

6. Erik Clemmensen: Über eine allgemeine Methode zur Reduktion der Carbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen zur Methylengruppe.

[II. Mitteilung.]

(Eingegangen am 14. November 1913.)

In einer früheren Mitteilung ¹⁾ habe ich gezeigt, daß aliphatische Aldehyde, sowie aliphatische und aliphatisch-aromatische Ketone sich durch Behandeln mit amalgamiertem Zink und Salzsäure glatt zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduzieren lassen. Gleichzeitig kündigte ich an, daß ich bereits damals die Anwendbarkeit der Methode auf andre Gruppen von Verbindungen, insbesondere auf Oxy-ketone, rein aromatische Ketone, Diketone usw., ausprobiert hätte, und zwar vor allem im Hinblick auf die Leichtigkeit, mit der sich die Reaktion zu vollziehen pflegt, und die mit ihrer Hilfe zu erzielenden vortrefflichen Ausbeuten. Die hierbei gewonnenen Resultate wollte ich in einer späteren Veröffentlichung bekanntgeben. Die betreffenden Versuche sind nunmehr zum Abschluß gelangt und haben den Beweis erbracht, daß sich mein Verfahren als allgemein anwendbar betrachten läßt: sowohl bei Aldehyden als auch bei Ketonen ermöglicht es in gleicher Weise die Umwandlung der CO-Gruppe in die CH₂-Gruppe, ohne daß gleichzeitig irgendwelche Nebenreaktionen in nennenswertem Umfange eintreten. Selbstverständlich findet die Anwendbarkeit der Methode bei solchen Substanzen ihre Grenzen, die von Salzsäure zersetzt werden; in allen andren Fällen aber hat sie niemals versagt, und da sie außerdem in der Anwendung außerordentlich bequem ist und die ausnahmslos mit vortrefflicher Ausbeute gewonnenen Produkte stets sehr rein sind, so dürfte sie berufen erscheinen, größere Bedeutung für präparative Arbeiten zu erlangen und uns zahlreiche Verbindungen zugänglich zu machen, von denen viele bisher noch nicht beschrieben worden waren.

Wie ich bereits in der früheren Mitteilung hervorhob, verwendet man als »Zink« am besten das im Handel zu niedrigem Preise erhältliche voluminöse, granuliertes Metall; um es zu amalgamieren, überläßt man es einige Stunden der Einwirkung einer 5-prozentigen Sublimat-Lösung von gewöhnlicher Temperatur. Alsdann gießt man die Flüssigkeit vom Metall ab und bringt letzteres, ohne es vorher zu waschen oder zu trocknen, in einen Kolben, in welchen man alsbald die zu reduzierende Verbindung und schließlich rohe Salzsäure von genügender Stärke hineingibt. Das Ganze wird schließlich am Rückflußkühler soweit erwärmt, daß eine gleichmäßig starke Wasser-

¹⁾ B. 46, 1837 [1913].

stoff-Entwicklung eintritt, die man durch häufiges Nachfließenlassen von Säure durch den Kühler in regelmäßigem Gange erhält.

I. Reduktion aliphatisch-aromatischer Oxy-ketone zu den entsprechenden Phenolen.

Synthese der höheren mono-, di- und trivalenten Phenole.

Reduktionen dieser Art sind meines Wissens bisher nicht ausgeführt worden, und außerdem deutet auch manches darauf hin, daß sie mit den gewöhnlichen Reduktionsmitteln überhaupt nicht zu ermöglichen wären. So liefern z. B. die Nitroderivate von Acetophenonen bei der Reduktion die entsprechenden Aminverbindungen; Chloraceto-brenzcatechin ergibt beim Behandeln mit Zink und Salzsäure quantitativ Aceto-brenzcatechin ¹⁾, und Nagai ²⁾ konnte Resacetophenon in der Weise gewinnen, daß er den zugehörigen Methyläther — das Päonol — mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure 5 Stunden auf 150° erhitzte. In allen diesen Fällen bleibt also die Carbonylgruppe unverändert.

Bei Anwendung von Salzsäure und amalgamiertem Zink läßt sich die Reduktion der Oxy-ketone zu den entsprechenden Phenolen dagegen mit größter Leichtigkeit erreichen; auch hier bleibt hinsichtlich der Ausbeuten nichts zu wünschen übrig, und die gewonnenen Phenole sind von ungewöhnlicher Reinheit.

Da die als Ausgangsmaterial dienenden Oxy-ketone ohne die geringsten Schwierigkeiten darstellbar sind, außerdem gut krystallisieren und sich dementsprechend leicht reinigen lassen, so ist nunmehr ein Weg eröffnet, auf dem Phenole der verschiedensten Art, von welchen manche bisher überhaupt noch nicht bekannt waren, bequem und gleichzeitig in reinem Zustande darstellbar erscheinen.

