

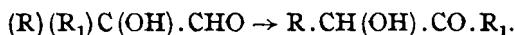
425. S. Danilow und E. Venus-Danilowa: Isomerisation der Oxy-aldehyde, IV. Mitteil.: Umwandlung von Benzyl-brom-acetaldehyd und Benzyl-glykolaldehyd.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Staats-Universität zu Leningrad.]

(Eingegangen am 25. September 1930.)

Die gegenseitigen Umwandlungen von Aldosen und Ketosen und die Isomerisation von Monosen zu Säuren (Saccharinsäuren und dergleichen) sind schon längst bei einer Reihe von Kohlenhydraten beobachtet. Für die Erklärung dieser Reaktionen wird die Untersuchung der Isomerisation der Monoxy-carbonyl-Verbindungen eine große Bedeutung haben.

In unseren früheren Mitteilungen¹⁾ sind die Umwandlungen von Brom-aldehyden in Säuren und die Isomerisation der Oxy-aldehyde zu Oxy-ketonen beschrieben. Die Halogen- und Oxy-Derivate der disubstituierten Acetaldehyde verwandeln sich nach folgenden Schemata:



Diese Umwandlung von Oxy-aldehyden in Oxy-ketone ist von einem Abbau des Kohlenstoffskeletts und von einer Wanderung der Radikale begleitet. Gleichartige isomere Umwandlungen sind auch den monosubstituierten Glykolaldehyden eigen, jedoch bleibt in diesen Fällen das Kohlenstoffskelett unverändert. Schon früher sind aus den Acetalen der Milchsäure- und Mandelsäure-aldehyde²⁾ nicht die entsprechenden Oxy-aldehyde, sondern Acetol und Benzoyl-carbinol erhalten worden.

Die Richtung der Umwandlung von Brom-aldehyden hängt von den angewandten Reagenzien, von den Radikalen des Brom-aldehyds und von seiner Struktur ab. So z. B. sind für Dicyclohexyl-brom-acetaldehyd folgende Umwandlungen fast mit theoretischer Ausbeute durchgeführt: 1. zum Oxy-aldehyd beim Erhitzen mit Silberacetat in wäßrig-alkohol. Lösung, 2. zu Dicyclohexyl-essigsäure beim Erhitzen mit Silberoxyd in Wasser.

In dieser Mitteilung wird die Umwandlung des Benzyl-glykolaldehyds, der in reinem Zustande aus Benzyl-brom-acetaldehyd dargestellt wurde, zu einem Oxy-keton beschrieben. Der Brom-aldehyd wurde durch Bromieren des Hydro-zimtaldehyds in Schwefelkohlenstoff erhalten und erwies sich als eine unbeständige, ölige Substanz, die beim Aufbewahren leicht verharzt und sich polymerisiert:

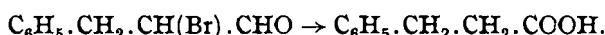


Jedoch liefert der Brom-aldehyd ein festes krystallinisches Monohydrat (Schmp. 87.5–88°), und das ergab die Möglichkeit, seine Umwandlung zum Oxy-aldehyd und zur Säure zu untersuchen. Der Brom-aldehyd liefert beim Erhitzen mit Wasser und frischgefälltem Bariumcarbonat mit ziemlich guter

¹⁾ S. Danilow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **59**, 1105 [1927]; B. **60**, 2390 [1927]; S. Danilow u. E. Venus-Danilowa, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 1661 [1929]; B. **62**, 2653 [1929].

²⁾ Nef, A. **335**, 247 [1904]; Evans, Parkinson, Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 1770 [1913].

Ausbeute Benzyl-glykolaldehyd und daneben Hydro-zimtsäure (4% d. Th.). Die Ausbeute an Hydro-zimtsäure kann bedeutend erhöht werden, falls man andere Reagenzien anwendet. Bei Behandlung mit Silberoxyd und Erhitzen mit Wasser entstehen aus Benzyl-brom-acetaldehyd Benzyl-glykolaldehyd (20% d. Th.), Benzyl-glykolsäure (β -Phenyl- α -oxy-propionsäure 9.4% d. Th.), ein Kondensationsprodukt des Brom-aldehyds (5.6% der Ausgangsmenge) und Hydro-zimtsäure (31% d. Th.). Bleioxyd in Wasser liefert als Hauptmasse halogen-haltige Kondensationsprodukte des Benzyl-brom-acetaldehyds, und außerdem wurde auch Hydro-zimtsäure mit einer Ausbeute von 22.6% d. Th. erhalten. Auf diese Art wurde die Umwandlung von Benzyl-brom-acetaldehyd in Hydro-zimtsäure festgestellt:



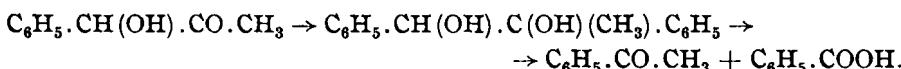
Benzyl-glykolaldehyd stellt eine krystallinische Substanz dar (Schmp. 51.5–52°, Sdp.₄ 120–121°), die ein Monobenzoat (Schmp. 70°), ein Oxim (Schmp. 123°), ein Semicarbazone (Schmp. 136.5°) und ein Osazon (Schmp. 137°) liefert. Benzyl-brom-acetaldehyd und Benzyl-glykolaldehyd liefern ein gleichartiges Semicarbazone.

Die Herstellung des Benzyl-glykolaldehyds, seine Derivate und seine Oxydationsprodukte bestimmen seine Struktur als Oxy-aldehyd. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser-Pyridin-Lösung wurden Phenyl-acetaldehyd, Benzoësäure und Benzyl-glykolsäure (β -Phenyl- α -oxy-propionsäure) erhalten. Die Oxydation des Benzyl-glykolaldehydbenzoats mit Kaliumpermanganat und die Verseifung der erhaltenen Äthersäure durch wäßrig-alkohol. Kalilauge lieferte mit guter Ausbeute Benzylglykolsäure, Schmp. 97.5°).

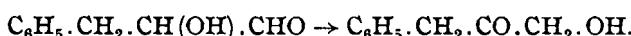
Die Isomerisation des Benzyl-glykolaldehyds zum Oxy-keton wurde in schwach saurer alkohol. Lösung durchgeführt. Obgleich wir die Untersuchung dieser Reaktion nicht als beendet ansehen können, zeigen doch die Resultate der bisher durchgeführten Versuche, die im folgenden beschrieben werden, daß die Umwandlung des Benzyl-glykolaldehyds zum Phenyl-acetyl-carbinol mit einer Beimischung von Diketon führt:



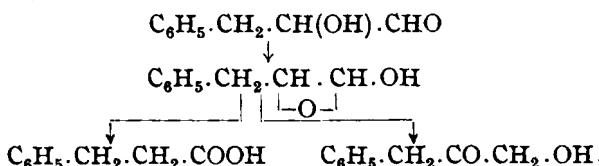
Phenyl-acetyl-carbinol wurde durch sein Semicarbazone (Schmp. 194°) und durch das entsprechende Glykol, das Methyl-hydrobenzoin (Schmp. 103–104°), charakterisiert, das aus dem erhaltenen Oxy-keton und Phenyl-magnesiumbromid synthetisiert wurde. Die Oxydationsprodukte des erhaltenen Glykols, Acetophenon und Benzoësäure, bestätigen seine Struktur:



Wenn man in Betracht zieht, daß die intermolekularen Oxydations-Reduktions-Prozesse, die bei der Isomerisation der Oxy-aldehyde zu Oxyketonen stattfinden, zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen verlaufen, so wäre als erstes Isomerisations-Produkt des Benzyl-glykolaldehyds ein Oxy-keton mit einer primären Alkoholgruppe, nämlich Phenyl-acetol, zu erwarten:



Bei Anwendung von Alkohol-Oxyd-Formeln, die Al. Faworsky³⁾ zur Erklärung der Halogen- und Oxy-keton-Umwandlungen weitgehend heranzieht, und mittels deren Lobry de Bruyn⁴⁾ die gegenseitige Isomerisation der Aldosen und Ketosen und ihre Umwandlungen in Saccharinsäuren erklärt, erhält man die Möglichkeit, die Isomerisation des Benzyl-glykolaldehyds zu Hydro-zimtsäure und zu dem Oxy-keton Phenyl-acetol durch folgendes Schema darzustellen:



Bei den angegebenen Isomerisations-Bedingungen wurde Phenyl-acetol nicht entdeckt, und ebensowenig entstand das isomere Oxy-keton Methyl-benzoyl-carbinol. Weitere Versuche werden zeigen, ob diese beiden isomeren Oxy-ketone sich unter anderen Bedingungen der Isomerisation des Benzyl-glykolaldehyds bilden können.

