ketone zu den sauren Agenzien aufzuklären, wobei auch — im Hinblick auf die Ähnlichkeit in der Struktur von Aldehyden und Ketonen — die Möglichkeit einer Isomerisation der zunächst entstehenden Ketone in Betracht zu ziehen blieb. Bei den Aldehyden mit tertiären Radikalen ist hierbei ein Platzwechsel des Formyl-Wasserstoffs mit einem Radikal, bei den Ketonen ein Platzwechsel zwischen zwei Radikalen zu erwarten.

Unsere vorläufigen Untersuchungen in dieser Richtung haben gezeigt¹⁸⁾, daß sich Ketone:



die wir als Produkte der Dehydratation von Hydro-benzoinen erhalten haben, bei Zimmertemperatur in konz. Schwefelsäure ohne Veränderung lösen. Bei den Versuchen mit Bromwasserstoff in Essigsäure oder mit Zinkchlorid in zugeschmolzenen Röhren wurden entweder unbestimmte oder negative Resultate erhalten. Im Zusammenhange hiermit sei jedoch erwähnt, daß im vergangenen Sommer Fr. Tschiligaren unter der Anleitung von Prof. Al. Faworsky¹⁹⁾ die Isomerisierbarkeit des Isopropylphenyl-ketons — allerdings unter verhältnismäßig harten Reaktionsbedingungen — bewiesen hat.

Alle diese Versuche erlauben nun, einige Folgerungen hinsichtlich des Verlaufes der Dehydratation von Hydrobenzoin-glykolen zu ziehen. Entsteht als Endprodukt der Dehydratation ein Gemisch von Ketonen mit einem Aldehyd, so ist es möglich, durch Anwendung von konz. Säure und von höheren Temperaturen die relative Menge der entstandenen Ketone zu verändern. Diese Veränderung in der Zusammensetzung des Gemisches wird durch Umwandlung des Aldehyds in eines der Ketone hervorgerufen. Resultieren dagegen bei der Dehydratation nur Ketone, so läßt sich durch Änderung der gewöhnlichen Reaktionsbedingungen das Verhältnis dieser Ketone zu einander nicht ändern, da Ketone unter diesen Umständen nicht ineinander übergehen. Das Vorherrschen dieses oder jenes Ketons in Gegenwart von verdünnter oder konz. Schwefelsäure ergibt aber als Folgerung, daß der Mechanismus der Dehydratation der α -Glykole mit verdünnter und mit konzentrierter Säure ein verschiedener ist.

Beschreibung der Versuche.

Trimethyl-acetaldehyd, $(\text{CH}_3)_3\text{C.CHO}$.

Dieser Aldehyd wurde aus der Trimethyl-brenztraubensäure über das *N*-Trimethyläthyliden-anilin, $(\text{CH}_3)_3\text{C.CH:N.C}_6\text{H}_5$, erhalten²⁰⁾.

¹⁷⁾ siehe oben Cyclohexyl-hydrobenzoin (Formelschema V).

¹⁸⁾ S. Daniloff, Vortrag auf dem IV. Mendelejeff-Kongreß, Moskau, Sept. 1925.

¹⁹⁾ Al. Faworsky, Vortrag auf dem IV. Mendelejeff-Kongreß, Moskau, September 1925.

²⁰⁾ Richard, A. ch. [8] 21, 360.

Die letztere Substanz wurde von uns nicht in reinem Zustande isoliert, sondern das Gemisch von Anil mit Anilin direkt auf dem Wasserbade mit einem Überschuß an 20-proz. Schwefelsäure erwärmt. Der Aldehyd wird hierbei abfraktioniert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat destilliert er bei 74° und 758 mm Druck. 92 g Trimethyl-brenztraubensäure gaben 39 g des reinen Produktes, entsprechend 67% der theoretischen Ausbeute. Der Aldehyd zeigte alle Reaktionen, die für diese Klasse von Carbonylverbindungen charakteristisch sind; bei der Oxydation gab er Trimethyl-essigsäure. Auch sein Semicarbazon bildet sich rasch und quantitativ; Schmp. 190.5°, nach Bouveault²¹⁾: 191°.

