

stilliert. Die gesamten Destillate wurden durch 3-stdg. Erhitzen im Ölbad mit den gleichen Gewichtsmengen Phthalsäureanhydrid und Toluol in die Phthalestersäuren übergeführt, die wie üblich über die Natriumsalze herausgearbeitet wurden. Die freien Phthalestersäuren erstarrten und wurden aus Benzin umkrystallisiert. Die Alkohole wurden aus ihnen mittels 10-proz. alkohol. Lauge in Freiheit gesetzt und im Vak. fraktioniert. Physikalische Konstanten s. Tafel 4.

Äthyl-apopinocampheol  $C_{11}H_{20}O$ .

Phthalestersäure: Große Platten vom Schmp. 127—128°.

Alkohol  $C_{11}H_{20}O$ . Ber. C 78.5, H 11.9. Gef. C 78.7, H 11.8.

Propyl-apopinocampheol  $C_{12}H_{22}O$ .

Phthalestersäure: Nadelchen vom Schmp. 160—161°. Der daraus durch Verseifen erhaltene Alkohol krystallisierte bereits bei der Wasserdampfdestillation, war in allen organ. Lösungsmitteln sehr leicht löslich und wurde durch wiederholtes Abstreichen auf Ton und Umlösen aus wenig Äther in langen dünnen Nadeln erhalten.

$C_{12}H_{22}O$ . Ber. C 79.1, H 12.1. Gef. C 78.95, H 11.90.

Butyl-apopinocampheol  $C_{13}H_{24}O$ .

Das Reduktionsprodukt des Ketons krystallisierte bereits bei der Wasserdampfdestillation im Kühler. Es wurde auf Ton abgestrichen und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verd. Methanol gereinigt. Es fällt hierbei leicht ölig aus. Lange dünne Nadeln.

$C_{13}H_{24}O$ . Ber. C 79.6, H 12.2. Gef. C 79.3, H 11.95.

Amyl-apopinocampheol  $C_{14}H_{26}O$ .

Darstellung wie die des Butylhomologen.

$C_{14}H_{26}O$ . Ber. C 80.0, H 12.4. Gef. C 79.92, H 12.3.

Benzyl-apopinocampheol  $C_{16}H_{22}O$ .

Der sehr zähe Alkohol krystallisierte nicht.

$C_{16}H_{22}O$ . Ber. C 83.5, H 9.6. Gef. C 83.75, H 9.76.

**106. Ewald Katzschmann: Über organische Katalysatoren, XXVI. Mitteil.\*): Die Formaldehydkondensation als organische Autokatalyse, III. Mitteil.\*\*): Über die Reaktion von Formaldehyd mit Acetol.**

[Aus d. Institut für Organ. Chemie der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 24. April 1944.)

In früheren Untersuchungen ist von W. Langenbeck und Mitarbeitern\*\*) nach Vorarbeiten von H. Schmalfuß<sup>1)</sup> der autokatalytische Charakter der Formaldehydkondensation endgültig bewiesen worden. Entscheidend dafür war der Vergleich verschiedener Katalysatoren bei Anwendung äquimolekularer Mengen und die Aufzeichnung des Konden-

\*) XXV. Mitteil.: W. Langenbeck, B. 75, 1483 [1942].

\*\*) I. Mitteil.: W. Langenbeck, Naturwiss. 30, 30 [1942]; II. Mitteil.: S. Hünig, Biochem. Ztschr. 313, 31 [1942].

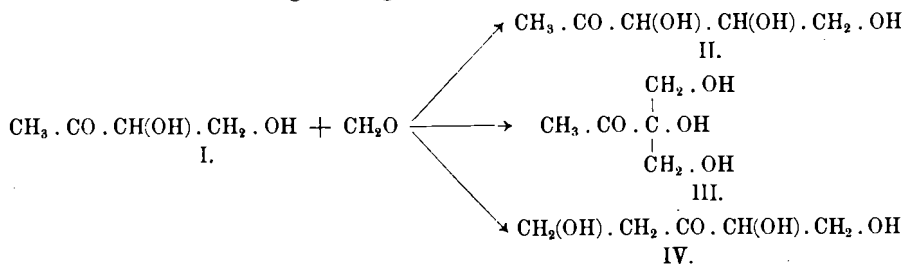
<sup>1)</sup> Biochem. Ztschr. 185, 70 [1927].

sationsverlaufes in Kurvenform. W. Langenbeck erhielt dabei S-förmige Kurven, wie sie für Autokatalysen charakteristisch sind. Gleichzeitig wurde die Konstitution der Benzoin-Formaldehyd-Verbindung aufgeklärt. Diese Verbindung war von besonderem Interesse, weil sie die Kondensation stärker katalysiert als das Benzoin selbst.