Zu ihrer Gewinnung hat man nur nötig, in die Vertreter der einzelnen Klassen von Phenolen mittels der bekannten Methode von Nencki die erforderlichen Acyle einzuführen und die so gewonnenen Ketone dann nach dem neuen Verfahren zu reduzieren. Man kommt hierbei zunächst zu Homologen der ursprünglichen Phenole; aber diese Monoalkylderivate lassen sich dann weiterhin nochmals durch Acylieren in Ketone verwandeln, die ihrerseits bei der Reduktion nunmehr dialkylierte Phenole liefern.

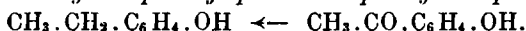
Im Hinblick auf die Leichtigkeit, mit welcher sowohl die Synthese der Ketone als auch deren Reduktion gelingt, braucht nicht noch weiter hervorgehoben zu werden, daß das geschilderte Verfahren eines der bequemsten sein dürfte, wenn es sich um die Einführung

¹⁾ Dzerzgowski, *M.* 25, 157 [1893]. ²⁾ *B.* 24, 2850 [1891].

von Alkylgruppen in den Benzolkern, und zwar sowohl von mono-, als auch von di- und trivalenten Phenolen handelt.

1. Reduktion von Monoxy-ketonen zu einwertigen Phenolen.

Darstellung von p-Äthyl-phenol aus p-Oxy-acetophenon,

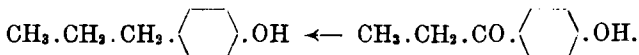


100 g amalgamiertes Zink und 25 g *p*-Oxy-acetophenon vom Schmp. 107° werden in einen Kolben gebracht, 500 ccm verdünnter Salzsäure (1 Vol. roher Salzsäure + 2 Vol. Wasser) hinzugefügt und das Ganze am Rückflußkühler soweit erwärmt, daß sich eine lebhaftere Entwicklung von Wasserstoff bemerkbar macht. Das Keton geht hierbei rasch in Lösung, und innerhalb von wenigen Minuten beginnt dann die Abscheidung von Öltröpfen. Unter häufigem Nachfließenlassen kleiner Mengen unverdünnter Salzsäure wurde das Kochen eine Stunde im Gang erhalten; dann wurde das entstandene Phenol, das als nahezu farblose Schicht auf der Zinkchlorid-Lösung schwamm, mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem Kondensat wurde das Produkt mittels Kochsalz ausgesalzen, die nunmehr völlig farblose Ölschicht abgehoben und getrocknet. Beim Stehen erstarrte sie bald zu einer aus langen Nadeln bestehenden, krystallinischen Masse. Die Ausbeute betrug 22 g, entsprach also nahezu der theoretischen.

Das erhaltene *p*-Äthyl-phenol ging unter 750 mm Druck bei 217—217.5° über, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, und erstarrte zu einer schneeweißen, krystallinischen Masse vom Schmp. 45—46°. Sein durchdringender, sehr charakteristischer Geruch erinnert deutlich an Pferdeställe. Die wäßrige Lösung färbt sich auf Zugabe eines Tropfens verdünnter Eisenchlorid-Lösung tief blau; allmählich wird die Färbung jedoch schwächer, und nach 24 Stunden ist sie überhaupt nicht mehr wahrnehmbar.

p-Äthyl-phenylacetat, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_3$, destilliert unter 750 mm Druck bei 226—227° über und zeigt einen starken Geruch nach Anis.

Darstellung von p-Normalpropyl-phenol aus p-Oxy-propioiphenon,



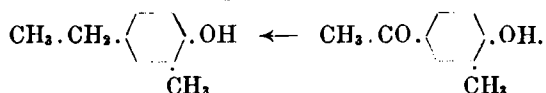
100 g amalgamiertes Zink, 25 g Keton vom Schmp. 148° und 400 ccm Salzsäure (1:2) wurden unter häufigem Zugeben von etwas stärkerer Säure (1:1) 3 Stunden im Sieden erhalten. Das in der oben skizzierten Weise isolierte Phenol zeigte unter 748 mm Druck den konstanten Sdp. 228°. Die Ausbeute entsprach der theoretischen Menge.

Bei kurzem Stehen in einer Kältemischung erstarrte das *p*-Propyl-phenol zu einer schneeweißen, krystallinischen Masse vom

Schmp. 21—22°. Bisher war dieses Phenol noch nicht fest erhalten, sondern stets als Öl beschrieben worden. Es zeigt den gleichen charakteristischen Geruch, wie das *p*-Äthyl-phenol, jedoch in weit weniger ausgesprochenem Maße.

p-Propyl-phenylacetat, $C_3H_7.C_6H_4.O.OC.CH_3$, siedet unter 745 mm Druck bei 245—246° und riecht schwach anisartig.