Bei der Destillation des Rohproduktes wurde in geringer Menge (1.2 g) eine höher siedende Fraktion erhalten, die bei 76—96° überging. In ihr wurde die Anwesenheit von Methyl-isopropyl-keton konstatiert. Das Semicarbazon, welches dieser Fraktion entspricht, erwies sich nicht als einheitlich. Durch öfteres Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol ließ es sich in zwei Anteile zerlegen, die bei 190—191° bzw. bei 113—114° schmolzen. Die erstere Fraktion entsprach dem Trimethyl-acetaldehyd, die letztere dagegen unterschied sich im äußeren Aussehen, dem Schmelzpunkt und der Löslichkeit vom Semicarbazon dieses Aldehyds und war identisch mit dem Semicarbazon des Methyl-isopropyl-ketons²²⁾ (Mischprobe).

0.1026 g Sbst.: 26.8 ccm N (18°, 744 mm). — 0.1101 g Sbst.: 29.0 ccm N (19°, 744 mm).

$C_6H_{13}ON_3$. Ber. N 29.37. Gef. N 29.39, 29.47.

39 g des rohen Aldehyds ergaben jedoch nur 1.2 g der höher siedenden Fraktion, aus welcher dann 0.68 g reines Methyl-isopropyl-keton-Semicarbazon vom Schmp. 114° gewonnen wurden.

Polymerer Trimethyl-acetaldehyd.

Unter dem Einflusse von konzentrierter oder mäßig verdünnter (70-proz.) Schwefelsäure, sowie bei der Behandlung mit einem Gemisch von Essig- und Salzsäure verwandelte sich der Aldehyd in eine weiße, feste Substanz, die unlöslich in Wasser und Säuren, leicht in Äther und schwer in Alkohol löslich war. Aus einem Gemisch von Äther und Alkohol krystallisierte diese Substanz in gut ausgebildeten, leichten, seidenartigen Krystallen vom Schmp. 82.5°. Sie reagierte weder mit Fuchsin-Schwefliger-Säure, noch mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung. Bei der Destillation mit verd. Schwefelsäure erhält man aus ihr Trimethyl-acetaldehyd.

0.1005 g Sbst.: 0.2565 g CO₂, 0.1063 g H₂O. — 0.1089 g Sbst.: 0.2777 g CO₂, 0.1156 g H₂O.

$C_5H_{10}O$. Ber. C 69.77, H 11.68. Gef. C 69.61, 69.65, H 11.75, 11.79.

Im Hinblick auf diese Resultate muß man annehmen, daß das erhaltene Produkt mit dem bereits von Franke und Hintersberger²³⁾ beschriebenen Polymeren des Trimethyl-acetaldehyds identisch ist. Dem von Richard²⁴⁾ erwähnten Polymeren vom Sdp.₁₈ 104—105° und Schmp. 12° sind wir dagegen nicht begegnet.

²¹⁾ C. r. 138, 1108 [1904]. ²²⁾ Al. Faworsky, J. pr. [2] 88, 648 [1913].

²³⁾ C. 1923, I 1417. ²⁴⁾ I. c.

Isomerisation des Trimethyl-acetaldehyds.

Zu allen Isomerisationsversuchen benutzten wir den noch zweimal destillierten Aldehyd vom Sdp.₇₅₈ 73.5—74°, dem das Semicarbazon vom Schmp. 190.5° entspricht.