Ob die Umwandlung von Phenyl-acetol zum Oxy-keton mit einer sekundären Alkoholgruppe (Phenyl-acetyl-carbinol oder Methyl-benzoyl-carbinol) möglich ist, erfordert noch weitere Untersuchungen; nach den angegebenen Schemata sind diese Umwandlungen nicht vorauszusehen. Was aber die Beziehungen zwischen Methyl-benzoyl-carbinol und Phenyl-acetyl-carbinol anbetrifft, so isomerisiert sich nach den Angaben von Al. Faworsky und Kotschergina⁵⁾ Methyl-benzoyl-carbinol in saurer Lösung beim Erhitzen, sowie auch unter den Bedingungen der alkohol. Gärung:



Neuberg und seine Mitarbeiter synthetisierten Phenyl-acetyl-carbinol, indem sie zur gärenden Lösung Benzaldehyd zufügten⁶⁾.

Also erscheint Phenyl-acetyl-carbinol als stabilere Form im Vergleich mit Benzyl-glykolaldehyd und Methyl-benzoyl-carbinol. In der Richtung dieser stabileren Form verläuft auch die Isomerisation. Bei Anwendung milderer Bedingungen ist die Bildung anderer isomerer Oxy-ketone möglich. In den früheren Mitteilungen⁷⁾ haben wir schon darauf hingewiesen, daß die Umwandlungen der Ausgangssubstanz, die von molekularen Umlagerungen begleitet werden, in einer oder mehreren energetischen Stufen in beiden Richtungen verlaufen können, entweder allmählich stufenweise, bei Anwendung milder Bedingungen, oder mehrere Stufen überspringend, falls man unter gesteigerten Reaktions-Bedingungen arbeitet.

In unseren weiteren Mitteilungen werden wir die Beziehungen zwischen Benzyl-glykolaldehyd und den ihm entsprechenden isomeren Oxy-ketonen beleuchten.

³⁾ Journ. Soc. phys. chim. **27**, 8 [1895], **26**, 559 [1894].

⁴⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **14**, 56, 203 [1895].

⁵⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **60**, 369 [1928].

⁶⁾ Biochem. Ztschr. **115**, 282 [1921], **127**, 327 [1922].

⁷⁾ S. Danilow u. E. Venus-Danilowa, B. **60**, 1050 [1927]; S. Danilow, B. **60**, 2390 [1927].

Beschreibung der Versuche.

Benzyl-brom-acetaldehyd.

Das Ausgangsmaterial, der Hydro-zimtaldehyd, wurde sorgfältig fraktioniert. Die Herstellung des Brom-aldehyds verlangt Vorsicht, widrigentfalls entsteht eine schwarze harzige Masse. Der Hydro-zimtaldehyd wurde in trocknem, frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff unter Abkühlung auf -5° mit Brom behandelt. Der Apparat war mit Rührer und Gas-Zuleitungsrohr versehen. Vor Beginn und nach Beendigung der Reaktion wurde in die Flüssigkeit ein Strom von Kohlendioxyd eingeleitet, um die Luft und den Bromwasserstoff zu verdrängen. Das Brom wurde in kleinen Portionen eingetroft. Zu Anfang der Bromierung entfärbte sich die Lösung ziemlich rasch; als aber die Hälfte des Broms zugefügt war, verlief die Entfärbung bedeutend langsamer. Nach Zugabe der Gesamtmenge des Broms wurde der Schwefelkohlenstoff von der hellgelben, klaren Flüssigkeit im Vakuum erst bei Zimmer-Temperatur, später unter Erwärmung auf $35-40^{\circ}$ abgedampft und das hinterbliebene Öl mit Wasser umgerührt, um das krystallinische Monohydrat des Brom-aldehyds zu erhalten. Die Extraktion des Öls mit Äther und eine weitere Destillation liefert keine reine Substanz, sondern führt zur teilweisen Zersetzung des Brom-aldehyds unter Ausscheidung von Bromwasserstoff und Bildung von halogen-haltigen Kondensationsprodukten; Zimtaldehyd wurde jedoch nicht beobachtet. Die Ausbeute an luft-trocknem, krystallinischen Monohydrat ist gegen 90% d. Th.

