

Herstellung des α -Tocopherol-Phenazinderivates.

Zu der Lösung von 1 g α -Tocopherol in 50 cm³ 95-proz. Alkohol gibt man 10 cm³ konz. Salpetersäure, erhitzt zum Sieden und hält die Lösung während 5 Minuten bei Siedetemperatur. Die gekühlte, mit Wasser verdünnte Lösung wird mit Petroläther ausgeschüttelt, der Petroläther mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und abgedampft. Den Rückstand versetzt man mit einer Lösung von 5 g o-Phenylendiamin in 20 cm³ Eisessig und erhitzt während 3 Stunden auf dem Wasserbad. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, mit Petroläther ausgeschüttelt und der Petroläther mit Wasser, verdünnter Salzsäure, verdünnter Lauge und Wasser gewaschen. Die chromatographische Reinigung erfolgt wie diejenige des Tocopheryl-chinons, jedoch an stark aktiviertem Oxyd. Das Entwickeln und Eluieren wird vor der Quarzlampe verfolgt. Der vom Benzol befreite Rückstand wird bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{34}H_{50}ON_2$	Ber. C 81,22	H 10,03	N 5,57%
	Gef. „ 81,51	„ 10,21	„ 5,65%

Wissenschaftliche Laboratorien der
F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft, Basel.

138. Über die katalytische Hydrierung von Phenyl-benzyl-glyoxal.

(12. Mitteilung über Ketone, Ketonsäuren und Enol-Lactone)

von P. Ruggli † und A. H. Lutz.

(10. V. 47.)

Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen über α , β -Diketone¹⁾ war es von Interesse, das Verhalten von Phenyl-benzyl-glyoxal (I) bei der katalytischen Hydrierung kennen zu lernen.

Aus den Angaben der Literatur²⁾ ist zu entnehmen, dass bei aromatisch-aliphatischen 1,2-Diketonen die dem Phenylkern benachbarte CO-Gruppe sich in ihrem reaktiven Verhalten von der dem aliphatischen Rest benachbarten CO-Gruppe unterscheidet.

Phenyl-benzyl-glyoxal (I) kann, wie Kohler und Barnes³⁾ festgestellt haben, in zwei verschiedenen desmotropen Formen erhalten werden, einer Enolform (I b) vom Schmelzpunkt 89—90° und einer Ketoform (Ia) vom Smp. 36°, welche letztere sich in Lösung bei Gegenwart von Basen rasch in erstere umlagert. Bei den im folgenden zu beschreibenden Hydrierungsversuchen ergaben die beiden Formen die gleichen Produkte.

In einer ersten Versuchsreihe wurde Alkohol als Lösungsmittel verwendet und die Hydrierung wurde unter geringem Überdruck bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Raney-Nickel durchgeführt.

¹⁾ P. Ruggli †, P. Weis und H. Rupe, Helv. **29**, 1788 (1946).

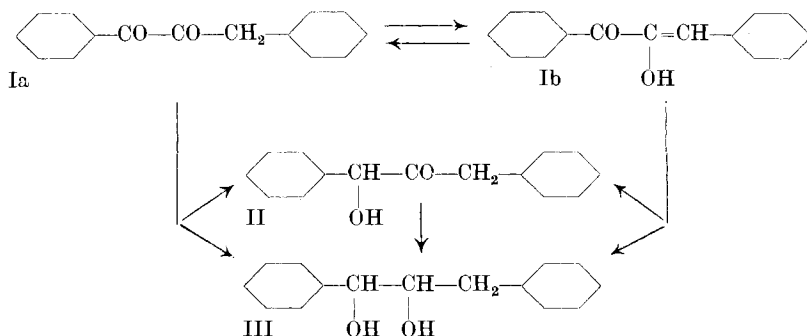
²⁾ P. Couturier, C. r. **207**, 345 (1938); A. Skita und F. Keil, B. **62**, 1142 (1929); R. H. F. Manske und T. B. Johnson, Am. Soc. **51**, 580, 1906 (1929).

³⁾ E. P. Kohler und R. P. Barnes, Am. Soc. **56**, 211 (1934).

Unter diesen Bedingungen kommt die Hydrierung nach Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff pro Mol Phenyl-benzyl-glyoxal zum Stillstand. Die Aufarbeitung ergab als Hydrierungsprodukt dieser Stufe das 1,3-Diphenyl-propan-1,2-diol (III) vom Smp. 65—66° (Lit.¹⁾ 63—64°) in einer Ausbeute von 80 % der Theorie.

Leitet man die Hydrierung in der Weise, dass nach Aufnahme von einem Mol H₂ der Versuch unterbrochen wird, so erhält man in einer Ausbeute von 35 % der Theorie Phenyl-phenacetyl-carbinol (II), d. h. die einer partiellen Hydrierung entsprechende Verbindung, die sich auf Grund von Schmelz- und Mischschmelzpunkt als identisch mit einem auf anderem Wege dargestellten Präparat erweist²⁾. Jedoch gelang es auch in wiederholten Versuchen nicht, die Hydrierung in Alkohol einheitlich auf dieser Stufe festzuhalten.

Dagegen gelangt die Hydrierung der Enol- (Ib) oder der Ketoform (Ia) in Äther als Lösungsmittel bereits nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zum Stillstand. Die Hydrierung verläuft unter diesen Bedingungen bei der Enolform wesentlich langsamer als bei der Ketoform. In beiden Fällen wird das Phenacetyl-phenyl-carbinol (II) in einer Ausbeute von 65 % erhalten. Es nimmt bei weiterer Hydrierung in Alkohol wiederum ein Mol Wasserstoff auf unter Bildung von 1,3-Diphenyl-propan-1,2-diol (III).