1. Versuch: 5 g Trimethyl-acetaldehyd wurden mit 20 ccm 70-proz. Schwefelsäure (auf 30 g Wasser 70 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84) behandelt. Beim Zusammengießen der Säure mit dem Aldehyd unter Eiskühlung entstand zunächst das Polymere vom Schmp. 82.5°. Das Gemisch wurde dann 4 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt. Hierbei verharzte die Substanz in bedeutendem Umfange, und beim Öffnen des Rohres machte sich ein starker Geruch nach Schwefeldioxyd bemerkbar. Das in der Röhre enthaltene Gemisch wurde in Wasser gegossen und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Kaliumcarbonat bis zu schwach alkalischer Reaktion versetzt und die leichte, ölige Schicht mit Äther extrahiert, getrocknet und destilliert. Man gewann so 2.1 g einer Fraktion, welche bei 93—95° siedete, und 0.3 g einer anderen Fraktion von ätzendem Geruch und dem Sdp. 171—184° (unt. Zers.), die nicht näher untersucht wurde. Die erstere Fraktion wurde in das Semicarbazon übergeführt, welches nach dem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol bei 114° schmolz. Eine Mischprobe dieses Semicarbazons mit dem Trimethyl-acetaldehyd-Semicarbazon ergab eine starke Erniedrigung des Schmelzpunktes; mit dem Semicarbazon des Methyl-isopropyl-ketons wurde dagegen keine Depression beobachtet. Ihrem Siedepunkt und dem Schmelzpunkt des Semicarbazons nach entspricht die Fraktion 93—95° dem Methyl-isopropylketon. Die Ausbeute beträgt 42% der Theorie.

Analyse des Keton-Semicarbazons. 0.1458 g Sbst.: 38.2 ccm N (18°, 747 mm).
— 0.1131 g Sbst.: 29.2 ccm N (19°, 757 mm).

$C_8H_{13}ON_3$. Ber. N 29.37. Gef. N 29.59, 29.42.

Die alkalische Lösung, die nach dem Abtrennen des neutralen Reaktionsproduktes zurückblieb, wurde auf dem Wasserbade eingengt, der Rückstand mit Salzsäure zersetzt und die organische Säure mit Äther extrahiert. Man erhielt so 0.4 g einer Säure, welche unter gewöhnlichem Druck bei 160—164° siedete und teilweise erstarrte. Die Zusammensetzung des Silbersalzes weist auf das Vorliegen von Trimethyl-essigsäure hin, die bei der teilweisen Oxydation des Aldehyds durch die Schwefelsäure entstanden war.

0.3117, 0.3201 g Sbst.: 0.1608, 0.1651 g Ag.

$C_5H_9O_2Ag$. Ber. Ag 51.67. Gef. Ag 51.59, 51.57.

2. Versuch: 8 g Aldehyd und 20 ccm 50-proz. Schwefelsäure wurden im zugeschmolzenen Rohr 3 Stdn. auf 113° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres erwies sich, daß noch unzersetzt gebliebener Aldehyd in Form seines Polymeren vom Schmp. 82.5° vorhanden war; die Mischung wurde deshalb von neuem, jetzt jedoch 4 Stdn., auf 133° erhitzt. Nach der üblichen Trennung der Produkte wurden 2 Fraktionen erhalten: 1. Sdp. 72—76° ... 0.9 g, 2. Sdp. 92—94° ... 4.7 g. Die erste Fraktion reagierte mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung, sowie mit Fuchsin-Schwefliger-Säure und bildete ein Semicarbazon vom Schmp. 190.5°; sie bestand mithin aus unverändertem Trimethyl-acetaldehyd. Die zweite Fraktion gab keine Aldehyd-Reaktionen mehr und lieferte ein Semicarbazon vom Schmp. 114°, bestand also aus Methyl-isopropylketon. Der Aldehyd hatte sich demnach nur teilweise

isomerisiert. 11.2% des Aldehyds wurden zurückerhalten, die Ausbeute an Keton betrug 58.8% d. Th. Höhere Fraktionen und Trimethyl-essigsäure wurden nicht erhalten.