In der II. Mitteilung\*\*) hat S. Hünig ein neues Meßverfahren und die Hemmung der Formaldehydkondensation durch Nitroverbindungen beschrieben.

Für das Problem der Formaldehydkondensation war nun eine Veröffentlichung von H. O. L. Fischer und Mitarbeitern<sup>2)</sup> von besonderem Interesse. Diese hatten bei der Synthese niedriger Methylzucker den Eindruck gewonnen, daß eine Aldolkondensation zwischen einem Aldehyd und einem zu einer Carbonylgruppe  $\alpha$ -ständigen C-Atom dann leicht eintritt, wenn diese ein Hydroxyl trägt. Als Modellversuch hatten sie Acetol mit Formaldehyd kondensiert. Bei der angewandten geringen Alkalität der Kondensationslösung trat die Selbstkondensation des Formaldehyds gegenüber der schnell eintretenden Bildung der Methyltriöse, Butandiol-(3.4)-on-(2), zurück. Auch eine Reaktion des Formaldehyds mit der Methylgruppe konnte nicht beobachtet werden. Die neuentstandene Methyltriöse besaß aber die Eigenschaft, leicht ein zweites Molekül Formaldehyd anzulagern. Das daraus entstandene Produkt hatten H. O. L. Fischer und Mitarbeiter unter Vorbehalt als 3-Oxymethylbutandiol-(3.4)-on(2) bezeichnet. Die Verbindung von Acetol mit einem Molekül Formaldehyd (I) ist von ihnen genau untersucht und ihre Konstitution bewiesen worden.

Für das Anlagerungsprodukt mit 2 Mol. Formaldehyd sind theoretisch drei Formulierungen möglich:



H. O. L. Fischer und Mitarbeiter hatten die Formulierung III mit einer verzweigten Kohlenstoffkette angenommen, ohne dafür einen endgültigen Beweis zu bringen.

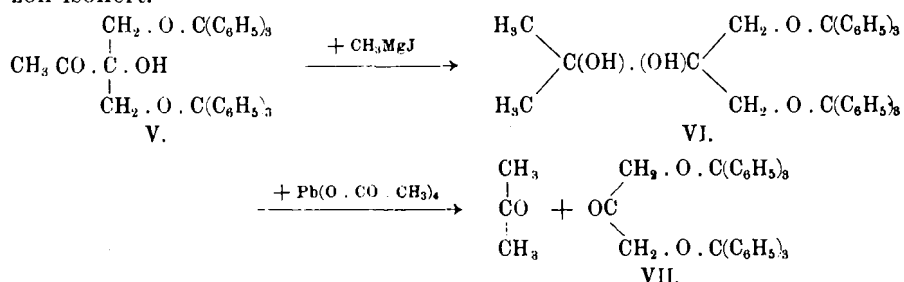
Zum Konstitutionsbeweis suchte ich nach einem gut krystallisierenden Derivat mit möglichst noch freien funktionellen Gruppen. Diesen Anforderungen genügte der Triphenylcarbinoläther. Diese Äther wurden von Helferich<sup>3)</sup> in die Zuckerchemie eingeführt. Das Verfahren ist dadurch ausgezeichnet, daß Triphenylchlormethan nur mit primären Oxygruppen unter Bildung von Triphenylcarbinoläthern reagiert. Der Äther des Oxymethylbutandiolons hatte für die Konstitutionsaufklärung die angenehme Eigenschaft, daß die primären Oxygrup-

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 20, 1213 [1937].

