

Über die katalytische Kernhydrierung aromatischer und fettaromatischer Aldehyde in Form ihrer Acetale. I.

(Hexahydrophenylacetaldehyd-Dimethylacetal)

Von
Fritz Sigmund

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien¹

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1928)

Die katalytische Reduktion und Kernhydrierung aromatischer und fettaromatischer Aldehyde wurde zuerst von A. Skita unter Anwendung von kolloidalen Platin- und Palladiumlösungen als Katalysator studiert². Als Ergebnis seiner Untersuchungen ist bekannt, daß Benzaldehyd zu Toluol und Hexahydrotoluol reduziert wird, während Phenylacetaldehyd und Hydrozimaldehyd, deren Carbonylgruppe nicht mehr unmittelbar dem Phenylrest benachbart ist, zunächst nur zu den Alkoholen reduziert werden und Kohlenwasserstoffe aus ihnen nur in sehr geringem Maße entstehen. Wird die Wasserstoffzufuhr unter den für die Kernhydrierung günstigen Bedingungen fortgesetzt, dann werden die entsprechenden hydroaromatischen Alkohole erhalten. Der Schutz der Carbonylgruppe vor der weitgehenden Reduktion zum Kohlenwasserstoff kann bei Phenylacetaldehyd erfolgreich durch die Acetylierung der Carbonylgruppe erreicht werden; so erhielt Skita aus dem Acetat der Enolverbindung des Phenylacetaldehyds (dem Phenylvinylacetat) durch Kernhydrierung das Acetat des Hexahydrophenyläthylalkohols und daneben nur 10% Kohlenwasserstoffe. Desgleichen stellten A. Wohl und E. Berthold³ bei Anwendung von Platinmohr als Katalysator aus den Acetaten der Enolverbindung des Phenylacetaldehyds und Hydratraldehyds durch Anlagerung von 2 Atomen Wasserstoff die Acetate der im Kern nicht hydrierten Alkohole dar. Bei Benzaldehyd indessen ist auch die Acetylierung kein wirksamer Schutz gegen die Reduktion der Carbonylgruppe bis zum Kohlenwasserstoff, diese konnte von Skita erst durch die Kondensation mit Anilin vermieden werden.

Eine ähnliche Beobachtung über den Einfluß des Benzol-

¹ Herrn Prof. Dr. A. Franke, dem Vorstand des Analytischen Universitäts-Laboratoriums, fühle ich mich für sein förderndes Interesse an dieser Untersuchung zu großem Dank verpflichtet; ebenso Herrn Prof. Dr. R. Kuhn (Zürich) für die mir gütigst erteilten wertvollen Ratschläge zur Ausführung der Reduktionsmethode nach R. Willstätter.

² Ber. 48, 1685—1698; Ber. 48, 1486 ff.

³ Ber. 43, 2175.

kernes auf das Verhalten der Carbonylgruppe machten auch T. Karijone und Y. Kimura⁴ bei den zum Vergleiche durchgeführten Reduktionen von Acetalen des Benzaldehyds, Anisaldehyds und *p*-Tolylaldehyds gegenüber den Acetalen des Zimtaldehyds, Isovaleraldehyds und anderer Aldehyde. Dem Referat über ihre Untersuchungen ist bloß zu entnehmen, daß die CHO-Gruppe der erstgenannten Aldehyde zur Methylgruppe reduziert werden kann, die der anderen nicht.

Alle diese Untersuchungen zeigen übereinstimmend, daß die Carbonylgruppe unter den Bedingungen der katalytischen Hydrierung zunächst einer mehr oder weniger weitgehenden Reduktion zu Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen unterworfen ist und erst nach deren Beendigung bei Einhaltung günstiger Bedingungen die Hydrierung des Benzolkernes eintritt, wobei als Endprodukte bestenfalls die kernhydrierten Alkohole oder deren Derivate entstehen. Die hydrozyklischen Aldehyde selbst, also den Hexahydrophenylacetaldehyd und den Hexahydrophenylpropionaldehyd, konnte daher Skita erst aus den entsprechenden hydrozyklischen Alkoholen durch Oxydation mit Chromsäure in verhältnismäßig geringen Mengen darstellen.

Aus mehreren Gründen war es für mich von Interesse, die Kernhydrierung fettaromatischer Aldehyde so zu leiten, daß die Carbonylgruppe in Form einer reduktionsbeständigen Verbindung auch vor einer teilweisen Reduktion bis zum Alkohol geschützt sein sollte, so daß der freie hydrozyklische Aldehyd aus seinem Derivat unmittelbar zu gewinnen wäre. Für die von mir gewählte Acetalisierung als Schutz der Aldehydgruppe sprach einerseits die Überlegung, daß Acetale infolge ihrer ätherartigen Struktur eine erhebliche Beständigkeit gegenüber den äußerst wirksamen Hydrierungsbedingungen bei der Absättigung des Benzolkernes erwarten ließen, weiterhin die einfache Darstellung der Acetale und ihre leichte Rückverwandlung in die Aldehyde. Überdies haben sich schon Wohl und Mylo⁵ bei der Darstellung des Maleindialdehyds durch Wasserstoffanlagerung an den Acetyldialdehyd mit Erfolg seines Acetals bedient.