3. Versuch: Ein Gemisch von 5 g Aldehyd, 10 ccm Essigsäure und 2 ccm Salzsäure ($d = 1.12$) wurden im zugeschmolzenen Rohr 4 Stdn. auf 128° erhitzt. Bei der Destillation mit Wasserdampf erstarrten im Kühler geringe Mengen, nicht mehr als 0.2 g, langer, weißer Krystalle des Polymeren vom Schmp. 82.5° . Saure Reaktionsprodukte waren nicht nachzuweisen. Aus den neutralen Produkten wurden 2 Fraktionen erhalten: 1. Sdp. $72-76^{\circ}$... 3.5 g und 2. Sdp. $92-95^{\circ}$... 1.1 g. Die erste Fraktion erwies sich als unveränderter Aldehyd (in Menge von 75% d. Th.), die zweite als Keton, wie sich aus dem Siedepunkt und der Bildung eines Semicarbazons vom Schmp. 114° ergab. Die Ausbeute an Keton betrug 22% der Theorie.

4. Versuch: 2 g Aldehyd wurden mit 8 ccm konz. H_2SO_4 unter Umrühren und Abkühlen bis auf -11° behandelt. Beim langsamen Zugießen des Aldehyds zur abgekühlten Säure scheidet sich zunächst das Polymere aus, welches sich aber in der Säure bald wieder auflöst. Die homogene gelbe Flüssigkeit wurde 50 Min. unter Abkühlen stehen gelassen und später auf Eis gegossen. Hierbei schied sich eine leichte Schicht ab, welche mit Äther extrahiert wurde. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und dem Abdestillieren des Äthers geht das Produkt bei $92-95.5^{\circ}$ über. Nach 2-maliger Destillation wurden 1.85 g Methyl-isopropyl-keton vom Sdp. 93.5° erhalten. Das entsprechende Semicarbazon schmolz bei 114° . Die Isomerisation war eine vollständige, denn es ließ sich kein unveränderter Aldehyd mehr nachweisen. Die Ausbeute an Keton betrug 93% der Theorie.

Zersetzung des Trimethyl-acetaldehyd-Semicarbazons.

1.5 g Semicarbazon (Schmp. 190.5°) wurden im Rohr mit 15 ccm einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Schwefelsäure (1 Tl. Alkohol, 3 Tle. konz. Schwefelsäure, 1 Tl. Wasser) 4 Stdn. auf 130° erhitzt. Das erhaltene Produkt wurde mit Wasserdampf destilliert, mit Äther extrahiert, getrocknet, der Äther verdampft, der Rückstand mit Alkohol verdünnt und durch Einwirkung von salzsaurem Semicarbazid in Gegenwart von Kaliumacetat das entsprechende Semicarbazon bereitet. Nach 5 Tagen wurde das ausgeschiedene Semicarbazon aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 1 g bei 114° schmelzendes Semicarbazon des Methyl-isopropyl-ketons. Trimethyl-acetaldehyd-Semicarbazon war nicht vorhanden. Nach der Abscheidung des Keton-Semicarbazons blieb in geringer Menge ein übelriechendes Öl zurück.

Diphenyl-cyclohexyl-acetaldehyd.

Der Aldehyd wurde aus Cyclohexyl-hydrobenzoin (Diphenyl-1,2-cyclohexyl-1-äthandiol-1,2) erhalten, welches seinerseits aus Cyclohexyl-magnesiumbromid und Benzoin dargestellt worden war. Das Rohprodukt wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren anfangs aus Kohlenstofftetrachlorid, später aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin und schließlich aus Alkohol gereinigt. Das Glykol ist schwer in Äther, leicht in Alkohol löslich. Kleine Krystalle, Schmp. 159.5° .

0.1105 g Sbst.: 0.3277 g CO_2 , 0.0839 g H_2O .

$C_{20}H_{24}O_2$. Ber. C 81.02, H 8.17. Gef. C 80.88, H 8.49.

Durch 2-stdg. Erhitzen des Glykols mit Essigsäure-anhydrid und geglühtem Natriumacetat entsteht das Monoacetat, welches nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Benzin bei 174° schmolz.

0.1112 g Sbst.: 0.3191 g CO_2 , 0.0745 g H_2O .