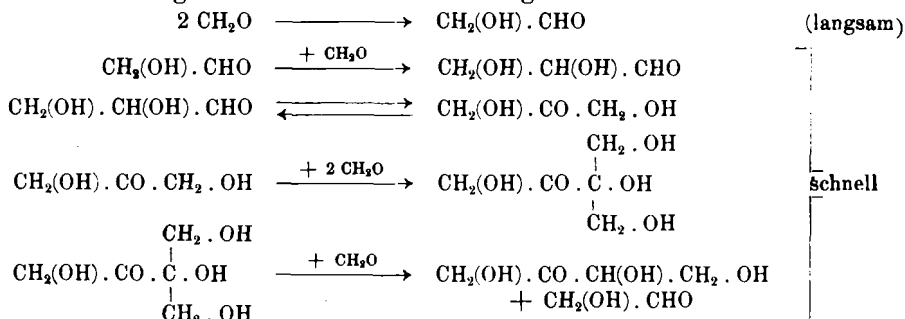
<sup>3)</sup> A. 440, 1 [1924]; B. 58, 875 [1925].

pen blockiert waren und nicht mehr Formaldehyd abspalten konnten, wie das nach anderen Arbeitsweisen beobachtet worden war. Nach der C, H-Bestimmung und dem Mol.-Gewicht sind zwei primäre Oxygruppen in Reaktion getreten. Dies konnte auch durch Spaltung des Äthers und Isolierung des Triphenylcarbinols quantitativ bewiesen werden. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff ergab ein aktives Wasserstoffatom. Damit scheidet die Formel II aus, nach welcher 2 aktive Wasserstoffatome vorliegen und nur eine primäre Oxygruppe reagieren müßten. Mit Hilfe der Methylgruppenbestimmung nach Kuhn und Roth<sup>4)</sup> durch Oxydation des Äthers mit Chrom-Schwefelsäure wurde eine CH<sub>3</sub>-Gruppe als Essigsäure nachgewiesen. Danach kommt auch die Formel IV nicht in Betracht, die keine Methylgruppe besitzt. Die Ergebnisse lassen schon eindeutig erkennen, daß die Fischersche Formel III die richtige und der erhaltene Äther der Dioxymethylacetol-ditryl-äther (V) ist. Es wurden Derivate hergestellt, die die Carbonylgruppe erkennen lassen, das Oxim und das 2.4-Dinitrophenylhydrazon.

Der endgültige Konstitutionsbeweis gelang durch Umsetzung des Dioxymethylacetol-ditryl-äthers mit Methylmagnesiumjodid und anschließende Oxydation mit Bleitetraacetat. Dabei wurden Aceton und Dioxyacetol-ditryl-äther (VII) erhalten. Dieser wurde in verdünnter Salzsäure gespalten und das Dioxyacetol als 2.4-Dinitro-phenyl-glycerosa isoliert.



Die Umsetzung des Acetols mit Formaldehyd ist als Modell für die entsprechende Reaktion des Dioxyacetons bei der autokatalytischen Formaldehydkondensation zu werten. Der Verlauf der Autokatalyse ist nach den neuen Ergebnissen wahrscheinlich folgender:



<sup>4)</sup> B. 66, 1274 [1933].

Das Dioxymethyl-dioxyaceton würde danach dieselbe katalytische Rolle spielen, wie die früher beschriebene Formaldehydverbindung des Benzoin<sup>5)</sup>.

Hrn. Prof. W. Langenbeck danke ich aufrichtig für die Anregung zu dieser Arbeit.

#### Beschreibung der Versuche.

1) Herstellung von Dioxymethyl-acetol durch Kondensation von Acetol mit 2 Mol. Formaldehyd: Die Lösung von 140 g frisch destilliertem Acetol<sup>5)</sup>, Sdp.  $_{11}$  32—38°, in 1 l dest. Wasser ( $p_H$  4 mit Mercks Jndicatorpapier) wurde mit fein gepulvertem Bariumhydroxyd gegen Phenolphthalein schwach alkalisch gemacht. Nach weiterer Zugabe von 8 g Bariumhydroxyd wurde sie mit 1 Mol. Formaldehyd = 160 g (35% Gew.) versetzt (Temp. 19°) und unter zeitweiligem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Ausgangstemp.	Nach: 15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
	19.0°	24.5°	27.5°	28.5°
			28.5°	27.5°