Darstellung von m-Äthyl-o-kresol aus m-Aceto-o-kresol.



Zu einem Gemisch von 25 g des Ketons (Schmp. 104—105°) und 100 g amalgamiertem Zink wurden 400 ccm Salzsäure (1 : 1) hinzugefügt und das Ganze in der gewohnten Weise erwärmt. Das Keton zerfloß hierbei zu einem roten Öl, und binnen kurzem setzte eine ziemlich heftige Reaktion ein. Das Erhitzen wurde dann noch 3 Stunden unter Hinzufügen von unverdünnter Säure fortgesetzt. Hierbei hellte sich die Farbe des Öles allmählich auf, und am Schluß der Operation erschien es nahezu farblos. Das auf dem gewöhnlichen Wege isolierte Phenol bildete eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₇₄₀ 224.5°. Die Ausbeute betrug 21 g, kam also der theoretischen ziemlich nahe.

0.1726 g Subst.: 0.5014 g CO₂, 0.1380 g H₂O.

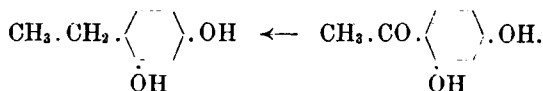
C₉H₁₂O. Ber. C 79.34, H 8.90.

Gef. • 79.23, » 8.96.

Das Phenol, das bisher noch nicht dargestellt worden war, bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes, schweres Öl von schwachem Phenol-Geruch. In Wasser ist es nur wenig löslich, im übrigen zeigt es die bekannten Eigenschaften aller Phenole.

2. Reduktion von Dioxy-ketonen zu zweiwertigen Phenolen.

Darstellung von Äthyl-resorcin aus Resacetophenon.



50 g des bei 142° schmelzenden Ketons wurden mit 200 g amalgamiertem Zink und 600 ccm Salzsäure (1 : 2) erhitzt; die Reaktion setzte hierbei bald so stark ein, daß die Wärmequelle entfernt werden mußte. Als die Einwirkung dann aber wieder gemäßigter verlief, wurde von neuem erwärmt, und das Erhitzen unter häufigem Nachfließenlassen kleiner Quantitäten Säure von der ursprünglichen

Stärke schließlich noch 3 Stunden fortgesetzt. Das Reaktionsprodukt stellte eine klare, gelbliche Flüssigkeit dar, die sich nach dem Erkalten vom Zink abgießen ließ. Nach dem Sättigen mit Kochsalz wurde einmal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein schwach gelblich gefärbtes Liquidum, das jedoch bald zu einer strahlenförmig krystallisierenden Masse erstarrte. Das Produkt wurde aus Chloroform umgelöst und bildete dann dicke, bei 97° schmelzende, farblose Prismen; durch wiederholtes Umkrystallisieren ließ sich dieser Schmelzpunkt nicht weiter in die Höhe treiben. Die erzielte Ausbeute — 44 g — entsprach praktisch der berechneten. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimierte die Substanz in schneeweißen Blättchen, die ebenfalls bei 97° flüssig wurden.

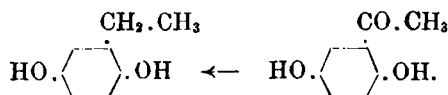
0.1516 g Sbst.: 0.3888 g CO₂, 0.1035 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 69.51, H 7.31.

Gef. » 69.94, » 7.65.

Dieses Äthyl-resorcin war bisher noch nicht beschrieben. In kaltem Wasser ist es sehr leicht löslich; aus der angemessenen konzentrierten Lösung scheidet es sich beim Aussalzen als ein rasch krystallinisch erstarrendes Öl ab. Aus konzentrierteren Lösungen fällt es beim Stehen allmählich in dicken Prismen aus. In Alkohol und Äther ist es ebenfalls leicht, in Petroleum-Benzin dagegen nur wenig und in Petroläther fast gar nicht löslich. Aus großen Quantitäten Benzin krystallisiert es in dünnen Nadeln, die unter dem Mikroskop als Büschel erscheinen, welche von pyramidenförmig zugespitzten Prismen gebildet werden. Mit Phthalsäure-anhydrid gibt das Äthyl-resorcin die Fluorescein-Reaktion. Beim Erhitzen mit Chloroform und wenig Ätznatron tritt eine tief weinrote Färbung auf, die beim Verdünnen mit Wasser leuchtend fluoresciert. Durch einen Tropfen verdünnter Eisenchlorid-Lösung wird die wäßrige Lösung tief blau gefärbt; die Färbung wird jedoch allmählich schwächer und geht schließlich in ein helles Grün über; gibt man dann eine verdünnte Alkalicarbonat-Lösung hinzu, so zeigt sich eine schmutzig gelbliche Färbung.

