

Auf Seite 224 ist noch die Ultraviolett-Absorptionskurve¹⁾ des Adrenosteron-disemicarbazons wiedergegeben, im Vergleich dazu (punktiert) die bereits in der letzten Mitteilung gezeichnete Kurve des freien Diketons. Es ist wieder etwa dieselbe Verschiebung zu beobachten, wie beim Übergang von Cholestenon zu seinem Semicarbazon.

Experimentelles.

Kammwachstumsversuche.

3,5 γ Adrenosteron in 0,1 cm³ Öl täglich ergaben an 3 Kapaunen nach 4 Tagen ein Kammwachstum von 46, 42 und 33%.

35 γ analog verabreicht ergaben ein Wachstum von 97, 68 und 83%.

Androsteron als Vergleichssubstanz gab bei Anwendung von 0,7 γ pro 0,1 cm³ unter denselben Bedingungen an 6 Kapaunen die folgenden Wachstumswirkungen: 30, 36, 47, 16, 45 und 37%.

Laboratorium für organische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

31. Der Chemismus der Halbacetalbildung der Aldehyde $R \cdot CH_2 \cdot CHO$ und die Natur ihrer Lösungen in Benzylalkohol.

II. Mitteilung.

Die Konstitution des Phenylacetaldehyds, p-Methyl-phenyl-acetaldehyds und Hydratropa-aldehyds auf Grund ihrer Elektronenverteilung

von Arno Müller.

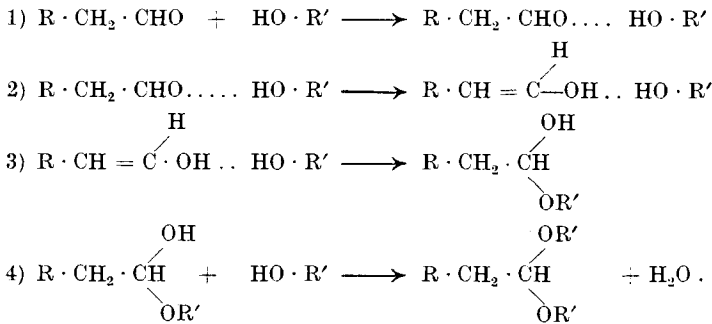
(7. II. 36.)

In einer früheren Abhandlung²⁾ wurde am Beispiel des Phenylacetaldehyds bewiesen, dass derselbe sich in Benzylalkohol unter Bildung von solvatisiertem bzw. assoziiertem Halbacetal löst, wobei ganz bestimmte Zwischenstufen durchlaufen werden. Es liessen sich bei derartigen Lösungsvorgängen ganz spezielle physikalische Effekte beobachten, die zur Aufstellung eines neuen Reaktionsschemas der Acetalbildung für die Aldehyde der Formel $R \cdot CH_2 \cdot CHO$ ³⁾ Anlass gaben. Auf Grund dieser Tatsachen sollten die diesbezüglichen Acetale wie folgt entstehen:

¹⁾ Die Kurve verdanke ich wiederum der freundlichen Vermittlung von Herrn Prof. R. Kuhn, Heidelberg. Sie wurde mit derselben Apparatur wie die letzte aufgenommen.

²⁾ A. Müller, Helv. 17, 1231 (1934).

³⁾ R = aliphatic oder arom. Rest.



Um diese Überlegungen weiter zu festigen, war es von Interesse, das Verhalten des *p*-Methyl-phenylacetaldehyds und des α -Methyl-phenylacetaldehyds (Hydratropa-aldehyds) in Benzylalkohol in gleicher Weise zu prüfen, da der zu erwartende merklich verschiedene Einfluss der Methylgruppe sich im Rahmen der eingangs entwickelten Anschauung gut einpassen sollte.

Verhalten des p-Methyl-phenylacetaldehyds $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ in Benzylalkohol.