Bei der Wahl der anzuwendenden Reduktionsmethode schied das Verfahren nach Sabatier und Sendereus aus, weil ich im Laufe einer früheren Untersuchung feststellen konnte, daß bei dieser Arbeitsweise keine Kernhydrierung, sondern Spaltung der Acetale in Alkohol und gesättigten Äther eintritt⁶. Mit Rücksicht auf die einfache Anordnung und die auch gelegentlich anderer Hydrierungsversuche beobachtete vorzügliche Wirkungsweise des Reduktionsverfahrens von Willstätter entschied ich mich wieder für dieses und

⁴ C. 1927, 1, 1825.

⁵ Ber. 41, 3617; 45, 340.

⁶ M. 1927, 48, 267.

machte im Hinblick auf das abweichende Verhalten des Benzaldehyds zunächst Phenylacetaldehyd in Form seiner Acetale zum Gegenstand der Untersuchung.

Aus einer Reihe von Vorversuchen, die ich gemeinsam mit Herrn cand. phil. Fritz Haas ausführte, ergaben sich zunächst einige für die Durchführung der Hydrierung maßgebende Beobachtungen. So erwies sich in vergleichenden Versuchen der Perhydrierung von Benzol ein nach dem von Willstätter modifizierten Löwschen Verfahren⁷ gewonnener Platin-katalysator wirksamer als ein Platinpräparat, wie es nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz⁸ erhalten wird. Einen Platinmohr von vorzüglicher Wirksamkeit und guter Haltbarkeit konnte ich indessen durch eine im experimentellen Teile näher beschriebene Kombination dieser beiden Verfahren gewinnen.

Die bekannte Tatsache, daß Acetale durch Säuren verhältnismäßig leicht gespalten werden, legte den Wunsch nahe, die beabsichtigten Hydrierungen unter Vermeidung von Eisessig in einem neutralen Lösungsmittel auszuführen. Hydrierungsversuche von Benzol in besonders gereinigtem Äthylalkohol, Äther, Petroläther und Essigester zeigten jedoch, daß alle diese Lösungsmittel gerade für die Kernhydrierung ungeeignet sind, hingegen Eisessig, wie dies schon von Willstätter und Skita betont wird, hierfür besonders günstig ist. Um eine Spaltung der Acetale, die durch Wasserstoffionen gefördert wird, möglichst zu vermeiden, wurde deshalb der für die Hydrierungen benötigte Eisessig durch wiederholtes Ausfrieren vom Wasser weitgehend befreit und vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt.

Weiters konnte festgestellt werden, daß es mit einem, wenn auch frischdestillierten Acetal ohne weiteres nicht gelingt, die Hydrierung zu Ende zu führen, auch nicht, wenn reichliche Mengen Katalysator zugesetzt wurden. Mit einem Acetal hingegen, das nach den Angaben Wohls und Mylos⁹ durch mehrstündiges Kochen im Vakuum über geglühter Pottasche von den letzten Spuren Aldehyds befreit war, gelang es leicht, eine Wasserstoffabsorption mit annähernd gleichmäßiger Geschwindigkeit von 100—150 cm^3 in 15 Minuten zu erzielen, u. zw. bei Anwendung von 28—35% Platin vom Gewicht des angewandten Acetals. Wenn auch nach den Erfahrungen Skitas Aldehyde nicht als Katalysatorgift betrachtet werden können, so scheinen sie immerhin die Wirksamkeit des Platinmohrs ungünstig zu beeinflussen, etwa indem sie einen Teil des dem Platinpräparate aufgeladenen Sauerstoffes verbrauchen, wo-

⁷ Ber. 23, 289; Ber. 45, 1472.

⁸ Ber. 54, 122.

⁹ l. c.

durch gemäß den grundlegenden Untersuchungen Willstätters¹⁰ der Verlauf der Hydrierung gestört werden kann.