Monohydrat des Benzyl-brom-acetaldehyds.

Die ölige, hellgelbe Flüssigkeit des Brom-aldehyds, die nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb, wurde 24 Stdn. mit Wasser geschüttelt. Ziemlich rasch bilden sich aus den ölichen Tropfen feste Körnchen, und nach Verlauf einiger Stunden entsteht als weißes Pulver das Monohydrat des Brom-aldehyds. Um das Hydrat in sehr reinem Zustande darzustellen, kann man das Öl in Alkohol auflösen und die erhaltene Lösung mit Wasser zersetzen. Die Substanz scheidet sich in feinen ölichen Tropfen aus, die sehr bald in eine krystallinische Masse übergehen. Bei Überschuß an Wasser krystallisiert das Monohydrat in leichten, weißen, glänzenden Blättchen. Glechartige Blättchen bilden sich auch beim Aufbewahren des ölichen, wasser-freien Brom-aldehyds im offenen Gefäß; die ölige Substanz wird allmählich braun, und auf der Oberfläche sublimieren die glänzenden Blättchen des Monohydrats.

Das Monohydrat schmilzt im offenen Röhrchen bei $87.5-88^{\circ}$ und krystallisiert beim Abkühlen nicht wieder. Im zugeschmolzenen Röhrchen ist der Schmp. gegen 82° , die Substanz erstarrt beim Abkühlen und schmilzt wiederum bei dieser Temperatur.

Bei Überschuß an Brom könnte ein Dibromid entstanden sein, das bei der Zersetzung den α -Brom-zimtaldehyd, $C_6H_5\cdot CH\cdot CHBr\cdot CHO$, liefern müßte. Doch wurde diese Substanz nicht beobachtet. Dieser Brom-zimtaldehyd⁸⁾ ist eine sehr stabile Substanz vom Schmp. $73-74^{\circ}$. Der von uns erhaltene Brom-aldehyd lieferte bei einer Mischprobe mit dem α -Brom-zimtaldehyd eine scharfe Depression des Schmelzpunkts.

0.1032 g Sbst.: 0.1783 g CO_2 , 0.0468 g H_2O . — 0.1110, 0.1224 g Sbst.: 0.0912, 0.1002 g $AgBr$. $C_6H_9OBr + H_2O$. Ber. C 46.76, H 4.76, Br 34.63. Gef. C 47.11, H 5.03, Br 34.95, 34.80.

⁸⁾ Beilsteins Handbuch d. Organ. Chemie, 4. Aufl., VII. Bd., S. 358.

Die Bestimmung des Hydrat-Wassers in der krystallinischen Form des Brom-aldehyds ist schwer ausführbar, weil sich die Substanz beim Erhitzen teilweise zersetzt. Eine Gewichtsmenge luft-trockner Substanz wurde in einem kleinen Röhrchen im Vakuum auf 40° erwärmt. Dabei entstand eine teilweise Zersetzung der Substanz unter Ausscheidung von Bromwasserstoff, und der Wasser-Gehalt stieg auf 10.15 %, anstatt ber. 7.79 %.

Um den reinen wasser-freien Brom-aldehyd zu gewinnen, wurde eine frische ätherische Lösung des Monohydrats mit Phosphorpentoxyd geschüttelt, die Lösung filtriert und der Äther im trocknen Luftstrom im Vakuum abdestilliert. Als Rückstand hinterblieb eine dicke, durchsichtige, hellgelbe Masse, die im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure nicht krystallisierte, beim Schütteln mit Wasser aber wieder das krystallinische Monohydrat des Brom-aldehyds lieferte.

Die Analyse der frisch dargestellten, wasser-freien Substanz des Brom-aldehyds lieferte genügende Resultate.

0.1060, 0.1103 g Sbst.: 0.1975, 0.2046 g CO₂, 0.0425, 0.0437 g H₂O. — 0.1035, 0.1116 g Sbst.: 0.0916, 0.0980 g AgBr.