Nach etwa 1 Stde. war der Formaldehydgeruch verschwunden. Die Probe mit Fuchsin-schwefliger Säure war negativ. Nun wurde das zweite Mol. Formaldehyd zugegeben. Kein abermaliger Temperaturanstieg. Nach insgesamt 4 Stdn. war  $p_H > 10$ . Die Lösung blieb über Nacht stehen. Nach insgesamt 18 Stdn. besaß die Lösung noch schwachen Formaldehydgeruch, die Probe mit Fuchsin-schwefliger Säure war positiv, und der  $p_H$ -Wert betrug 6.5. Mit einem sehr geringen Überschuß von verd. Schwefelsäure wurde das Ba<sup>++</sup> ausgefällt, die überschüssige freie Schwefelsäure durch verd. Bariumchloridlösung beseitigt. Das Bariumsulfat wurde abgesaugt, das klare blass-grüngelbe Filtrat mit wenig Natriumsulfatlösung versetzt. Die dabei entstandenen geringen Mengen Bariumsulfat wurden abgesaugt. In einem Wasserbad von 40° wurde im Vak. das Filtrat zu einem hellgelben Sirup eingeengt. Zur Entfernung anorganischer Bestandteile wurde der Sirup in dem doppelten Vol. eines Gemisches von absol. Alkohol und absol. Äther (1 : 1) aufgenommen, über frisch getrocknetem Natriumsulfat eine Nacht verschlossen stehen gelassen und dann abgesaugt. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel im Vak. bei 40° befreit. Ausb. 200 g.

Die Prüfungen auf Formaldehyd, Barium- und Sulfat-Ionen fielen negativ aus.

2) Isolierung des Dioxymethyl-acetols durch Hochvakuumdestillation des Kondensats: 40 g Kondensat wurden im Hochvak. destilliert.

1) Destillat: 105—140°/0.2—1.0 mm	22.0 g = 55%
2) Rückstand:	8.0 g = 20%
3) Kondensat in der Kühlfalle:	10.0 g = 25%

Bis 120° gingen nur wenige Tropfen über. Der Hauptteil destillierte zwischen 125° und 135°. Das Destillat war gelb und sirupartig. Der aufgeblähte dunkelbraune Rückstand ließ sich zu einem feinen Pulver verreiben.

<sup>5)</sup> Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen, insbesondere Hr. Direktor Dr. R e p p e, danke ich für die Überlassung des Acetols.

Das Kondensat in der Kühlfalle roch nach Formaldehyd, wurde aber nicht weiter untersucht.

3) Darstellung des Dioxymethyl-acetol-bis-[triphenylcarbinoläthers]: 20 g Dioxymethyl-acetol wurden sofort nach der Destillation mit 84 g Triphenylchlormethan in 180 ccm trockenem Pyridin auf dem Wasserbad 1 Stde. erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde unter Umrühren in 800 ccm kaltes Wasser gegossen. Dabei schied sich ein zäher Sirup ab, der noch 3-mal mit der gleichen Menge kalten Wassers durchgeknetet wurde und zum Schluß krystallisierte. Die lufttrockene Substanz war in viel heißem Alkohol löslich. Die gelbe Lösung ließ sich mit Aktivkohle entfärben. Beim Abkühlen schöne farblose Nadeln. Mit kaltem Alkohol gewaschen, bei 125° getrocknet und über Nacht im Vakuumexsiccator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> stehen gelassen. Ausb. 38 g = 41.3% der Theorie. Konstanter Schmp. 175°.

C<sub>43</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 83.49, H 6.15. Gef. C 83.34, H 6.02.

88.65 mg Sbst.: 5.20 ccm CH<sub>4</sub> (727.0 mm, 22.0°). Ber. 0.16 H<sub>akt.</sub>. Gef. 0.16 H<sub>akt.</sub>  
23.00 mg, 1.37 mg Sbst. in 0.30435 g, 13.85 mg Campher (Schmp. 177.0°): Δ = 5.0°, 6.5°.  
Ber. Mol.-Gew. 618. Gef. Mol.-Gew. 605, 608.

Methylgruppen-Bestimmung nach Kuhn u. Roth.

0.11035 g Sbst.: 1. Titration (50 ccm) Verbr. 4.14 ccm NaOH  
2. „ (25 ccm) „ 1.07 ccm NaOH

5.21 ccm NaOH

Blindversuch Verbr. 0.19 ccm NaOH

Tatsächlicher Verbr. 5.02 ccm NaOH (F = 0.0353)

Ber. CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H 9.6%. Gef. CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H 9.7%.

Die Titrationslösung wurde eingedampft. Rückstand: Schmp. 323° (Natriumacetat: Schmp. 324°). Beim Verreiben des Rückstandes mit Kaliumbisulfat trat starker Geruch nach Essigsäure auf.