Bei den Vorversuchen mit aldehydfreiem Phenylacetaldehyd-diäthylacetal konnte ich schließlich beobachten, daß die Wasserstoffabsorption mit unwesentlich verminderter Geschwindigkeit über das für die Hydrierung des Phenylrestes berechnete Volumen hinausging, so daß neben der Kernhydrierung noch andere Reaktionen mit einem Verbrauch an Wasserstoff zu vermuten waren. Die Wasserstoffzufuhr wurde jedoch zunächst nach Aufnahme von 10% Überschuß vom berechneten Volumen unterbrochen. Die vom Lösungsmittel befreiten Hydrierungsprodukte stellten ein durch Destillation schwer trennbares Gemisch wohlriechender öliger Substanzen dar, deren Zusammensetzung aus einer analytischen Orientierung annähernd hervorging. In der Hauptfraktion schien ein Gemisch von hydriertem und nicht hydriertem Acetal vorzuliegen, in einem Vorlauf geringe Mengen kernhydrierten Phenyläthyl-äthyläthers, der sein Entstehen einer Abspaltung von Äthylalkohol aus dem Acetal unter der Einwirkung des Eisessigs zu verdanken scheint, wodurch sich auch der Mehrverbrauch an Wasserstoff erklärt. Kohlenwasserstoffe wurden nicht aufgefunden.

Unter Berücksichtigung aller dieser Beobachtungen wurden nun insgesamt 35.6 g Phenylacetaldehyddimethylacetal in fünf Portionen so hydriert, daß die Wasserstoffzufuhr erst bei völligem Stillstand der Absorption unterbrochen wurde, welcher stets nach Aufnahme eines Überschusses von zirka 15% des unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand für die Kernhydrierung berechneten Volumens eintrat. Um eine unnötig lange Einwirkung des Eisessigs auf das Acetal zu vermeiden, wurde jede Hydrierung an einem Tag zu Ende geführt und aufgearbeitet. Als Hydrierungsprodukt wurden 30 g des Hexahydrophenylacetaldehyd-dimethylacetals vom K. P. 204.5° bis 206° (korr.) isoliert (d. s. 81% der Theorie). Ein geringer Vorlauf von 1.5 g scheint dem Methoxygehalt nach ein Gemisch dieses Acetals mit dem Methyläther des Hexahydrophenyläthylalkohols zu sein, der rein nicht isoliert werden konnte. Der Hexahydrophenylacetaldehyd (K. P. 179—181°) ist aus seinem Acetal mit einer Ausbeute von 80% der Theorie leicht zu gewinnen. Er wurde durch die Elementaranalyse und sein Semicarbazon vom F. P. 162° identifiziert¹¹.

Als vorläufiges Ergebnis dieser Hydrierungsversuche kann somit angesehen werden, daß die Acetalisierung einen vorzüglichen Schutz der Aldehydgruppe auch unter den wirksamen Bedingungen der Kernhydrierung und bei großer Platinkonzentration darstellt, da Alkohole oder Kohlenwasserstoffe in

¹⁰ Ber. 51, 767; Ber. 54, 115 ff.

¹¹ Über den Schmelzpunkt des Semicarbazons siehe experimenteller Teil.

den Hydrierungsprodukten nicht aufgefunden werden konnten. Der Einfluß des Eisessigs erwies sich unwesentlich.

Über Hydrierungsversuche mit anderen Acetalen und mit Anwendung des Platindioxyd-Katalysators nach Adams und Shriner¹² wird später berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Herstellung des Platinkatalysators.

Die Darstellung von Platinmohr wurde sowohl nach der von Willstätter modifizierten Löw'schen Methode¹³ als auch nach dem Verfahren von Willstätter und Waldschmidt-Leitz¹⁴ ausgeführt. Die beiden Verfahren unterscheiden sich im wesentlichen dadurch, daß die Reduktion der salzsauren Platinchlorwasserstoffsäure mit Formaldehyd nach der zweiten Vorschrift statt durch Natronlauge durch einen Überschuß von Kalilauge eingeleitet wird, wobei durch die vorübergehende Bildung des unlöslichen Kaliumplatinchlorids die Geschwindigkeit der Reduktion und die damit verbundene Wärmeentwicklung gemäßigt wird. Überdies aber wenden Willstätter und Waldschmidt-Leitz gegenüber der ersten Methode einen wesentlich größeren Überschuß an Alkali an; im ersten Verfahren werden nämlich 50 g Platinchlorwasserstoffsäure (entsprechend etwa 19 g Platin) in 50 cm³ Wasser gelöst, mit 70 cm³ Formaldehydlösung (40–45%) durch Zugabe von 100 g 50%iger NaOH reduziert, während nach der zweiten Vorschrift für die praktisch gleiche Menge Platin (20 g) und eine nur wenig größere Menge Formaldehyd 420 g 50%ige Kalilauge zugesetzt wird.