C₉H₈OBr. Ber. C 50.70, H 4.23, Br 37.56.
Gef., 50.81, 50.59, .. 4.45, 4.40, .. 37.58, 37.37.

Das Semicarbazon des Benzyl-brom-acetaldehyds erhält man, wenn man die wäßrig-alkohol. Lösung des Brom-aldehyds mit einem Überschuß von salzaurem Semicarbazid und Kaliumacetat 5 Min. bis zum schwachen Sieden erhitzt. Nach 3 Tagen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der trockne Rückstand mit heißem 98-proz. Alkohol behandelt. Die ausgeschiedene Substanz hatte nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmp. 136.5° und enthielt kein Brom. Es liegt mithin das Semicarbazon des Benzyl-glykolaldehyds vor.

0.0881 g Sbst.: 15.6 ccm N (15°, 757 mm). — 0.0687 g Sbst.: 11.9 ccm N (16°, 769.5 mm).
C₁₀H₁₄O₂N₃. Ber. N 20.29. Gef. N 20.02, 20.37.

Umwandlungen des Benzyl-brom-acetaldehyds.

1. Erhitzen mit Bariumcarbonat: Beim Erhitzen des Brom-aldehyds mit Wasser und frisch gefälltem Bariumcarbonat entsteht in guter Ausbeute Benzyl-glykolaldehyd und teilweise Hydro-zimtsäure. Von mehreren Versuchen sei als Beispiel der folgende beschrieben: 14 g luft-trockner, krystallinischer Brom-aldehyd (Schmp. 87.5—88°) wurden im CO₂-Strome im Wasserbade unter Umrühren mit einem Überschuß an frisch gefälltem Bariumcarbonat (100 g Bariumchlorid und 50 g Ammoniumcarbonat in 50 ccm Wasser) erhitzt. Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Reaktion sehr langsam, beim Erhitzen aber ziemlich rasch. Nach 8-stdg. Erhitzen wurde die heiße Flüssigkeit vom Niederschlag im Vakuum abfiltriert, zum Niederschlag eine neue Portion Bariumcarbonat und Wasser hinzugefügt und das Erhitzen wiederholt. Diese Operation wurde 3-mal durchgeführt. Das Filtrat wurde beim Abkühlen trübe, weil sich eine neutrale Substanz ausschied, die ziemlich gut in heißem Wasser und sehr schwer in kaltem löslich war. Die Substanz wurde mehrmals mit Äther extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 7 g eines dicken, farblosen Öls von angenehmem Geruch, das teilweise krystallisierte und fast reinen Benzyl-glykolaldehyd enthielt. Aus dem unlöslichen Salz-Niederschlag wurden 1.1 g einer dunklen, halogen-

haltigen Substanz, wahrscheinlich aus Kondensationsprodukten des Brom-aldehyds bestehend, erhalten.

Aus den Bariumsalzen, die in Wasser löslich waren, wurden nach Zersetzung mit Schwefelsäure 0.4 g einer organischen Säure gewonnen, die beim Stehen krystallisierte. Die im Verlauf mehrerer Versuche erhaltene Säure siedete bei 120° (18 mm) und schmolz bei 47.5°. Nach den physikalischen Eigenschaften, nach der Mischprobe und der Analyse des Silbersalzes ist diese Säure Hydro-zimtsäure⁹⁾.

0.2732 g Sbst.: 0.1148 g Ag. — C₉H₈O₂Ag. Ber. Ag 42.02. Gef. Ag 41.72.

Aus 200 g luft-trocknem Brom-aldehyd wurden nach Behandlung mit Bariumcarbonat 85 g (65% d. Th.) einer teilweise in Wasser löslichen, neutralen Substanz, die Benzyl-glykolaldehyd war, gewonnen; außerdem wurden noch 5.2 g (4% d. Th.) Hydro-zimtsäure und 18 g halogen-haltiger Kondensationsprodukte erhalten.

2. Erhitzen mit Silberoxyd: Aus dem Brom-aldehyd entstanden unter diesen Bedingungen Benzyl-glykolaldehyd, Benzyl-glykolsäure (β -Phenyl- α -oxy-propionsäure) und in ziemlich guter Ausbeute Hydro-zimtsäure.