Bestimmung des Triphenylcarbinols nach Spaltung des Äthers: 0.5454 g Dioxymethyl-acetol-ditrityläther wurden in 25 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst. Nach Zugabe von 5 ccm konz. Salzsäure wurde unter Rückfluß gekocht. Die Lösung färbte sich gelb. Von Zeit zu Zeit wurden anteilsweise insgesamt 50 ccm dest. Wasser zugegeben. Flockige Abscheidungen. Nach 6-stdg. Kochen wurde die Lösung ausgeäthert, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde 2 Stdn. im Vak. im Wasserbad getrocknet und blieb dann noch 12 Stdn. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vakuumexsiccator stehen.

Ber. 0.458 g = 84.1% Triphenylcarbinol. Gef. 0.473 g = 86.7% Triphenylcarbinol.

Das erhaltene Triphenylcarbinol wurde umkrystallisiert und durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert.

4) Oxim des Dioxymethyl-acetol-ditrityläthers: 7.7 g Hydroxylaminhydrochlorid wurden heiß in 2.5 ccm Wasser gelöst. Dazu wurde die noch warme Lösung von 2.5 g Natrium in 30 ccm absol. Alkohol so zugegeben, daß das Gemisch heiß blieb. Nach dem Erkalten wurde vomsau geschiedenen NaCl abgesaugt, mit 30 ccm absol. Alkohol nachgewaschen, und dann wurden 1.5 g Dioxymethyl-acetol-ditrityläther zugegeben. Nach 5 stdg. Kochen wurde der Alkohol abdestilliert, bis sich Krystalle abzuscheiden begannen. Die Lösung blieb 5 Tage bei Zimmertemp. stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle

wurden abgesaugt und 5-mal aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. unscharf, N-Geh. 1.93—2.05%. Ber. Wert 2,21%. Zur Reinigung wurde das Oxim in wenig Alkohol gelöst und mit methylalkohol. Kalilauge versetzt. Es krystallisierten beim Stehenlassen seidig glänzende, feine Krystalle aus, die mit wenig Methanol gewaschen wurden. Das Kaliumsalz ist wasserunlöslich. Aus heißem Methanol + wenig verd. Essigsäure feine Krystalle. Bei 70° in der Pistole über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet: Schmp. 134°.

C<sub>43</sub>H<sub>39</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. 2.21 N. Gef. 2.23 N.

5) 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Dioxymethyl-acetol-ditrytläthers: 2 g des Äthers in 50 ccm Benzol wurden mit einer Lösung von 0.64 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 15 ccm 2 *n*-HCl + 40 ccm Alkohol kräftig geschüttelt und die mit 150 ccm Wasser verdünnte Mischung über Nacht stehen gelassen. Nun wurden im Vak. Benzol, Alkohol und Wasser bis auf etwa 50 ccm abdestilliert, die ausgeschiedenen orangefarbenen Flocken abgesaugt, mit heißer verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und bei 120° getrocknet. 2.4 g = 93% d. Theorie.

Der trockne Rückstand wurde in Aceton gelöst, filtriert und das Filtrat bis zur schwachen Trübung mit Wasser versetzt. Es krystallisierten feine citronengelbe Nadeln aus. Ausb. 1.5 g. Schmp. 218°.

C<sub>46</sub>H<sub>42</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. 7.01 N. Gef. 6.97 N.

6) Umsetzung mit CH<sub>3</sub>MgJ und anschließende Oxydation mit Pb(CO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: Zu einer Grignard-Lösung aus 10 g Methyljodid, 50 ccm absol. Äther und 2 g Magnesium wurden 5 g Dioxymethyl-acetol-ditrytläther in 200 ccm absol. Äther langsam einfließen gelassen. Nun wurde 2 Stdn. gekocht, nach dem Abkühlen mit 100 g Eis versetzt und die Schichten getrennt. Die äther. Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der sirupartige Rückstand wurde über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet, in 250 ccm absol. Benzol gelöst und anteilsweise mit Bleitetraacetat versetzt. Gleich anschließend wurden etwa 30 ccm so abdestilliert, daß der Vorstoß in eine Wasservorlage tauchte. Nun wurde die Vorlage mit 20 ccm einer Lösung von 2.4 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 2 *n*-HCl gut geschüttelt. Nachdem das Benzol abdestilliert worden war, schieden sich aus der Lösung orangefarbene Flocken ab. Aus heißem absol. Alkohol feine gelbe Nadeln. Schmp. 126°. Misch-Schmp. mit dem Hydrazon aus Aceton 126°.