Werden gleiche Teile *p*-Methyl-phenylacetaldehyd und Benzylalkohol vermischt, so tritt genau wie beim Phenylacetaldehyd nach einer schnell vorübergehenden endothermen Reaktion eine starke Wärmetönung auf, die gemäss der Kurve II auf Fig. 1 derjenigen des Phenylacetaldehyds sehr ähnlich aber doch deutlich schwächer ist. Ebenso nimmt die Viskosität (vgl. Fig. 2) kurz nach der Mischung schnell zu, kommt aber nach relativ kurzer Zeit zum Stillstand und fällt, ganz im Gegensatz zum Phenylacetaldehyd, merkbar ab. Des weiteren ist das kapillariskopische Verhalten (vgl. Fig. 3), ferner die Erhöhung der Dichte und des Brechungsindices diesen Erscheinungen durchaus symbat.

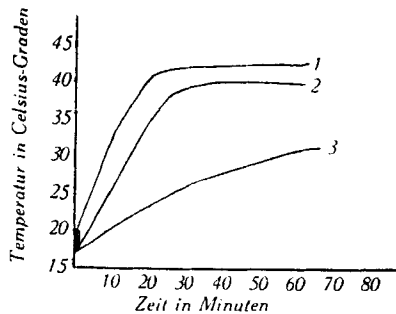


Fig. 1.

1. Gemisch von Phenylacetaldehyd mit Benzylalkohol 1 : 1.
2. *p*-Methyl-phenylacetaldehyd mit Benzylalkohol 1 : 1.
3. Hydratropa-aldehyd mit Benzylalkohol 1 : 1.

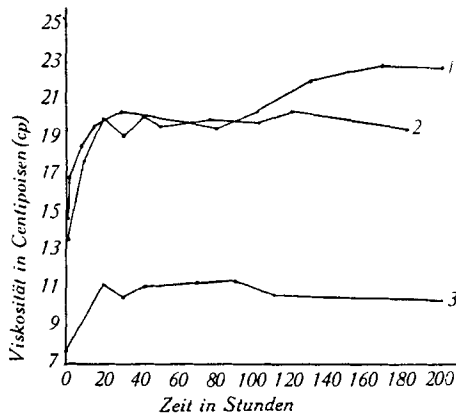


Fig. 2.

1. Gemisch von Phenylacetaldehyd mit Benzylalkohol 1:1.
2. „ „ p-Methyl-phenylacetaldehyd mit Benzylalkohol 1:1.
3. „ „ Hydratropa-aldehyd mit Benzylalkohol 1:1.

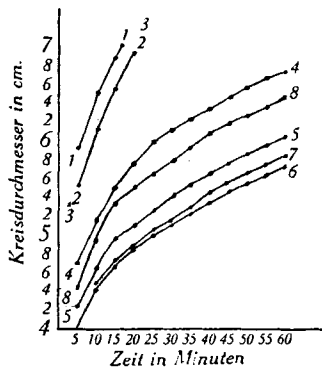


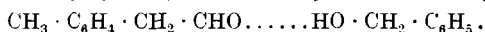
Fig. 3.

1. Phenylacetaldehyd.
- 2., 3. p-Methyl-phenylacetaldehyd und Hydratropa-aldehyd.
4. Benzylalkohol
5. „ + Phenylacetaldehyd 1:1 nach 24 Stunden.
6. „ + „ 1:1 „ 240 Stunden
7. „ + p-Methyl-phenylacetaldehyd 1:1 nach 24 Stunden.
8. „ + Hydratropa-aldehyd 1:1 nach 24 Stunden.

Bleibt die Lösung im Rohr des *Höppler*-Viskosimeters keimfrei geschützt sich selbst überlassen, so tritt selbst nach einer Reihe von Tagen äusserlich keine weitere Veränderung ein. Wird die Röhre alsdann entleert, so krystallisiert das Ganze unter ziemlicher Wärmetönung zu einer weissen Masse. Diese bildet sich in der Flasche bereits nach 24 bzw. 48 Stunden. Unter gewissen Bedingungen gereinigt, stellt dieselbe eine reine weisse Krystallmasse vom Smp. 61 bis 62° dar, die stark nach p-Methyl-phenylacetaldehyd riecht, d. h.