Für das Monoacetat $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_3$ ber. C 78.06, H 7.75.

„ „ Diacetat $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4$ „ „ 75.75, „ 7.42.

Gef. „ 78.26, „ 7.50.

Bei der Dehydratation des Glykols²⁵⁾ mittels Oxalsäure oder verd. Schwefelsäure entstehen der Diphenyl-cyclohexyl-acetaldehyd und zwei Ketone: das Cyclohexyl-desoxybenzoin (Schmp. 120°) und das Benzhydryl-cyclohexyl-keton (Schmp. 56°).

Wenn man das Glykol mit konz. Schwefelsäure bei Abkühlung bis unter 0° behandelt, so gewinnt man nur das Benzhydryl-cyclohexyl-keton vom Schmp. 56° .

Bei der Dehydratation des Cyclohexyl-hydrobenzoin mit Oxalsäure unter Erwärmen beträgt die Ausbeute an Aldehyd mehr als 50% d. Th.; wendet man verd. Schwefelsäure an, so wird die Ausbeute an Aldehyd um so geringer, je länger die Erwärmung dauert.

Der Aldehyd ist ein aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform gut krystallisierbares Produkt vom Schmp. 124° .

0.1191 g Sbst.: 0.3754 g CO_2 , 0.0832 g H_2O . — 0.1030 g Sbst.: 0.3252 g CO_2 , 0.0715 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 86.27, H 7.98. Gef. C 85.96, 86.11, H 7.81, 7.77.

Molekulargewichts-Bestimmung nach der Gefrierpunkts-Methode in Benzol: $K = 50$, 16.55 g Benzol; 0.1641 g Sbst.: $\Delta = 0.202^{\circ}$, 0.4659 g Sbst.: $\Delta = 0.552^{\circ}$.

Ber. Mol.-Gew. 278. Gef. Mol.-Gew. 245.4, 255.0.

Das Oxim des Diphenyl-cyclohexyl-acetaldehyds wurde durch Erwärmen des Aldehyds mit einem Gemisch von salzsaurem Hydroxylamin mit Natriumcarbonat in verd. Alkohol erhalten. Es krystallisiert sehr gut aus Alkohol; Schmp. 161° .

0.1090 g Sbst.: 4.9 ccm N (19° , 766 mm). — 0.1184 g Sbst.: 5.1 ccm N (20° , 757 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ON}$. Ber. N 4.78. Gef. N 5.18, 4.88.

Zur Darstellung des Diphenyl-cyclohexyl-acetaldehyd-Semicarbazons wurde der Aldehyd mit einem Gemisch von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in 85-proz. alkohol. Lösung 3 Stdn. bis zum Sieden erhitzt, da der Aldehyd in kaltem Alkohol schwer löslich ist. Das erhaltene Semicarbazon krystallisierte aus Alkohol oder Benzol gut in Verbindung mit je 1 Mol. des Lösungsmittels. Durch 1-stdg. Erwärmen im Trockenschrank bis auf 105° oder auf dem Wasserbade im Vakuum kann man den Alkohol und das Benzol leicht wieder entfernen. Im Exsiccator über Schwefelsäure sind die Krystalle aus Alkohol beständig. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die Substanz im zugeschmolzenen Röhrchen bei $162-169^{\circ}$, die aus Benzol entsprechend bei $140-170^{\circ}$. Im offenen Röhrchen schmolzen die Substanzen unter Verlust des Alkohols bzw. Benzols bei 183° . Das auf diese Weise vom Krystall-Lösungsmittel befreite Semicarbazon schmolz ebenfalls bei 183° .

0.1326 g Sbst.: 13.7 ccm N (19° , 737 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ON}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Ber. N 11.02. Gef. N 11.45.

²⁵⁾ Näheres vergl. S. Daniloff, Dehydratation des Cyclohexyl-hydrobenzoin, Vortrag auf dem IV. Mendelejeff-Kongreß, Moskau.

0.4417 g Stbst. verloren bei 105° 0.0526 g. — 0.2408 g Stbst. verloren bei 100° im Vakuum 0.0289 g.