18 g des krystallinischen Hydrats wurden beim Erhitzen unter Umrühren im Wasserbade 9 Stdn. mit einem Überschuß an Silberoxyd und 300 ccm Wasser erhitzt. Es entstand ein Silberspiegel, und beim Abkühlen schied sich ein weißer Niederschlag ab. Der Niederschlag der Silbersalze und die heiße wäßrige Lösung wurden gesondert analysiert. Aus der Lösung, die heiß abfiltriert wurde, schieden sich beim Abkühlen Silbersalze in Form weißer, leichter Flocken aus. Die neutralen Reaktionsprodukte wurden mit Äther extrahiert und lieferten reinen Benzyl-glykolaldehyd.

Das Silbersalz, das in heißem Wasser leicht löslich und in kaltem unlöslich ist, entsprach der β -Phenyl- α -oxy-propionsäure¹⁰⁾. Ein Teil des Salzes wurde an der Luft, später im Vakuum-Exsiccator getrocknet und analysiert. Das Salz ist sehr wenig haltbar, beim Aufbewahren wird die Lösung dunkel, und das Salz zersetzt sich rasch.

0.1052, 0.0915 g Sbst.: 0.0373, 0.0330 g Ag.

C₉H₈O₃Ag. Ber. Ag 35.85. Gef. Ag 35.45, 36.07.

Die Hauptmasse des flockigen Niederschlages wurde mit verd. Schwefelsäure zerstetzt und die ausgeschiedene organische Säure mit Äther extrahiert. Beim Stehen im Vakuum-Exsiccator krystallisierte die Säure. Nach Abpressen auf einer Tonplatte schmolz die Säure bei 97°, wie es der Benzyl-glykolsäure¹¹⁾ (β -Phenyl- α -oxy-propionsäure) entspricht. Eine Mischprobe mit einem reinen Präparat dieser Oxy-säure zeigte keine Depression des Schmelzpunktes. Es wurde ihr Calciumsalz dargestellt und analysiert.

0.1502 g luft-trockner Sbst.: 0.0190 g Verlust, 0.0196 g CaO.

(C₉H₈O₃)₂Ca + 3H₂O. Ber. H₂O 12.73, Ca 9.43. Gef. H₂O 12.64, Ca 9.25.

Die Analyse des unlöslichen Silbersalz-Niederschlages zeigte, daß dieser Niederschlag eine Beimischung von neutralen, in Wasser unlöslichen Produkten enthielt, die brom-haltig sind und Kondensationsprodukte des Brom-aldehyds darstellen. Der Niederschlag enthielt außer Silber und Silberoxyd

⁹⁾ Beilsteins Handbuch d. Organ. Chem., 4. Aufl., IX. Bd., S. 508.

¹⁰⁾ Beilsteins Handbuch d. Organ. Chem., 4. Aufl., X. Bd., S. 256. ¹¹⁾ I. c.

ein in heißem Wasser unlösliches Silbersalz. Nach Behandeln mit verd. Schwefelsäure und Extraktion mit Äther wurde eine flüssige organische Säure erhalten. Unter 28 mm Druck siedete diese Säure bei 160° und erstarre dann zu einer festen Masse, die bei 48° schmolz. Eine Mischprobe mit Hydro-zimtsäure und die Analysen zeigten, daß die erhaltene Säure Hydro-zimtsäure¹²⁾ war.

0.1001 g Sbst.: 0.2630 g CO₂, 0.0628 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 72.00, H 6.60. Gef. C 71.66, H 6.97.

0.1636 g luft-trockner Sbst.: 0.0154 g Verlust, 0.0242 g CaO.

(C₉H₈O₂)₂Ca + 2 H₂O. Ber. H₂O 9.63, Ca 10.70. Gef. H₂O 9.41, Ca 10.57.

0.1801 g Sbst.: 0.0650 g Ag. — C₉H₈O₂Ag. Ber. Ag 35.85. Gef. Ag 36.09.

Also entstanden beim Erhitzen von 18 g Benzyl-brom-acetaldehyd mit Silberoxyd: 2.2 g Oxy-aldehyd (20% d. Th.), 1 g halogen-haltiger neutraler Substanz (5.6% der Ausgangsmenge), 1.2 g Benzyl-glykolsäure (9.4% d. Th.) und 3.6 g Hydro-zimtsäure (31% d. Th.).