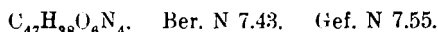
In der Benzollösung wurde durch Zusatz von Bisulfidlauge und Schwefelsäure das überschüss. Bleitetraacetat zerstört und das Blei als Sulfat gefällt. Die Benzollösung wurde dann mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Der amorphe Rückstand gab aus Aceton mit wenig Wasser kleine farblose Krystalle von Dioxyaceton-ditrytläther. Ausb. 0.9 g. Schmp. 184°.

C<sub>41</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 85.70, H 5.92. Gef. C 85.52, H 5.94.

Der Dioxyaceton-ditrytläther wurde wie bei Versuch 3 aus Dioxyaceton hergestellt. Schmp. u. Mischschmp. 184°.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: 0.5 g Dioxyaceton-ditrytläther wurden in 5 ccm Benzol gelöst und mit einer Lösung von 0.2 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 12 ccm 2 *n*-HCl + 30 ccm Alkohol versetzt, längere Zeit kräftig geschüt-

telt und dann 3 Tage stehen gelassen. Die abgeschiedenen gelben Flocken wurden mit Wasser gewaschen und aus Aceton umkrystallisiert. Gelbe Krystalle. Ausb. 0.5 g. Schmp. 178°.



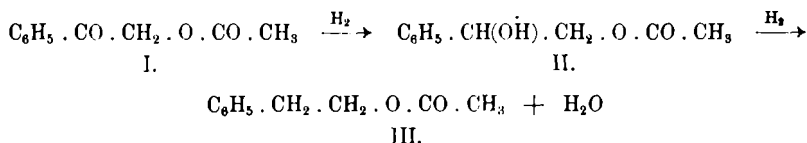
2,4-Dinitro-phenyl-glycerosazon: 0.2 g Dioxyaceton-ditrityl-äther wurden im Überschuß mit einer Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 2 n-HCl versetzt und längere Zeit gekocht. Man konnte deutlich beobachten, daß ein gelber und ein roter Stoff nebeneinander entstanden. Als nichts mehr von dem gelben Stoff zu erkennen war, wurde abgesaugt. Das trockne Produkt wurde mit Methylalkohol ausgekocht und abfiltriert. Der so vorgereinigte Rückstand wurde in Pyridin + Eisessig gelöst. Nach Zugabe von wenig Wasser krystallisierten feine rote Nadeln aus. Schmp.: 277—280° (Zers.) (Lit.: 276—278°, Zers.). Mit methylalkohol. Kalilauge entstand eine tief blauviolette Färbung.

Bei der Umsetzung des Dioxymethyl-acetol-ditrityläthers mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in Anisol als Lösungsmittel bei 100° wurde Triphenyläthan isoliert und einwandfrei nachgewiesen. Es hatte also eine Ätherspaltung stattgefunden, wie sie in ähnlichen Fällen schon in der Literatur beschrieben worden ist.

**107. Karl Kindler\*) und Lisl Blaas: Studien über den Mechanismus chemischer Reaktionen, IX. Mitteil.: Die Bedeutung von Molekülverbindungen bei katalytischen Hydrierungen, V. Mitteil.\*\*): Über die Hydrierung von Benzoylcarbinolacetaten.**

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Deutschen Alpen-Universität Innsbruck.]  
(Eingegangen am 25. Juli 1944.)

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchungen über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit und die Richtung von katalytischen Hydrierungen machten wir beim Benzoylcarbinolacetat (I) folgende Beobachtungen: Während seine Hydrierung in Kohlenwasserstoffen wie Cyclohexan, Benzol und Toluol zum Stillstand kommt bzw. äußerst träge verläuft, nachdem pro Mol. Ester ein Mol. Wasserstoff aufgenommen und Oxybenzylcarbinolacetat (II) gebildet worden ist, werden in organischen Sauerstoffverbindungen wie Methanol, Eisessig, Essigester und Dioxan 2 Mol. Wasserstoff verbraucht und es entstehen 70—80%  $\beta$ -Phenyl-äthylacetat (III):



Zur Deutung dieses Unterschiedes nehmen wir an, daß wohl die genannten Sauerstoffverbindungen, nicht aber die Kohlenwasserstoffe sich an das

\*) Diese Arbeit ist meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. P. Rabe, zum 75. Geburtstag gewidmet.

\*\*\*) IV. Mitteil.: B. 76, 1211 [1943].