$C_{21}H_{25}ON_3 + C_2H_5.OH$. Ber. C_2H_6O 12.08. Gef. C_2H_6O 11.91, 12.0b.

0.1655 g Stbst. verloren bei 100° im Vakuum 0.0276 g.

$C_{21}H_{25}ON_3 + C_6H_6$. Ber. C_6H_6 18.88. Gef. C_6H_6 16.68.

Die Analyse des von Alkohol und Benzol befreiten Semicarbazons ergab: 0.1161 g Stbst.: 13.0 ccm N (19°, 766 mm). — 0.1178 g Stbst.: 14.0 ccm N (21°, 731 mm).

$C_{21}H_{25}ON_3$. Ber. N 12.54. Gef. N 12.91, 12.93.

Die Konstitution des Diphenyl-cyclohexyl-acetaldehyds ließ sich durch die Spaltung mit alkohol. Kalilauge in Diphenyl-cyclohexyl-methan und Ameisensäure sicherstellen. 2 g Aldehyd wurden mit 5 g pulverigem Kaliumhydroxyd und 15 ccm Alkohol im zugeschmolzenen Rohr 4 Stdn. auf 130° erhitzt. Im sauren Destillat wurde die Ameisensäure durch die Reduktion von Sublimat und durch die Analyse ihres charakteristischen Bleisalzes festgestellt. Das neutrale Reaktionsprodukt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 58.5°, während Diphenyl-cyclohexyl-methan nach den Literatur-Angaben²⁶⁾ den Schmp. 56.5° besitzen soll. Der Kohlenwasserstoff ist sehr leicht in allen üblichen Lösungsmitteln löslich und scheidet sich oft als Öl aus.

0.1036 g Stbst.: 0.3470 g CO_2 , 0.0802 g H_2O . — 0.1062 g Stbst.: 0.3537 g CO_2 , 0.0846 g H_2O .

$C_{19}H_{23}$. Ber. C 91.18, H 8.87. Gef. C 91.35, 90.84, H 8.66, 8.94.

Isomerisation des Diphenyl-cyclohexyl-acetaldehyds zum Keton.

Der fein zerriebene Aldehyd wurde unter Eiskühlung allmählich in konz. Schwefelsäure eingetragen. Er löste sich langsam auf, wobei die Temperatur schließlich bis auf +10° stieg. Die gelbe Flüssigkeit wurde auf Eis gegossen, das feste Produkt abgetrennt und aus Alkohol oder einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Man gewinnt so das reine Produkt vom Schmp. 56°. Diese Substanz erwies sich mit dem Keton, welches bei der Behandlung von Cyclohexyl-hydrobenzoin mit konz. Schwefelsäure unter Abkühlung auf unter 0° erhalten wurde, identisch.

0.1029 g Stbst.: 0.3251 g CO_2 , 0.0739 g H_2O :

$C_{20}H_{22}O$. Ber. C 86.27, H 7.98. Gef. C 86.16, H 8.04.

Molekulargewichts-Bestimmung nach der Gefrierpunkts-Methode in Benzol: K = 50, 15.15 g Benzol; 0.1223 g Stbst.: Δ 0.170°.

Ber. Mol.-Gew. 278. Gef. Mol.-Gew. 238.

Der Beweis, daß Benzhydryl-cyclohexyl-keton (1.1-Diphenyl-2-cyclohexyl-äthanon-2) vorlag, wurde durch die Spaltung beim Erhitzen mit alkohol. Kalilauge erbracht. 2.5 g Keton wurden mit 6 g pulverigem Ätzkali und mit 15 ccm 96-proz. Alkohol 6 Stdn. im Rohr auf 145° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt, mit Kohlendioxyd gesättigt und das neutrale Produkt mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand, welcher den Geruch des Diphenylmethans aufwies, unter gewöhnlichem Druck fraktioniert, wobei 1.3 g einer bei 260—262° siedenden Substanz erhalten wurden. Durch Behandeln mit Salpetersäure ($d = 1.52$) bei +6° wurde eine Nitroverbindung erhalten, welche nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform

²⁶⁾ B. 45, 889 [1912].

und Alkohol Nadeln bildete und bei 182—183° schmolz. Nach den Literatur-Angaben siedet Diphenyl-methan bei 262° und gibt eine Nitroverbindung vom Schmp. 183°²⁷⁾.