Darstellung von Äthyl-hydrochinon aus Chinacetophenon,

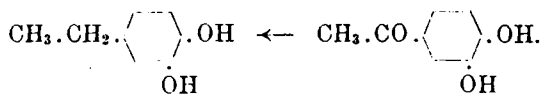


25 g Chinacetophenon (Schmp. 201—202°), 100 g amalgamiertes Zink und 400 ccm verdünnter Salzsäure (1:1) wurden 5 Stunden unter portionsweisem Zufügen weiterer Mengen der gleichen Säure erwärmt. Das Reaktionsprodukt — eine klare, farblose Flüssigkeit,

auf welcher kleine Mengen eines zähen, braunen Öles schwammen — wurde filtriert und dann mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl, das bald zu einer rötlichen Krystallmasse im Gewicht von 18 g erstarrte. Die Substanz ließ sich aus siedendem Chloroform umkrystallisieren, aus welchem sie sich in zu Rosetten gruppierten Krystallen vom Schmp. 112° wieder abschied. Leichter gelingt die Reinigung jedoch durch Sublimieren, das bei sorgfältigem Arbeiten fast keinen Verlust an Substanz bedingt. Das Äthyl-hydrochinon wurde so in langen, schneeweißen Nadeln erhalten, die ebenfalls bei 112° schmolzen. Die Ausbeute an sublimiertem Produkt stellte sich auf 16 g, entsprechend etwa 70 % der theoretischen Menge.

Dieses Äthyl-hydrochinon ist bereits von Bayrac¹⁾ beschrieben worden, der es durch Reduzieren von Äthyl-chinon erhalten hat. Die Identität unserer beiderseitigen Verbindungen wurde nicht nur durch die Übereinstimmung der Schmelzpunkte, sondern auch dadurch erwiesen, daß ich das auf dem neuen Wege gewonnene Präparat umgekehrt zu Äthyl-chinon oxydierte. Diese Oxydation führte ich in der Weise aus, daß ich zu einer eiskalten, mit Schwefelsäure versetzten, gesättigten Lösung des Hydrochinons in Wasser unter Kühlen eine ebenfalls gesättigte Lösung von Natriumbichromat hinzugab und den hierbei entstehenden gelben Niederschlag aus Wasser umkrystallisierte. Ich erhielt hierbei schöne, goldgelbe Nadelchen, die bei 37° flüssig wurden, sehr leicht flüchtig waren und einen durchdringenden Chinon-Geruch erkennen ließen. Beim Liegen an freier Luft waren die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verschwunden.

Darstellung von Äthyl-brenzcatechin aus Aceto-brenzcatechin,



Das Keton wurde nach der Vorschrift von Dzerzgowski²⁾ dargestellt; nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform bildete es kleine, bei 115—116° schmelzende Nadeln.

100 g amalgamiertes Zink, 25 g Aceto-brenzcatechin und 400 ccm verdünnter Salzsäure (1:1) wurden 5 Stunden in gewohnter Weise mit einander erwärmt. Es hatte sich dann eine farblose Lösung gebildet, auf welcher kleine Mengen eines gelben Öles schwammen.

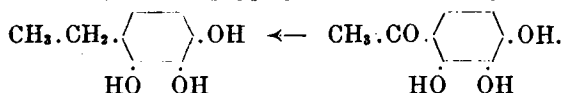
¹⁾ Bl. [3] 11, 1130 [1894].

²⁾ Z. 25, 157 [1893].

Nach dem Erkalten wurde vom Zink abgossen, filtriert, mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Der Äther hinterließ beim Verdampfen das entstandene Phenol in Form eines gelben Öles, das beim mehrtägigen Stehen an einem kühlen Platz zu einer krystallinischen Masse erstarrte, die bei 37—39° wieder schmolz. Die Ausbeute betrug 18 g, was etwa 75 % der Theorie entspricht. Verschiedene Versuche, die Substanz aus einem geeigneten Lösungsmittel umzukrystallisieren, blieben ohne Erfolg, da sie sich immer wieder als Öl abschied. In Wasser, Alkohol und Äther ist das Äthyl-brenzcatechin sehr leicht und in siedendem Chloroform ziemlich leicht löslich. Die wäßrige Lösung gab mit einem Tropfen verdünnter Eisenchlorid-Lösung eine tief grüne Färbung, die aber rasch wieder verschwand; fügte man alsdann Natriumcarbonat hinzu, so trat eine intensive rote Färbung auf.