Die Anwendung von Kalilauge erwies sich zur Vermeidung von sprunghaften Temperatursteigerungen bei der Reduktion, die sonst auch bei sorgfältigster Kühlung schwer zu verhindern sind, sehr vorteilhaft. Die nach den beiden Verfahren gewonnenen Platinpräparate zeigten jedoch schon äußerlich insofern einen Unterschied, als der Löw'sche Katalysator nach dem Auswaschen der Elektrolyte eine kolloidale Lösung bildete, welche Erscheinung bei dem Platinmohr nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz von mir niemals beobachtet werden konnte. Das Platin setzt sich in diesem Falle bei schwachem Erwärmen nach Beendigung der Reduktion schnell und in groben Flocken ab und das Waschwasser fließt stets klar und farblos ab, es enthält auch kein kolloidales Platin, wenn es bereits chlor- und alkalifrei ist. Zum Vergleiche der Wirksamkeit der beiden Präparate stellte ich deshalb folgende Hydrierungsversuche mit Benzol (Kahlbaum, p. a. thiophenfrei) an:

1. 3.7 g Benzol, in Eisessig gelöst, wurden mit 0.35 g Platin nach Löw-Willstätter in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. In 2¼ Stunden waren 1500 cm³ H absorbiert, bei weiterer fast gleichmäßiger Absorption von 160 cm³ in 15 Minuten war die Hydrierung nach 7 Stunden beendet; die Aufnahme der letzten 100 cm³ erforderte 1 Stunde.

2. 3.7 g Benzol, in Eisessig gelöst, nahmen hingegen mit 0.39 g Platinmohr nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz in ¾ Stunden zunächst nur 145 cm³ Wasserstoff auf. Nach kurzem Regenerieren des Platins mit Luft wurden in der nächsten Stunde wohl 322 cm³ Wasserstoff absorbiert, doch nahm die Hydrierungsgeschwindigkeit in der Folge wieder stark ab, sie war nach der dritten Stunde so gering, daß der Versuch trotz wiederholten Regenerierens nicht zu Ende geführt werden konnte.

¹² Journal Am. Soc. 45, 2171 (1923).

¹³ Ber. 23, 239; Ber. 45, 1472.

¹⁴ Ber. 54, 122.

Da vermutlich der große Überschuß an Alkali die Modifikation und damit die Wirksamkeit des nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz bereiteten Platins ungünstig beeinflußt, versuchte ich die Herstellung von Platinmohr mit der von Löw vorgeschriebenen Konzentration an Alkali, im übrigen aber nach den Angaben von Willstätter und Waldschmidt-Leitz:

45 cm^3 einer schwach salzsauren Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure, bereitet aus 14.75 g Platin, wurden mit 60 cm^3 einer 38%igen Formollösung vermischt und hierauf unter lebhaftem Rühren mit einer Turbine und Kühlung mit einer Kältemischung 112 g 50%ige KOH-Lösung so zutropfen gelassen, daß die Temperatur des Gemisches nie 5° erreichte. Nach Beendigung der Reaktion wurde am Wasserbade unter ständigem Rühren noch etwa 20 Minuten auf 60° erwärmt, worauf der Platinmohr sich rasch abschied. Die schwach gelb gefärbte Lösung wurde nun durch ein auf einem Platinkonus ruhendes Blaubandfilter unter gelindem Saugen dekantiert und der Niederschlag sorgfältig mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen und der Chlorreaktion gewaschen. Schon kurz vorher fließt das Waschwasser als braune und schließlich schwarze Platinlösung durch das Filter. Der Platinmohr wird noch feucht in einen zuerst mit Chlorealcium und dann mit Phosphor-pentoxyd beschickten Vakuumexsiccator gebracht und im Vakuum vollständig getrocknet. Vor dem Öffnen des Exsiccators wird CO_2 einströmen gelassen und schließlich das Platinpräparat in einer Flasche ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen aufbewahrt.

Aus dem Filtrat kann das Platin durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad nach Zugabe von etwas Chlorealciumlösung vollständig abgeschieden und nach dem Waschen und Trocknen gleichfalls als Katalysator benutzt werden.

Ein so gewonnenes Platinpräparat war dem nach Löw dargestellten an Wirksamkeit — gemessen an der Hydrierungsgeschwindigkeit unter gleichen Bedingungen — noch überlegen.

Übereinstimmend mit Willstätter konnte ich feststellen, daß auch ein bereits verwendetes Platin nach dem Waschen mit Alkohol und Wasser und Trocknen noch gute Wirksamkeit als Katalysator besitzt.

0.48 g eines solchen Katalysators übertrugen auf 1.7 g Benzol in Eisessiglösung in den ersten $\frac{3}{4}$ Stunden 650 cm^3 Wasserstoff, in den weiteren Stunden je 600 cm^3 .