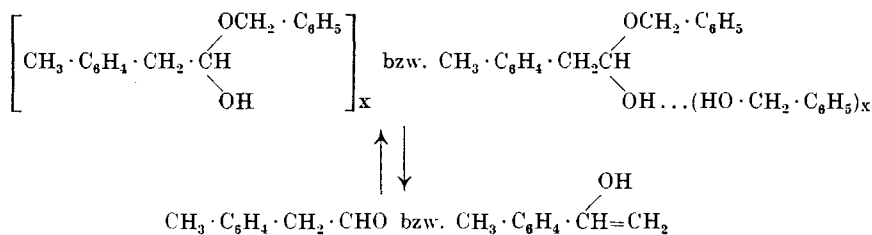
diesen in merkbarer Menge abspaltet¹⁾. Wird diese Verbindung noch einmal schnell geschmolzen und die unterkühlte Flüssigkeit auf ihr physikalisches Verhalten untersucht, so zeigt es sich, dass die Viskosität im Gegensatz zu der ursprünglichen Mischung von etwa 20 cp auf 11,3 abgenommen hat. Auch die Dichte und der Brechungsindices waren kleiner. Ein solches Verhalten steht vollkommen im Einklang mit dem bereits erwähnten Abfallen der Viskositätskurve II auf Fig. 2.

Nach der Analyse handelt es sich zweifellos um das Anlagerungsprodukt des p-Methyl-phenylacetaldehyds an Benzylalkohol



Dies ergibt sich des weiteren auch durch Bestimmung des Brechungsindex in einem unpolaren Lösungsmittel (Vaselinöl), in welchem es zu etwa 5% geraume Zeit löslich ist, ohne zu krystallisieren. Erwartungsgemäss war das n_D dieser Verbindung etwas kleiner als aus der Mischung von p-Methyl-phenylacetaldehyd mit Benzylalkohol theoretisch sich berechnen lässt.

Das System



hat also die Tendenz, wahrscheinlich durch den stark richtenden Einfluss der p-CH₃-Gruppe, in das energieärmere Additionsprodukt CH₃ · C₆H₄ · CH₂ · CHO .. HO · CH₂ · C₆H₅ überzugehen.

Da die aktive Beteiligung der CH₂-Gruppe im Phenylacetaldehyd und p-Methyl-phenylacetaldehyd zweifelsohne als erwiesen gilt, so muss die Substitution eines der Wasserstoffe der Methylene-Gruppe durch Methyl zu einer starken Verminderung der Reaktion gegenüber Benzylalkohol führen. Das dem so ist, wird durch Prüfung des

α-Methyl-phenylacetaldehyds (Hydratropa-aldehyds) in Benzylalkohol bestätigt.

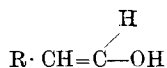
Gleiche Teile dieser Stoffe in Benzylalkohol gelöst, geben nach Fig. 1 eine weitaus geringere Wärmetönung als dies unter gleichen Bedingungen für Phenylacetaldehyd und p-Methyl-phenylacetaldehyd der Fall ist. Entsprechend abgeschwächt sind auch alle übrigen

¹⁾ Aus diesem Grunde ist der Analysenwert (s. experimenteller Teil) nicht ganz entsprechend der theoretischen Berechnung.

physikalischen Effekte, so dass wohl das am Anfang dieser Abhandlung erwähnte Reaktionsschema Gültigkeit hat, nur dürfte relativ weniger Halbacetal gebildet werden.

Da der richtende Einfluss der parasubstituierten Methylgruppe fehlt, so konnte auch bei längerem Stehen, und dies analog dem Phenylacetaldehyd, kein krystallinisches Additionsprodukt erhalten werden.