3. Reduktion von Trioxy-ketonen zu dreiwertigen Phenolen.

Darstellung von Äthyl-pyrogallol aus Gallacetophenon,



50 g Gallacetophenon (Schmp. 168°), 200 g amalgamiertes Zink und 500 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 1) wurden in gewohnter Weise mit einander erwärmt. Das Keton ging hierbei bald in Lösung, wobei sich die Flüssigkeit bräunlich färbte; die Einwirkung wurde allmählich so lebhaft, daß für kurze Zeit mit dem Erhitzen aufgehört werden mußte. Als die Heftigkeit der Reaktion nachließ, wurde von neuem Wärme zugeführt und das Erhitzen unter häufigem Nachgießen von Salzsäure der ursprünglichen Stärke schließlich noch 4 Stunden fortgesetzt. Während dieser Zeit hellte sich die Färbung der Flüssigkeit wieder auf, und nach beendigter Einwirkung war eine vollkommen farblose Lösung entstanden. Diese wurde vom Zink nach dem Erkalten abgossen, von kleinen Mengen eines klebrigen Öles durch Filtrieren befreit und das Filtrat, das jetzt eine schwach rötliche Färbung aufwies, mit Kochsalz gesättigt. Beim Stehen erfüllte die Flüssigkeit sich dann mit weißen, seidigen Nadeln, die man durch Abfiltrieren hätte sammeln können. Bequemer war es jedoch, das Ganze mit Äther auszuschütteln, der beim Verdampfen ein rotes, schnell zu krystallinischen Schuppen erstarrendes Öl hinterließ. Das Phenol wurde durch Umlösen aus Chloroform gereinigt und bildete dann silberglänzende Platten vom Schmp. 106°. Auch durch Sublimieren kann es leicht gereinigt werden; erhitzt man vorsichtig, so verflüchtigt es sich ohne Hinterlassung eines Rückstandes in flaumfeder-artigen,

schneeweißen Blättchen vom gleichen Schmelzpunkt. Die Ausbeute betrug 43 g, fiel also mit der berechneten praktisch zusammen.

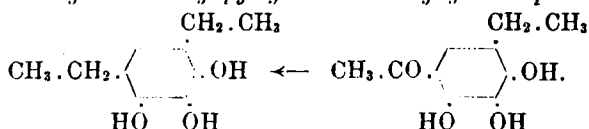
0.1344 g Sbst.: 0.3089 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₈H₁₀O₃. Ber. C 62.30, H 6.55.

Gef. » 62.68, » 6.33.

Das Äthyl-pyrogallol war bisher noch unbekannt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; in kaltem Chloroform ist es wenig, in siedendem aber reichlich löslich. Die wäßrige Lösung nimmt beim Hinzufügen eines Tropfens verdünnter Eisenchlorid-Lösung eine tief blaue Färbung an, die aber bald wieder verschwindet. Gibt man dann einen Tropfen verdünnter Natriumcarbonat-Lösung hinzu, so zeigt sich eine intensive Violettfärbung, deren Nuance sich auf Zusatz von mehr Carbonat in ein tiefes Rot verändert. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft dunkel, jedoch nicht so schnell wie eine Pyrogallol-Lösung.

Darstellung von Diäthyl-pyrogallol aus Äthyl-gallacetophenon.



Das zuvor noch nicht beschriebene Keton ließ sich mit ausgezeichneter Ausbeute durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Äthyl-pyrogallol erhalten. Aus siedendem Wasser krystallisiert es in kleinen, farblosen Prismen oder in langen, haarähnlichen Nadeln, die bei 141° schmelzen.

Zu 10 g dieses Ketons und 50 g amalgamiertem Zink wurden 250 ccm verdünnter Salzsäure (1:2) hinzugegeben und das Ganze 4 Stunden hindurch unter Nachfließenlassen von etwas stärkerer Säure (1:1) im Sieden gehalten. Nach dieser Zeit war eine farblose Lösung entstanden, auf deren Oberfläche kleine Mengen eines braunen Öles schwammen. Letzteres wurde abfiltriert und das Filtrat mit Kochsalz gesättigt. Beim Stehen schieden sich dann in reichlicher Menge weiße, dünne Nadeln aus. Sie wurden mit Äther extrahiert, der beim Verdunsten ein gelbes Öl hinterließ, das bald zu einer, aus großen, glänzenden Schuppen bestehenden Krystallmasse erstarrte. Aus siedendem Chloroform schied sich das Diäthyl-pyrogallol in langen, seidigen Nadeln ab, die nach dem Auswaschen mit Petroläther schneeweiß erschienen und bei 80° schmolzen. Die Ausbeute stellte sich auf 7 g, entsprach also rund 75% der Theorie.

0.1247 g Sbst.: 0.3003 g CO₂, 0.0883 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₃. Ber. C 65.88, H 7.76.

Gef. » 65.68, » 7.87.