Bei diesen und allen folgenden Hydrierungsversuchen wurde der gewogene Katalysator in den luftgefüllten Schüttelkolben eingebracht, die Essiglösung der zu hydrierenden Substanz nachgegossen und der Tubus hierauf mit der aufgeschliffenen Kappe verschlossen. Sodann wurde der Kolben evakuiert und der durch konzentrierte KOH , $KMnO_4$ -Lösung und konzentrierte Schwefelsäure gereinigte Wasserstoff einströmen gelassen. Nach einer Wiederholung dieses Vorganges wurde schließlich der Kolben geschüttelt und mit der Ablesung des Wasserstoffverbrauches begonnen. Zum Regenerieren des Katalysators wurde in gleicher Weise in den zuerst zweimal evakuierten Kolben Luft einströmen gelassen.

Hydrierungsversuche mit Benzol in neutralen Lösungsmitteln.

Auf Grund der im theoretischen Teile ausgesprochenen Überlegungen wurden Versuche angestellt, die Kernhydrierung zur Vermeidung von Eisessig in einem neutralen Lösungsmittel, wie Äthylalkohol, Äther, Petroläther oder Essigsäureäthylester, auszuführen.

Äthylalkohol (über CaO und dann über BaO gekocht und destilliert).

1.1 g Benzol, 10 cm³ absoluten Alkohol und 0.48 g Platinmohr. Nach Aufnahme von 20 cm³ Wasserstoff kam die Absorption zum Stillstand. Regenerieren war erfolglos.

Äthyläther (Merk pro narcosi) über Natrium destilliert.

2 g Benzol, 10 cm³ Äther und 0.5 g Platin.

Die Wasserstoffaufnahme betrug in der ersten Stunde 190 cm³, in der dritten Stunde 45 cm³; auch durch wiederholtes Regenerieren war die Hydrierung nicht zu Ende zu führen. Auch ein Äther, der vorerst mit wässriger Permanganatlösung geschüttelt und nach dem Trocknen über Natrium destilliert worden war, eignete sich nicht besser als Lösungsmittel für diesen Zweck.

1.3 g Benzol, 10 cm³ so gereinigter Äther, 0.6 g Platin.

In der ersten Stunde wurden 180 cm³ Wasserstoff absorbiert, dann sank die Aufnahme bald auf 60 cm³ in der Stunde. Die Hydrierung konnte auch durch wiederholtes Regenerieren nicht beschleunigt und zu Ende geführt werden.

Petroläther (Merk) mit alkalischer Permanganatlösung geschüttelt, über Natrium getrocknet und destilliert.

1.2 g Benzol, 10 cm³ Petroläther, 0.43 g Platin.

Nach Absorption von 30 cm³ Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand.

Bei einem Versuch mit Essigsäureäthylester als Lösungsmittel fand überhaupt keine merkliche Wasserstoffaufnahme statt.

Der somit für die Kernhydrierung unvermeidlich gewordene Eisessig wurde, um ihn möglichst von Feuchtigkeit zu befreien, durch wiederholtes Ausfrieren und Absaugen des nicht kristallisierten Anteiles gereinigt und die Kristalle schließlich, vor Feuchtigkeit geschützt, aufbewahrt.

Vorversuche mit Phenylacetaldehyd-diäthylacetal.

Das zu den folgenden Hydrierungen verwendete Phenylacetaldehyd-diäthylacetal wurde nach den Angaben von E. Fischer und Giebe dargestellt¹⁵. Aus 47 g Phenylacetaldehyd wurden 41 g Phenylacetaldehyd-diäthylacetal vom Siedepunkt 230.5–232° (Quecksilber im Dampf) erhalten. Ausbeute: 54% der Theorie.

Im ersten Versuch wurden 2 g des frischdestillierten Acetals in Eisessig gelöst, mit 0.45 g Platin hydriert. Die Wasserstoffabsorption betrug in der Stunde 100–120 cm³, nach Aufnahme von 540 cm³ statt der berechneten 740 cm³ kam jedoch die Hydrierung zum Stillstand, sie konnte auch durch wiederholtes Regenerieren des Platins nicht zu Ende geführt werden.

Da die abnehmende Wirksamkeit des Katalysators auf geringe Mengen Phenylacetaldehyds zurückzuführen sein konnte,

¹⁵ Ber. 30, 3053; 31, 545.

die auch durch sorgfältigste Destillation vom Acetal nicht abzutrennen sind, wurde das für die weiteren Versuche verwendete Acetal unmittelbar vor der Hydrierung 2 Stunden lang über wasserfreier Pottasche im Vakuum gekocht und abdestilliert. Dieses Verfahren der Abtrennung der letzten Spuren Aldehyds wurde von Wohl und Mylo¹⁶ mit Erfolg bei der Reinigung des Maleindialdehyd-diäthylacetals angewandt; es führte auch hier zum Ziele, da das so vorbehandelte Acetal auch in der Wärme mit ammoniakalischer Silbernitratlösung keine Reaktion mehr gab.