Was die Bildung des Zwischenproduktes

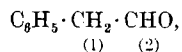


betrifft, so konnte dieses bisher nur mit grösster Wahrscheinlichkeit angenommen werden. Folgender Versuch spricht aber sehr für dessen sicheres Auftreten. Wird nämlich kurz nach der Mischung von Phenylacetaldehyd mit Benzylalkohol etwas säurefreies Brom in Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt, so wird dasselbe nicht sofort absorbiert. Mit dem weiteren Fortschreiten der Reaktion kommt aber ein Punkt, wo das zugesetzte Brom momentan verschwindet. Die Lösung bleibt kurze Zeit klar und trübt sich dann, offenbar unter Bildung des Di-benzyl-acetals, wobei Wasser ausgeschieden wird.

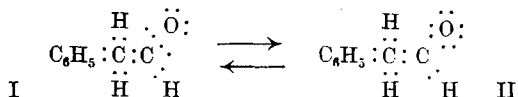
Die eigenartige Aktivität der CH_2 -Gruppe in den untersuchten Aldehyden lässt sich besser theoretisch unter Berücksichtigung der Elektronenverteilung im folgenden Kapitel erklären.

Die Konstitution des Phenylacetaldehyds, p-Methyl-phenylacetaldehyds und Hydratropa-aldehyds auf Grund ihrer Elektronenverteilung.

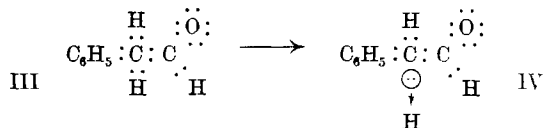
Bezeichnet man in der Molekel des Phenylacetaldehyds die C-Atome der Seitenkette mit (1) und (2), gemäss



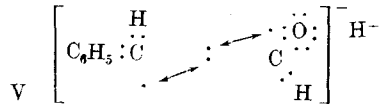
so werden die extremen Schwingungszustände desselben folgendermassen zu formulieren sein:



Nach diesen Voraussetzungen wird das C-Atom(2) einen Elektronenzug auf das C-Atom(1) ausüben. Da ausserdem das Phenyl bekanntlich ein starker Elektronenakzeptor ist, so werden die Wasserstoffatome am C(1) eine starke Beweglichkeit erhalten, wobei die Tendenz auftritt, ein Proton abzustossen:



Das einsame Elektronenpaar am C-Atom(1) schwingt alsdann in die Oktettlücke des C-Atoms(2) ein, wobei vorübergehend folgender Zustand (V) entsteht:



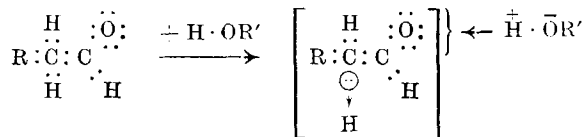
Es darf nach den ausgeführten Versuchen angenommen werden, dass sich insbesondere der Phenylacetaldehyd und p-Methyl-phenylacetaldehyd im „aktivierten“ Zustand IV bzw. V befinden.

Durch Einführung einer Methylgruppe im Phenylrest und zwar in Parastellung erleidet letzterer durch Eintritt eines Donators eine Schwächung seiner Akzeptoreigenschaft, was sich in der Molekel durch eine gleichfalls geschwächte Abstossung des Protons am C-Atom(1) kund gibt. Die Reaktionsfähigkeit des p-Methyl-phenylacetaldehyds muss im obigen Sinne geringer sein, was durch das Experiment bestätigt wird.

Der aktivierte Zustand wird noch stärker herabgemindert sein, wenn das H-Atom am C(1) durch eine Methylgruppe ersetzt wird, wie Versuche am Hydratropa-aldehyd gezeigt haben. Dies steht nicht im Widerspruch mit der Tatsache, dass eigentlich das Wasserstoffatom ein stärkerer Donator als Methyl ist¹⁾. Unter Berücksichtigung des Verhältnisses von Kernladung und Atomvolumen findet diese Anomalie ihre Erklärung.