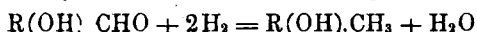
Auch dieses Phenol war bisher noch nicht bekannt. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und warmem Chloroform, schwerer löslich in kaltem Chloroform und nahezu unlöslich in Petroläther. Die wäßrige Lösung reduziert Silbersalze momentan und gibt mit verdünnter Eisenchlorid-Lösung eine schwache, rotviolette Färbung, die alsbald wieder verschwindet. Gibt man dann einen Tropfen verdünnter Soda-Lösung hinzu, so tritt eine intensive bläulich-violette Färbung auf, die nicht wieder verschwindet, auf Zusatz von mehr Carbonat jedoch in ein tiefes Rotbraun übergeht. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft langsam dunkel.

In Bezug auf die Formulierung der hier behandelten Ketone möchte ich bemerken, daß ich die allgemein angenommenen Symbole ebenfalls benutzt habe, daß die Stellung der Acylreste aber in manchen Fällen noch als unsicher zu gelten hat. Andererseits erscheint es keineswegs ausgeschlossen, daß die Reduktion dieser Ketone in dieser Hinsicht noch einige Aufklärung bringen wird, namentlich wenn man die durch Reduktion gewonnenen di- und trivalenten Phenole mit den auf andren Wegen erhaltenen vergleicht.

II. Reduktion aromatischer Oxy-aldehyde zu den entsprechenden Phenolen.

Synthese methylierter Phenole.

Durch Behandeln mit Salzsäure und amalgamiertem Zink lassen sich die Oxy-aldehyde im Sinne der Gleichung:



zu den zugehörigen Phenolen reduzieren; unglücklicherweise sind jedoch manche dieser Aldehyde gegen die Behandlung mit der Säure nicht unempfindlich, sondern zersetzen sich hierbei unter Bildung von harzigen Nebenprodukten. Allerdings ist dies, wie aus dem Folgenden hervorgeht, keineswegs immer der Fall, und selbst bei den weniger widerstandsfähigen Oxy-aldehyden läßt sich noch eine befriedigende Ausbeute erzielen, wenn man in der Weise vorgeht, daß man den Aldehyd in kleinen Anteilen allmählich zu dem reduzierenden Gemisch hinzu gibt.

Da nun die Oxy-aldehyde mit Hilfe der eleganten synthetischen Methoden von Gattermann¹⁾ und Dimroth²⁾ leicht zugängliche Stoffe sind, so dürfte sich das neue Verfahren trotz der eben ange deuteten Beschränkung in vielen Fällen als wertvoll für die Gewinnung methylierter Phenole erweisen. Hierbei ist auch im Auge zu behalten, daß sich die isomeren Oxy-aldehyde in der Regel leicht von einander trennen lassen und dementsprechend die Phenole in

¹⁾ B. 31, 1765 [1898].

²⁾ B. 35, 993 [1902].

einem sehr hohen Grade der Reinheit liefern, während dies keineswegs immer der Fall ist, wenn man sich zur Gewinnung solcher Phenole der älteren, von den isomeren Amino- und Sulfonsäure-Derivaten ausgehenden Verfahren bedient. Beispielsweise ist die Trennung der drei isomeren Toluidine bekanntlich eine keineswegs leichte Aufgabe, während sich die drei isomeren Oxy-benzaldehyde ohne irgendwelche Schwierigkeit in einheitlicher Form darstellen lassen. Aus diesem Grunde ist es mir mit Hilfe meiner Methode außerordentlich leicht möglich gewesen, durch Reduzieren der entsprechenden Oxy-aldehyde die zugehörigen drei Kresole in absolut reinem Zustande zu erhalten. Speziell soweit das *m*-Kresol in Betracht kommt, scheint es sich bei der Reduktionsmethode um die einzige, in präparativer Hinsicht bedeutungsvolle Methode zu handeln, da der *m*-Oxy-benzaldehyd leicht in reiner Form zugänglich ist, während die Gewinnung von wirklich einheitlichem *m*-Toluidin erhebliche Schwierigkeiten darbietet.

Darstellung von o-Kresol aus Salicylaldehyd,



Zu 150 g amalgamiertem Zink, die sich in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben befanden, wurden 200 ccm roher Salzsäure hinzugegeben und das Gemisch erwärmt. Sobald die Wasserstoff-Entwicklung in Gang gekommen war, wurden 25 g Salicylaldehyd tropfenweise durch den Kühler einfließen gelassen, während man gleichzeitig dann und wann kleine Mengen der rohen Säure nachfließen ließ. Nachdem sämtlicher Aldehyd eingetragen war, wurde das Kochen noch eine Stunde fortgesetzt, und zwar unter weiterem Hinzufügen von Salzsäure. Schließlich wurde das entstandene *o*-Kresol mit Wasserdampf übergetrieben, das Kondensat mit Kochsalz gesättigt und das sich an der Oberfläche als farblose Schicht ansammelnde Phenol getrocknet und destilliert. Hierbei ging alles zwischen 189—190° über; das Produkt erstarrte beim Stehen an einem kühlen Platz zu einer schneeweißen, krystallinischen Masse, die nunmehr konstant bei 189.3° (750 mm Druck) destillierte. Die Ausbeute betrug 15 g, entsprechend etwa 70% der Theorie.