Von dem so gereinigten Acetale vom K. P. 232° wurden nun insgesamt 16.2 g in 4 Portionen in Eisessiglösung hydriert. Die Katalysatormenge betrug jedesmal etwa 30% vom Gewichte des angewandten Acetals, die Wasserstoffaufnahme durchschnittlich 60—100 cm³ in der Viertelstunde. Auffallend war, daß die Wasserstoffabsorption über das für die Kernhydrierung des Acetals berechnete Volumen hinausging; die Hydrierungsversuche wurden nach Aufnahme von etwa 10% Überschuß über das berechnete Volumen unterbrochen.

Beispiel: 3.6 g Acetal wurden in 20 cm³ Eisessig gelöst und mit 1.04 g Platin hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug in der ersten Stunde 245 cm³, am Ende der Hydrierung 85 cm³ in der Stunde. Statt der für die Kernhydrierung des Acetals berechneten 1332 cm³ waren in 6½ Stunden 1500 cm³ Wasserstoff absorbiert.

Jeder einzelne Versuch wurde wie folgt aufgearbeitet:

Die Eisessiglösung des Hydrierungsproduktes wurde vom Platin durch ein Filter abgossen, mit 10%iger NaOH unter Kühlung neutralisiert und das ausgeschiedene Öl nach vollständigem Erkalten mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde über Pottasche getrocknet. Die nach dem Abdampfen des Äthers verbliebenen Produkte wurden vereinigt destilliert. Nach wiederholtem Fraktionieren konnten drei Anteile abgeschieden werden:

- I. 195°—202° geringer Vorlauf
- II. 202°—210°
- III. 222°—230° Hauptmenge.

Alle drei Fraktionen sind wasserklare, farblose, wohlriechende Flüssigkeiten. der Vorlauf zeigt den intensivsten Geruch.

Äthoxylbestimmung nach Zeisel.

I. Fraktion (195°—202°):

0.3438 g Substanz gaben 0.4903 g AgJ entsprechend 27.36% OC₂H₅.

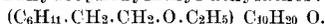
II. Fraktion (202°—210°):

0.2438 g Substanz gaben 0.4223 g AgJ entsprechend 33.23% OC₂H₅.

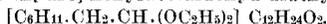
III. Fraktion (222°—230°):

0.2322 g Substanz gaben 0.5136 g AgJ entsprechend 42.43% OC₂H₅.

Berechnet für Hexahydrophenyläthyl-äthyläther: 28.84% OC₂H₅



Berechnet für Hexahydrophenylacetaldehyd-diäthylacetal: 45.0% OC₂H₅



Analyse der Fraktion 222°—230°:

0.1409 g Substanz	gaben	0.3795 g CO ₂	entsprechend	73.46% C
0.1409 g	„	„	0.1368 g H ₂ O	„ 10.86% H
0.2695 g	„	„	0.7286 g CO ₂	„ 73.73% C
0.2695 g	„	„	0.2653 g H ₂ O	„ 11.02% H.

¹⁶ Ber. 45, 1, 340.

Berechnet für Hexahydrophenylacetaldehyd-diäthylacetal: $C_{22}H_{24}O_2$: 71·93% C, 12·08% H.

Berechnet für Phenylacetaldehyd-diäthylacetal: $C_{22}H_{24}O_2$: 74·17% C, 9·34% H.

Die Fraktion 195°–202° scheint ihrem Äthoxylgehalte nach im wesentlichen Hexahydrophenyläthyl-äthyläther zu sein, dessen Entstehen in geringer Menge auf die Abspaltung von Alkohol aus dem Acetal unter dem Einfluß des Eisessigs zurückzuführen sein mag. Durch eine solche Annahme würde sich auch der Mehrverbrauch an Wasserstoff bei der Hydrierung erklären lassen.

Die Fraktion 202°–210° dürfte ein untrennbares Gemisch dieses Äthers mit dem höhersiedenden Acetal darstellen.

Für die höchste Fraktion ergibt sich aus der Elementaranalyse, daß ein Gemisch des kernhydrierten und nicht hydrierten Phenylacetaldehyd-diäthylacetals vorliegt. Auf Grund der Äthoxylbestimmung muß angenommen werden, daß dieser Fraktion noch geringe Mengen des Äthers beigemischt sind.

Gegen das Vorliegen eines Alkohols in wesentlicher Menge spricht der Äthoxylgehalt jeder einzelnen Fraktion. Ebenso konnte weder Äthylbenzol vom Siedepunkt 135° noch Hexahydroäthylbenzol vom Siedepunkt 132°–133° aufgefunden werden.

Kernhydrierung des Phenylacetaldehyd-dimethylacetals.