Die Elektronen zwischen den beiden C-Atomen (1) und (2), gemäss der Vorstellung IV und V, werden sich mehr oder weniger im „geloockerten“ Zustand befinden, also eine geringe Eigenfrequenz besitzen. Während die Molekularrefraktion hier kein eindeutiges Bild zeigt, wohl auch nicht geben kann, lassen besser der molekulare Brechungskoeffizient und auch der Parachor diesen besonderen Zustand hinreichend deutlich in Erscheinung treten²⁾. (Vgl. hierzu die Tabelle der physikalischen Kennzahlen der untersuchten Aldehyde.)

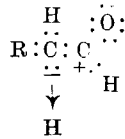
Der aktivierte Zustand IV wird zunehmen, wenn sich dem C-Atom ein positives Ion nähert, wie es z. B. durch Zusammentreffen mit dem H-Atom der Hydroxylgruppe eines Alkohols zum Ausdruck kommt. Hierbei findet die erste Stufe der Acetalbildung statt, nämlich die Anlagerung des Alkohols an den Carbonylsauerstoff des Aldehyds unter folgender Aktivierung:



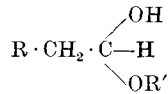
¹⁾ Vgl. auch G. Hahn, „Die homöopolare Bindung“, S. 29. Frankfurt 1935.

²⁾ Sehr interessant wäre die Aufnahme der Raman-Spektren von diesen Aldehyden.

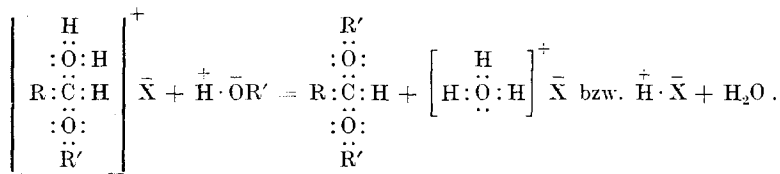
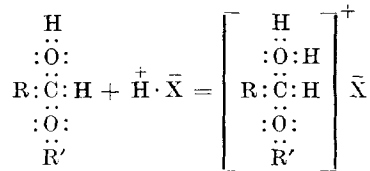
Der Molekelzustand IV, in welchem C(1) negativ und C(2) positiv sind gemäss



wird durch die Dipole der Alkohole $\overset{+}{\text{H}} \cdot \bar{\text{O}}\text{R}'$ in der Art verändert, dass sich letztere entsprechend ihrer Ladung zu der Molekel



vereinigen, d. h. es findet die zweite Stufe der Acetalisierung statt, nämlich die Bildung des Halbacetals. Unter dem katalytischen Einfluss eines Protons wird alsdann unter Wasserabspaltung das Vollacetal erreicht. Elektronistisch lässt sich dies wie folgt veranschaulichen:



Nach vorstehendem tritt zunächst die Säure mit dem Halbacetal zum Oxonium-Salz zusammen. Dabei lockert das neu eintretende Proton die Bindefestigkeit zwischen dem C-Atom und der Hydroxylgruppe.

Da die Fähigkeit des O-Atoms, im Wasser positive Reste aufzunehmen, nicht sehr gross ist, so wird Wasser abgespalten. Andererseits tritt der Säurerest $\bar{\text{X}}-$ mit dem $\overset{+}{\text{H}}$ des $\text{R}'\bar{\text{O}}\text{H}$ in Reaktion unter Bildung von $\overset{+}{\text{H}} \cdot \bar{\text{X}}$ und $-\bar{\text{O}}\text{R}'$, welches sich an die freie Valenz des C-Atoms zum Diacetal anlagert.