Darstellung von m-Kresol aus m-Oxy-benzaldehyd.

25 g *m*-Oxy-benzaldehyd vom Schmp. 104° wurden in ganz der gleichen Weise reduziert, nur wurde der Aldehyd mit Rücksicht auf seinen festen Zustand in einer kleinen Menge Salzsäure suspendiert und in dieser Form durch den Kühler hindurch eingetragen. Erhalten

wurden 10 g *m*-Kresol vom Sdp. 201—202°, entsprechend ungefähr 40% der theoretischen Ausbeute. Bei nochmaliger Destillation ging das Phenol einheitlich bei 201.5° (750 mm Druck) über.

Darstellung von p-Kresol aus p-Oxy-benzaldehyd.

150 g amalgamiertes Zink und 300 ccm Salzsäure (1 : 1) wurden erhitzt und sobald die Entwicklung von Wasserstoff begann, 25 g *p*-Oxy-benzaldehyd, in kleinen Quantitäten Salzsäure der gleichen Stärke suspendiert, allmählich durch den Kühler hinzugegeben. Hierzu waren 2 Stunden erforderlich; das Kochen wurde dann — unter Hinzuließenlassen neuer Mengen unverdünnter roher Säure — noch eine weitere Stunde fortgesetzt und hiernach das Phenol, das als gelbliche Schicht auf der Flüssigkeit schwamm, mit Wasserdampf abgeblasen. Erhalten wurden 21 g *p*-Kresol, die vollständig zwischen 201.5—202.5° übersiedeten und zu einer schneeweißen, krystallinischen, aus langen, dünnen Nadeln bestehenden Masse erstarrten. Die Ausbeute erreichte demnach ungefähr 95% der Theorie. Nochmals destilliert, ging das *p*-Kresol konstant bei 201° (750 mm Druck) über.

Da die in der Literatur vorhandenen Angaben über die Farbenreaktionen und den Geruch der Kresole einander — vermutlich wegen der Unreinheit der einzelnen Präparate — häufig widersprechen, so möchte ich meine eigenen Beobachtungen hier kurz mitteilen. Mit einem Tropfen verdünnter Eisenchlorid-Lösung gibt das *o*-Kresol eine tiefe, violettblaue Färbung, die sich alsbald zu grün verändert, dann rasch schwächer wird und zuletzt in ein schmutziges Gelb übergeht. Alle diese Veränderungen spielen sich innerhalb einer Minute ab. Gegen überschüssiges Eisenchlorid ist die blaue Färbung äußerst empfindlich, so daß sie, wenn man von vornherein zuviel des Reagenses hinzufügt, überhaupt nicht in die Erscheinung tritt. Das *m*-Kresol gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung, die nur sehr langsam schwächer wird, und selbst nach einer Woche noch sichtbar ist. Beim *p*-Kresol ist die Eisenchlorid-Reaktion rein und tief blau, wird aber ebenfalls rasch schwächer; nach 5 Stunden war sie noch erkennbar, am nächsten Tage aber nicht mehr.

o-Kresol besitzt einen starken, reinen, angenehmen Carbol-Geruch, der sich schnell verflüchtigt; *m*-Kresol riecht sehr schwach nach Leder. *p*-Kresol zeigt den gleichen Geruch, wie das *p*-Äthyl-phenol, der überraschend charakteristisch an Pferdeställe erinnert, aber weniger durchdringend ist. Dieser Geruch haftet lange an, und auf diese beiden *p*-Verbindungen ist zweifellos das unangenehme Aroma der im Handel befindlichen Phenole zurückzuführen.

Sowohl *o*-, wie auch *p*-Kresol blieben bei 6 Monate langem Stehen am Licht absolut ungefärbt, nur das *m*-Kresol hatte innerhalb dieser Zeit eine gelbe Färbung angenommen.

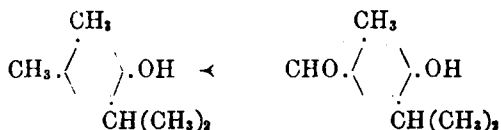
Darstellung von Kresorcin aus Resorcyraldehyd.