Das Phenylacetaldehyd-dimethylacetal wurde nach der Methode von E. Fischer¹⁷ durch die Einwirkung von 1%iger, absolut methylalkoholischer Salzsäure auf Phenylacetaldehyd dargestellt. Aus 67 g Aldehyd wurden 78 g Acetal vom Siedepunkt 218–221° (korr.) erhalten (Ausbeute 84% der Theorie). Vor jeder einzelnen Hydrierung wurde das Acetal zur Entfernung der letzten Spuren Aldehyds noch 2–3 Stunden im Vakuum über geglühter Pottasche gekocht und hierauf im Vakuum abdestilliert. K. P. (10 mm) 95·5–96° (korr.).

Es wurden insgesamt 35·6 g Phenylacetaldehyd-dimethylacetal in 5 Portionen, jede in 20–25 cm³ Eisessig gelöst, hydriert; der Eisessig war, wie früher beschrieben, durch wiederholtes Ausfrieren gereinigt. Die Katalysatormenge betrug 28–35% vom Gewichte des angewandten Acetals. Es erwies sich vorteilhaft, die Hydrierung mit etwa 1 g Platin zu beginnen und weitere Mengen von etwa 0·5 g erst zuzugeben, wenn eine Verzögerung der Wasserstoffaufnahme eintrat; zuvor wurde stets der schon benutzte Katalysator etwa 5 Minuten regeneriert. Die durchschnittliche Wasserstoffabsorption in 15 Minuten betrug 100–150 cm³, jede Hydrierung wurde bis zum vollständigen Stillstand der Wasserstoffabsorption weitergeführt, welcher stets nach der Aufnahme eines Überschusses von etwa 15% über das für die Kernhydrierung berechnete Volumen eintrat.

Beispiele:

I. 7·55 g Acetal, 25 cm³ Eisessig, 0·95 g Platinmohr.

Die Wasserstoffaufnahme betrug anfangs in 15 Minuten durchschnittlich 120 cm³, nach 3 Stunden 70 cm³, worauf regeneriert und 0·67 g Platin zugesetzt wurde. In den weiteren 5 Stunden betrug die Absorption wieder zirka 130 cm³ in 15 Minuten, dann trat ein Abfall auf etwa 80 cm³ ein. Nach Zugabe von 0·5 g Platin vorüber-

¹⁷ E. Fischer und Hoffa, Ber. 31, 1990.

gehende Absorption von 100 cm^3 , darauf ständige Abnahme bis zum Stillstand. Dauer: 11 Stunden. Gesamtaufnahme: 3900 cm^3 .

Berechnet: ($t = 19$, $b = 751$ mm, $p_v = 16.3$) 3360 cm^3 .

II. 6.1 g Acetal, 20 cm^3 Eisessig, 2.1 g Platinmohr (insgesamt).

Dauer: 10 Stunden. Gesamtabsorption: 3010 cm^3 .

Berechnet: ($t = 15$, $b = 743$, $p_v = 12.7$) 2720 cm^3 .

Die Eisessiglösung der Hydrierungsprodukte wurde unter Kühlung mit 2 n. NaOH in geringem Überschuß versetzt, das ausgeschiedene Öl abgetrennt, die alkalische Lösung ausgeäthert und hierauf der Ätherauszug mit dem Öl vereinigt über Pottasche getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers aus den vereinigten Lösungen aller fünf Hydrierungen hinterblieb ein Öl von intensivem, angenehmem Geruch, das bei 190° zu sieden begann. Nach wiederholter Destillation wurden nachstehende Fraktionen erhalten:

I. 190—198° (Hauptmenge: 194—197°) 1.5 g.

II. 198—204° wenige Tropfen.

III. 204—207° (Hauptmenge: 204.5—206°) 30 g.

Die Hauptfraktion ist eine wasserklare, mäßig leicht bewegliche Flüssigkeit von intensivem, süßem Geruch.

A n a l y s e :

0.2122 g Substanz gaben 0.5400 g CO_2 entsprechend 69.40% C.

0.2122 g „ „ 0.2191 g H_2O „ „ 11.56% H.

Berechnet für $C_6H_{11}.CH_2.CH(OCH_3)_2$ $C_{10}H_{20}O_2$: 69.70% C, 11.71% H.

M e t h o x y l b e s t i m m u n g n a c h Z e i s e l :

0.1646 g Substanz gaben 0.4378 g AgJ entsprechend 35.14% OCH_3 .

0.1720 g „ „ 0.4603 g AgJ „ „ 35.36% OCH_3 .

Berechnet für $C_6H_{11}.CH_2.CH(OCH_3)_2$: 36.01% OCH_3 .

K r y o s k o p i s c h e M o l e k u l a r g e w i c h t s b e s t i m m u n g i n B e n z o l¹⁸.
0.1291 g Substanz in 21.67 g Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunktniedrigung von 0.180°.

0.6552 g Substanz in 21.67 g Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunktniedrigung von 0.880°.

Gefunden: $M = 168.8$, $M = 175.2$.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_2$: $M = 172.16$.