Tabelle

der physikalischen Kennzahlen von Phenylacetaldehyd, *p*-Methyl-phenylacetaldehyd und Hydratropa-aldehyd.

| Aldehyd | d_{15} | n_D^{20} | m_D | | $E\Sigma_D$ |
|---|----------|------------|-------|-------|-------------|
| | | | Gef. | Ber. | |
| $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$ | 1,0310 | 1,5255 | 35,85 | 35,55 | + 0,25 |
| $CH_3(p.) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO$ | 1,0030 | 1,5208 | 40,85 | 40,17 | + 0,51 |
| $C_6H_5 \cdot CH \cdot CHO$ $\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}$ | 1,0045 | 1,5176 | 40,59 | 40,17 | + 0,31 |

| Aldehyd | $m \times n_D^{20}$ | | E -Wert | γ^{20° in Dyn/cm | P | | Δ | η^{20° in cp. |
|---|---------------------|--------|-----------|-------------------------------------|--------|-------|----------|-----------------------------|
| | Gef. | Ber. | | | Gef. | Ber. | | |
| $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$ | 183,14 | 180,60 | + 2,54 | 41,50 | 296,70 | 293,6 | + 3,1 | 2,10 |
| $CH_3(p.) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO$ | 204,10 | 201,15 | + 2,95 | 36,70 | 330,35 | 333,6 | - 3,25 | 2,03 |
| $C_6H_5 \cdot CH \cdot CHO$ $\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}$ | 203,40 | 201,15 | + 2,25 | 37,27 | 331,10 | 333,6 | - 2,25 | 2,13 |

In der vorstehenden Tabelle bedeuten: m_D = Molekularrefraktion, $E\Sigma_D$ = spezif. Exaltation der Mol. Refraktion, $m \times n_D^{20(1)}$ = Molekularer Brechungskoeffizient, E -Wert¹⁾ = Differenz aus dem gefundenen und berechneten $m \times n_D^{20}$, γ^{20° = Oberflächenspannung bei 20°, η^{20° = Viskosität in Centipoisen, Δ = Differenz und P = Parachor²⁾.

Experimenteller Teil.

Methodisches.

Für die Bestimmung der Viskosität, Oberflächenspannung, Wärmetönung und für die Ausführung der Kapillariskopie wurden die in der früheren Abhandlung³⁾ angegebenen Methoden benutzt.

Präparatives.

Hydratropa-aldehyd und *p*-Methyl-phenylacetaldehyd waren hergestellt nach speziellen Verfahren der *Usines de l'Allondon S. A.* in Genf-La Plaine. Die Konzentration derselben im frischen Zustande kurz nach der Destillation betrug nach der Oximationsmethode etwa 98—99%, nach der Bisulfitmethode bestimmt, 100%. Die physikalischen Kennzahlen dieser Aldehyde, einschliesslich des Phenylacetaldehyds, finden sich in der obigen Tabelle.

Der Benzylalkohol wurde in bekannter³⁾ Qualität verwendet.

¹⁾ *F. Eisenlohr und E. Wöhlisch, B. 53, 1746 (1920).*

²⁾ Für die Berechnung des Parachors kamen die neuen Atomkonstanten von *East Grimstead (Soc. 1929, 2112; C. 1929, II, 2987)* in Anwendung.

³⁾ *A. Müller, loc. cit.*

p-Methyl-phenylacetaldehyd + Benzylalkohol.

Darstellung der Additionsverbindung



Gleiche Teile Aldehyd und Benzylalkohol wurden gemischt und einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der nach dieser Zeit gebildete filzige Krystallbrei liess sich mit gereinigtem Gasolin gut zerreiben und auf der Nutsche mit dem gleichen Lösungsmittel kalt bequem auswaschen. Auf Ton über Paraffinöl und Schwefelsäure getrocknet, wird das Additionsprodukt als zusammenhängende filzige Krystallnadeln erhalten, die bei 58° sintern, um bei 61,62° glatt zu schmelzen. Möglicherweise besitzt das Produkt zufolge seiner Para-Struktur innerhalb eines kleinen Intervalles Anisotropie.

Gehalt an $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ ¹⁾

Ber. 55,39; Gef. 51,75%.