Aus den sauren Reaktionsprodukten wurde 1 g einer Säure vom Sdp. 231—233° erhalten. Das entsprechende Calciumsalz krystallisierte mit 5 Mol. Krystallwasser, von welchen sich 2 Mol. durch Aufbewahren des Salzes im Exsiccator über Schwefelsäure, die letzten 3 Mol. durch 1½-stdg. Erwärmen des Salzes im Trockenschrank auf 105—110° entfernen ließen. In ihrem Siedepunkt und den Eigenschaften des Ca-Salzes entspricht die Säure der Cyclohexan-carbonsäure (Hexahydro-benzoessäure)²⁸⁾.

0.1684 g des an der Luft getrockneten Salzes: 0.1280 g wasserfreies Salz, 0.0592 g CaSO₄. — Verlust im Exsiccator (über H₂SO₄) 0.0175 g, im Trockenschrank bei 105° bis 110° 0.0229 g, Gesamtverlust 0.0404 g.

(C₆H₁₁.COO)₂Ca. Ber. Ca 13.62. Gef. Ca 13.62.

(C₆H₁₁.COO)₂Ca + 5 H₂O. Ber. Ca 10.43, 5 H₂O 23.42, 2 H₂O 9.37, 3 H₂O 14.05.
Gef. „ 10.35, „ 23.98, „ 10.38, „ 13.60.

Triphenyl-acetaldehyd.

1 g des aus Phenyl-hydrobenzoin erhaltenen Aldehyds wurde allmählich in bis auf —10° abgekühlte Schwefelsäure (*d* = 1.84) eingetragen. Die Reaktion war nach 1 Stde. bei 0° beendet. Die Flüssigkeit wurde auf Eis gegossen, das ausgeschiedene Produkt aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform umkrystallisiert. Ausbeute: 0.9 g reines Triphenyl-äthanon vom Schmp. 136°, ohne jede Beimischung von Aldehyd.

Ketone	Reaktions-Bedingungen	Erhaltene Resultate
(C ₆ H ₅) (CH ₃) CH.CO.C ₆ H ₅	konz. H ₂ SO ₄ unter 0°	gelbe Lsg., ohne Veränder.;
„	CH ₃ .COOH + HBr bei 130°	ohne Veränderung;
„	CH ₃ .COOH + HBr bei 160°	starke Verharzung;
(CH ₃) ₂ CH.CO.CH (C ₆ H ₅) ₂	25-proz. H ₂ SO ₄ ,	ohne Veränderung;
„	3-stdg. Sieden	
„	30-proz. H ₂ SO ₄ + HgSO ₄ ,	85 % Keton zurück-
„	12-stdg. Sieden	erhalten,
„	konz. H ₂ SO ₄	15 % öliges Produkt;
„	ZnCl ₂ + Salzsäure im zu-	grüne Färbung,
„	geschmolzenen Rohr bei	ohne Veränderung;
	190°	Verharzung;
(i-C ₃ H ₇) (C ₆ H ₅) CH.CO.C ₆ H ₅	konz. H ₂ SO ₄	rotbraune Färbung,
„	50-proz. H ₂ SO ₄ ,	ohne Veränderung;
„	6-stdg. Sieden	ohne Veränderung;
(C ₆ H ₁₁) (C ₆ H ₅) CH.CO.C ₆ H ₅	konz. H ₂ SO ₄	gelbe Lösung, ohne Ver-
		änderung.

Versuche, den Triphenyl-acetaldehyd auf direktem Wege darzustellen und mit diesem Aldehyd die Isomerisation weiter zu untersuchen, gelangen

²⁷⁾ Dorps, B. 5, 795 [1872].