Als Endprodukt der katalytischen Hydrierung des Phenylacetaldehyd-dimethylacetals ist somit das bisher unbekannte Hexahydrophenylacetaldehyd-dimethylacetal vom K. P. 204.5 bis 206° (korr.) mit einer Ausbeute von 81% der berechneten Menge erhalten worden.

¹⁸ Bei wiederholten Versuchen, das Molekulargewicht dieses Acetals nach der Methode von Bleier und Kohn zu bestimmen, konnte ich auch nach der Beendigung des Verdampfens noch eine fortdauernde langsame Druckzunahme beobachten, was auf eine langsame Zersetzung schließen läßt. Diese Erscheinung, die ich in geringem Maße auch bei anderen Acetalen feststellen konnte, war hier besonders deutlich und auffallend, weil das Acetal bei gewöhnlichem Druck unzersetzt siedet. Die Methode der Dampfdichtebestimmung nach Bleier-Kohn,

Methoxylbestimmung der Fraktion 190°—198°:

0.1650 g Substanz gaben 0.3363 g AgJ entsprechend 26.93% OCH₃.

Berechnet für C₆H₁₁.CH₂.C.H₂.O.C.H₃: 21.81% OCH₃.

In dieser Fraktion scheint mit Rücksicht auf den Wasserstoffverbrauch ein Gemisch des Hexahydrophenyläthyl-methyläthers mit dem obgenannten Acetal vorzuliegen, dessen Trennung wegen der geringen Substanzmenge und dem geringen Unterschiede der Siedepunkte nicht gelang. Andererseits lassen sowohl der Methoxylgehalt als auch der Wasserstoffmehrerverbrauch bei der Hydrierung die Möglichkeit bestehen, daß es sich um ein Gemisch des Acetals mit geringen Mengen Hexahydrophenyläthylalkohols handelt, dessen Siedepunkt von Skita allerdings bei 206°—209° beobachtet wurde, also wesentlich höher, als der dieser Fraktion.

Hexahydrophenylacetaldehyd. C₆H₁₁.CH₂.CHO.

12.9 g Hexahydrophenylacetaldehyd-dimethylacetal wurden mit 150 cm³ 2 n. Schwefelsäure und 10 cm³ Eisessig unter einem Rückflußkühler im langsamen Kohlensäurestrom 2½ Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die obere Schichte abgehoben, die untere Schichte wiederholt ausgeäthert und hierauf die ätherische Lösung mit der Aldehydschichte vereinigt über Chlorcalcium getrocknet. Nach vollständigem Abdampfen des Äthers wurde die restliche Flüssigkeit von starkem Aldehydgeruch bei gewöhnlichem Druck im Kohlensäurestrom destilliert. Die Hauptmenge (7.6 g) ging von 179—182° (korr.) über, von 185—195° destillierte ein geringer Rest von etwa 1 g. Die Hauptfraktion, eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem, an Hexahydrobenzaldehyd erinnerndem Geruch, war schon nach 12stündigem Stehen etwas dickflüssig geworden; bei einer wiederholten Destillation ging sie zum größten Teil wieder von 179—181.5° über, doch konnte wieder ein wenn auch nur geringer Anteil höheren Siedepunktes beobachtet werden. Dies spricht für eine sehr leichte Polymerisierbarkeit des Aldehyds.

Analyse:

0.1609 g Substanz gaben 0.4475 g CO₂ entsprechend 75.85% C.

0.1609 g „ „ 0.1599 g H₂O „ 11.12% H.

Berechnet für C₆H₁₁.CH₂.CHO (C₈H₁₄O): 76.13% C, 11.19% H.

Semicarbazon.

1 g Semicarbazidchlorhydrat wurde, in wenig Wasser gelöst, mit Na₂CO₃ neutralisiert und dann 0.9 g des Aldehyds zugesetzt und geschüttelt. Der bald reichlich ausfallende Niederschlag wurde nach eintägigem Stehen abfiltriert, mit Wasser und absolutem Alkohol gewaschen und über P₂O₅ im Vakuum getrocknet. Weiße glänzende Kristallschuppen, Ausbeute 1.2 g (92% der Theorie). Der Schmelzpunkt dieses Rohproduktes lag bei 152.5°. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurden jedoch Kristalle vom Schmelzpunkt 162° er-

die sonst vorzügliche Resultate liefert, ist demnach bei Acetalen nicht immer anzupfehlen, da die Werte häufig zu niedrig gefunden werden.

halten, während S k i t a auf die gleiche Weise ein Produkt vom Schmelzpunkt 153° erhielt¹⁹. Der F.P. 162° meines Produktes blieb auch nach nochmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol konstant.

2.104 mg Substanz gaben 0.430 cm^3 N-Gas (24° , 757 mm).

Gefunden: 23.40% N.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}_3$: 22.95% N.

¹⁹ Ber. 48, 2, 1694.