5 g Resorcyraldehyd (Schmp. 134°) wurden ganz analog wie der *p*-Oxy-benzaldehyd reduziert und lieferten, neben kleinen Mengen harziger Stoffe, eine schwach gelbliche Flüssigkeit. Das Filtrat wurde auch in diesem Fall mit Kochsalz gesättigt und dann ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb ein rötliches Öl, das beim Stehen allmählich zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Letztere wurde bei 100° getrocknet und hierauf vorsichtig der Sublimation unterworfen, wobei sich vollkommen weiße Krystalle vom Schmp. 83—84° ergaben. Dieser Schmelzpunkt änderte sich bei nochmaligem Trocknen und Sublimieren nicht. Das Phenol ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blasse, bläuliche Färbung, die fast momentan wieder verschwindet. Mit Phthalsäure-anhydrid erhält man die Fluorescein-Reaktion.

Da der von mir beobachtete Schmelzpunkt sich wesentlich von dem in der Literatur für das Kresorcin angegebenen (102—104°) unterscheidet, so ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß entweder letztere Angabe nicht zutrifft, oder aber die Formel des Resorcyraldehyds eine andre ist, als man gewöhnlich annimmt.

*Darstellung des *p*-Methyl-thymols aus *p*-Thymotinaldehyd,*



25 g des bei 132° schmelzenden Aldehyds, 150 g amalgamiertes Zink und 400 ccm verdünnter Salzsäure (1:1) wurden 3 Stunden unter häufigem Zufügen weiterer Mengen Säure von derselben Stärke erhitzt. Innerhalb weniger Minuten bildete sich ein grünliches Öl, das jedoch bald hellfarbiger wurde und zum Schluß nur noch wenig gefärbt erschien. Es wurde mit Wasserdampf übergetrieben und erstarrte hierbei schon im Kühler zu einer weißen, krystallinischen Masse. Letztere destillierte (nach dem Absaugen und Trocknen) unter 745 mm Druck bei 250—250.5° über, ohne irgendwelchen Rückstand zu hinterlassen. Die sich in der Vorlage ansammelnde, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erstarrte unmittelbar zu glasglänzenden, bei 69—70° schmelzenden Holorhomboedern. Die Ausbeute betrug 20 g, entsprechend etwa 87% der Theorie.

0.1367 g Sbst.: 0.4008 g CO₂, 0.1166 g H₂O.

C₁₁H₁₆O. Ber. C 80.41, H 9.84.

Gef. » 79.96, » 9.56.

Das *p*-Methyl-thymol war bisher noch nicht beschrieben; es besitzt einen angenehmen Geruch, der von dem des Thymols vollkommen verschieden ist. Das Phenol ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; von kochendem Petroläther wird es reichlich aufgenommen und krystallisiert daraus in großen, schönen, glänzenden Rhomboedern, die bei 70° schmelzen.

In einer späteren Mitteilung beabsichtige ich, über die Reduktion von aromatischen Ketonen, Diketonen, Keton-alkoholen, cyclischen Ketonen und ungesättigten Säuren zu berichten.

Laboratorien von Parke, Davis & Co., Detroit, Mich.

Oktober 1913.

7. H. Rupe, H. Steiger und F. Fiedler: Einige Derivate der Zimtsäure.

(Eingegangen am 3. Dezember 1913.)

Um sie für optische Untersuchungen zu benutzen (zur Darstellung von Mentylestern), beabsichtigten wir, einige bisher noch nicht bekannte, in der Seitenkette alkylierte und phenylierte Zimtsäuren darzustellen. Die Synthese der α -Methyl- β -phenyl-zimtsäure aus Benzophenon und Brom-propionsäureester gelang erst nach Auffinden einiger Kunstgriffe; bei den Versuchen, das Chlorid dieser Säure zu erhalten, wurde ausschließlich ein Indonderivat (Phenyl-methyl-indon) gewonnen.

Die α, β -Dimethyl-zimtsäure entstand bei der Synthese aus Acetophenon und Brom-propionsäureester in 2 Formen, einer flüssigen und einer festen. Es sei hier erwähnt, daß schon früher, bei der Darstellung der α -Methyl-zimtsäure (Phenyl-methacrylsäure) nach der Perkinschen Methode zwei Modifikationen von Raikow¹⁾ gefunden wurden, die höher schmelzende läßt sich hier durch Umkrystallisieren in die niedriger schmelzende verwandeln, weswegen Dain²⁾ der letzteren die *trans*-, der ersteren die *cis*-Form erteilt; die beständige *trans*-Form bildet sich auch beim Destillieren der Säure.

Schröter³⁾ beobachtete ferner bei der Synthese der β -Propyl-zimtsäure das Auftreten einer flüssigen (75-proz.) und einer festen

¹⁾ Raikow, B. 20, 3396 [1887]. ²⁾ Dain, C. 1898, I, 674.

³⁾ Schröter, B. 40, 1589 [1907].