²⁸⁾ Buchner, B. 27, 1231 [1894].

uns nicht. Die katalytische Reduktion von Triphenyl-acetylchlorid nach Rosenmund²⁰⁾ führte nur zu Triphenyl-methan.

Als Lösungsmittel dienten Benzol, Toluol und Xylol. Das trockne Pd-BaSO₄ wurde in das Lösungsmittel eingetragen, dann wurde $\frac{1}{4}$ Stde. ebenfalls trockner Wasserstoff durch den Apparat hindurchgeleitet und schließlich das Säurechlorid eingestreut. Dann wurde im Wasserstoff-Strom bis zum Verschwinden der Reaktion auf Chlor zum Sieden erwärmt. Falls Benzol als Lösungsmittel benutzt wurde, gelang es nicht, das Chlor vollständig zu entfernen; bei Verwendung von Toluol und Xylol verschwand das Chlor dagegen nach 3—5 Stdn. unter quantitativer Bildung von Triphenyl-methan (Schmp. 94°).

Einwirkung saurer Agenzien auf Ketone.

Wie schon oben erwähnt wurde, führten die Versuche der Isomerisation von Ketonen durchgängig zu negativen Resultaten.

Bei der Anwendung von konz. Schwefelsäure wurde das gepulverte Keton unter Kühlung zur Schwefelsäure allmählich hinzugegeben und die erhaltene Lösung nach 1-stdg. Stehen bei +5° auf Eis gegossen. Beim Umkrystallisieren des Produktes gewann man das Ausgangsmaterial zurück. Mit verd. Schwefelsäure wurden die Ketone mehrere Stunden bis zum Sieden der Säure erwärmt. Zinkchlorid und Bromwasserstoff wurden in zugeschmolzenen Röhren einwirken gelassen.

64. Hanns John:

Chinolin-Derivate, III.: Oxydation von *Py*-alkylierten Chinolinen.

[Aus d. Chem. Abt. d. Deutsch. Hygien. Institutes, Prag.]

(Eingegangen am 13. Januar 1926.)

Die Tatsache, daß die Oxydation von *Py*-methylierten Chinolinen zu meist langsam und mit geringer Ausbeute an Chinolin-carbonsäuren verläuft, gab Veranlassung, das Verhalten einiger derartiger Derivate und des Chinolins bei der von A. Eckert¹⁾ beschriebenen photochemischen Oxydationsmethode zu untersuchen. Die Durchführung der Experimente erfolgte während der Zeit vom 15. Juni bis 15. September 1925 in der in diesen „Berichten“²⁾ bereits mitgeteilten Anordnung.

Die hierbei erlangten Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen: Chinolin und 2-Methyl-chinolin lieferten etwa 83% der angewandten Stoffe unverändert wieder, daneben harzige Substanzen. 4-Methyl-chinolin ergab ein ähnliches Resultat, außerdem aber eine geringe Menge eines alkali-löslichen Produktes, welches mit Quecksilberchlorid und Pikrinsäure krystallisierte Niederschläge bildete. Aus 2-Phenyl-4-methyl-chinolin entstand, ohne daß hierbei Verharzung beobachtet werden konnte, in einer Ausbeute von 27% der theoretisch möglichen Menge 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure, während der Rest des Ausgangsmaterials unverändert wiedergewonnen wurde. [2'-Phenyl-4'-chinoly]-2-propandiol-(1.3), über dessen Darstellung und Verhalten gegen Chromsäure später berichtet werden wird, verhielt sich dem 4-Methyl-chinolin analog. Auch in diesem Falle mußte von einer genauen Identifizierung des gefundenen alkali-löslichen Stoffes — zufolge der geringen Menge desselben — vorläufig abgesehen werden.

²⁰⁾ B. 51, 585 [1918].

¹⁾ B. 58, 313 [1925].

²⁾ H. John, B. 58, 1564 [1925].