Das Ergebnis belegt, dass bei der Hydrierung von Phenyl-benzyl-glyoxal primär die dem Phenylkern benachbarte CO-Gruppe angegriffen wird.

Experimenteller Teil.

1,3-Diphenyl-propan-1,2-diol (III).

1 g Phenyl-benzyl-glyoxal (I)³⁾ in der Ketoform wird in einem Mikrohydrierkolben in 20 cm³ 95-proz. Alkohol gelöst und nach Zugabe einer Spatelspitze alkoholflechten, vorhydrierten Raney-Nickels hydriert. Nach 4½ Stunden sind 213 cm³ Wasserstoff

¹⁾ J. Lévy und Dvoletzka-Gombinska, Bl. [4] 49, 1765 (1931).

²⁾ E. P. Kohler und R. H. Kimball, Am. Soc. 56, 729 (1934).

³⁾ E. P. Kohler und R. P. Barnes, loc. cit.

(ber. 220 cm³) aufgenommen, worauf die Hydrierung zum Stillstand kommt. Es wird vom Katalysator abgesaugt, der Rückstand erneut in warmem Alkohol suspendiert und filtriert. Die vereinigten klaren, schwach grünlichen Filtrate werden eingengt. Nach dem Abkühlen der Lösung krystallisiert das 1,3-Diphenyl-propan-1,2-diol (III) in farblosen kleinen Nadeln vom Smp. 65–66° aus. Die Ausbeute beträgt ca. 0,8 g (80% der Theorie). Bei Verwendung der Enolform (Ib) verläuft die Hydrierung ganz analog.

Phenacetyl-phenyl-carbinol (II).

a) Durch partielle Hydrierung von Phenyl-benzyl-glyoxal (I) in Alkohol.

6,4 g der Ketoform (Ia) wurden mit 75 cm³ 95-proz. Alkohol und ca. 1 g *Raney*-Nickel versetzt und hydriert. Nach 1½ Stunden sind 700 cm³ Wasserstoff (1 Mol pro Mol Substanz) aufgenommen, worauf die Hydrierung unterbrochen wird. Nach Absaugen, Auskochen des Katalysators mit Alkohol und Einengen der tiefgrünbraun gefärbten Filtrate krystallisieren 2,3 g (35% der Theorie) Phenacetyl-phenyl-carbinol (II) aus. Beim Einengen der Mutterlauge bleibt ein Öl zurück, das nicht zur Krystallisation gebracht werden kann, und das nach kurzer Zeit nach Benzaldehyd, dem Zersetzungsprodukt des Phenyl-benzyl-glyoxals riecht. Ein Versuch mit der Enolform (Ib) verlief ganz analog.

b) Durch Hydrierung von Phenyl-benzyl-glyoxal (I) in Äther.

4,8 g der reinen, frisch umkrystallisierten Enolform werden in 100 cm³ Äther gelöst, mit ca. 1 g vorhydriertem *Raney*-Nickel versetzt und bei geringem Überdruck hydriert. Nach 6 Stunden hat die Substanz 453 cm³ Wasserstoff (für ein Mol H₂ pro Mol Enol ber. 500 cm³) aufgenommen, worauf die Hydrierung zum Stillstand kommt. Die anfangs gelbe Lösung wird grünlich und dann grau. Nach dem Filtrieren durch ein mit Tierkohle gedichtetes Filter und mehrmaligem Auskochen des Katalysators mit Äther werden die vereinigten Filtrate eingengt. Das Phenacetyl-phenyl-carbinol (II) krystallisiert in weissen Nadeln vom Smp. 114° aus. Der Mischschmelzpunkt mit dem nach *Kohler* und *Kimball*¹⁾ dargestellten Phenyl-phenacetyl-carbinol liegt bei 112–113°. Die im Vakuum über Calciumchlorid getrockneten Krystalle wiegen nach einmaligem Umkrystallisieren 3 g (65% der Theorie). Nach dem Einengen der Mutterlauge bleibt ein Öl zurück, das nicht weiter untersucht wurde.

Auch die Hydrierung der Ketoform (Ia) liefert die gleichen Resultate, ist jedoch schon nach einer Stunde beendet. Das aus Phenyl-phenacetyl-carbinol (II), Kaliumacetat und Semicarbazid-hydrochlorid in wässrig-alkoholischer Lösung dargestellte Semicarbazon zeigt den Smp. 190–191° (Lit.²⁾ 191–192°).

1,3-Diphenyl-propan-1,2-diol (III) aus Phenyl-phenacetyl-carbinol (II).

2 g Phenyl-phenacetyl-carbinol (II) aus vorigem Versuch werden in 100 cm³ Alkohol gelöst, ca. 0,5 g *Raney*-Nickel zugegeben und bei Zimmertemperatur und geringem Überdruck hydriert. Nach 4 Stunden hat die Substanz 220 cm³ (ber. 216 cm³) Wasserstoff aufgenommen, worauf die Hydrierung zum Stillstand kommt. Nach Abfiltrieren und Auskochen des Katalysators mit Alkohol werden die vereinigten alkoholischen Filtrate eingengt und abgekühlt. 1,3-Diphenyl-propan-1,2-diol (III) krystallisiert in farblosen Nadeln vom Smp. 65–66° (Lit.³⁾ 64–65°). Die Ausbeute beträgt ca. 85% der Theorie.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

1) *E. P. Kohler* und *R. H. Kimball*, loc. cit.

2) *H. Burton* und *C. W. Shoppee*, Soc. 1937, 546.

3) *J. Lévy* und *Dvoleitzka-Gombinska*, loc. cit.