Anfangs besass das flüssige Gemisch folgende Eigenschaften:

d_{15}^0 : 1,0595

n_D^{20} : 1,5472

Viskosität in Centipoisen (cp) : 19,9

Gehalt an $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$: 47,8° ²⁾.

Wurde das krystallinische Rohprodukt der Additionsverbindung schnell geschmolzen und danach sofort die physikalischen Kennzahlen bestimmt, so ergab sich folgendes:

d_{15}^0 : 1,0490

n_D^{20} : 1,5445

Viskosität (cp) : 11,3.

Hydratropa-aldehyd + Benzylalkohol.

In analoger Weise wie beim p-Methyl-phenylacetaldehyd wurden gleiche Mengen Hydratropa-aldehyd und Benzylalkohol miteinander vermischt. Nach etwa 24 Stunden besass die Lösung nachstehende Eigenschaften:

d_{15}^0 : 1,0525

n_D^{20} : 1,5412

Viskosität (cp) : 11,07

Gehalt an $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CHO}$: 48,9° ²⁾.

Auch bei mehrwöchigem Stehen konnte kein krystallinisches Additionsprodukt erhalten werden.

Zusammenfassung.

1) p-Methyl-phenylacetaldehyd und Hydratropa-aldehyd bilden wie Phenylacetaldehyd in benzylalkoholischer Lösung, nur graduell schwächer, solvatisierte bzw. assoziierte Halbacetale.

¹⁾ A. Müller, log. cit.

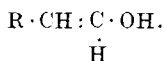
²⁾ Bestimmt durch Oximation.

2) Aus einer solchen Lösung zwischen p-Methyl-phenylacetaldehyd und Benzylalkohol lässt sich durch die „richtende“ Tendenz der parasubstituierten Methylgruppe ein festes Additionsprodukt erhalten, dem die Konstitution

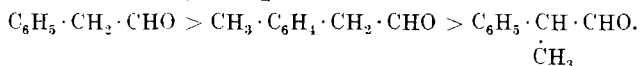


zukommt.

3) Die Bildung der Halbacetale der Aldehyde $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ erfolgt über deren Enolform



4) Die Methylengruppe der Aldehyde Phenylacetaldehyd, p-Methyl-phenylacetaldehyd und Hydratropa-aldehyd befindet sich im aktivierten Zustand, entsprechend



5) Der aktivierte Zustand der genannten Aldehyde lässt sich elektronistisch gut erklären.

Genf, Wissenschaftliches Laboratorium der
Usines de l'Allondon, La Plaine.

32. Über die sensibilisierte¹⁾ Photolyse von Glykolsäure und Glyoxylsäure

von Emil Baur.

(7. II. 36.)

Dass Lösungen von Glykolsäure, nachdem sie mit Uranyl-, Ferri- oder Cuprisulfat sensibilisiert worden sind, im sichtbaren Licht eine Zersetzung erleiden derart, dass Formaldehyd und Kohlendioxyd entstehen unter Reduktion der farbigen Kationen, habe ich 1913 gezeigt. Wird die Photolyse in Gegenwart von Mercurichlorid durchgeführt, so bekommt man als Reduktionsprodukt Kalomel, während die Sensibilatoren erhalten bleiben²⁾.

Diese Photolyse hat biologisches Interesse, zunächst für die diurnale Entsäuerung der Sukkulente. Ungefähr gleichzeitig mit meiner Mitteilung erschien eine Arbeit von *H. A. Spoehr*³⁾, welcher fand, dass die im Presssaft von Sukkulente enthaltenen Pflanzensäuren, unter denen Äpfelsäure vorwiegt, im U.V.-Licht unter Säure-

¹⁾ Auf ausdrücklichen Wunsch des Verfassers drucken wir „sensibilisiert“ statt sensibilisiert, „Sensibilator“ statt Sensibilisator. *Red.*

²⁾ B. 46, 852 (1913).

³⁾ Bioch. Z. 57, 95 (1913).