3. Einwirkung von Bleioxyd: Die Hauptmasse der Ausgangssubstanz lieferte halogen-haltige Kondensationsprodukte. Als Säure entstand nur Hydro-zimtsäure. 35 g Monohydrat des Benzyl-brom-acetaldehyds, 100 g Bleioxyd und 400 ccm Wasser wurden im siedenden Wasserbade erhitzt. Schon nach Verlauf von 45 Min. erstarrte alles zu einer festen Masse, die nach sorgfältigem Zerkleinern noch weitere 10 Stdn. erhitzt wurde. Die heiße Lösung wurde vom Niederschlag abgegossen und der Niederschlag mit heißem Wasser extrahiert. In der wäßrigen Lösung war kein Oxy-aldehyd nachweisbar. Bei der Zersetzung dieser Lösung mit verd. Schwefelsäure entstand eine organische Säure, die mit Äther extrahiert wurde. Sie siedete bei 149° (15 mm) und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 48° wie Hydro-zimtsäure. Ausbeute gegen 5.2 g (23% d. Th.).

Die erhaltene Säure wurde mit Thionylchlorid in das entsprechende Chlorid und dieses weiter in das Amid übergeführt. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther schmolz das Amid bei 104—105° und entsprach somit dem Amid¹³⁾ der Hydro-zimtsäure. 0.1121 g Sbst.: 0.2969 g CO₂, 0.0757 g H₂O. — 0.1305 g Sbst.: 10.8 ccm N (14°, 756 mm).

C₉H₁₁ON. Ber. C 72.49, H 7.39, N 9.40. Gef. C 72.23, H 7.50, N 9.64.

Es wurden bei diesem Versuch außerdem 18 g Kondensationsprodukte des Brom-aldehyds (43% der Ausgangsmasse) erhalten.

Benzyl-glykolaldehyd.

Die höchsten Ausbeuten an Benzyl-glykolaldehyd wurden bei der Verseifung des Benzyl-brom-acetaldehyds mit Bariumcarbonat in Wasser erhalten. Der rohe Oxy-aldehyd, der nach dem Abdestillieren des Äthers ein teilweise krystallisierbares Öl darstellte, wurde im Vakuum bei 4 mm Druck destilliert und siedete bei 120—121°. Das Destillat stellte eine krystallinische Substanz dar, die von Ölresten auf einer Tonplatte befreit und mit kleinen Anteilen von kaltem Äther gewaschen wurde. Die reine Substanz hat den Schmp. 51.5—52°, ist in heißem Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, außer Äther, leicht löslich, reagiert mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung, mit fuchsin-schwefliger Säure, mit Fehlingscher Lösung, liefert ein Oxim, Semicarbazone, Osazon und ein Monobenzoat. Die

¹²⁾ 1. c.

¹³⁾ Beilsteins Handbuch d. Organ. Chem., 4. Aufl., IX. Bd., S. 511.

Oxydation endlich bestätigt, daß die erhaltene Substanz Benzyl-glykolaldehyd ist.

0.1463, 0.1103 g Sbst.: 0.3858, 0.2904 g CO₂, 0.0898, 0.0685 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 72.00, H 6.66. Gef. C 71.92, 71.80, H 6.82, 6.90.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50): 0.0948, 0.1402 g Sbst. in 13.27, 14.02 g Benzol: Δ 0.25°, 0.34°.

C₉H₁₀O₂. Ber. Mol.-Gew. 150. Gef. Mol.-Gew. 143, 147.

Das Oxim bildet sich leicht unter den gewöhnlichen Bedingungen bei Einwirkung von salzsaurer Hydroxylamin und Soda auf die Carbonylverbindung. Nach Umkristallisieren aus 50-proz. Alkohol schmolz das Oxim bei 123°. Die Ausbeute war die theoretische.

0.1002 g Sbst.: 0.2175 g CO₂, 0.06132 g H₂O. — 0.1152 g Sbst.: 8.4 ccm N (17°, 763.5 mm).

C₉H₁₁O₂N. Ber. C 59.39, H 6.67, N 8.48. Gef. C 59.20, H 6.80, N 8.60.

Das Semicarbazone entsteht auch sehr leicht in theoretischer Ausbeute bei Einwirkung von salzsaurer Semicarbazid und Kaliumacetat auf eine alkohol. Lösung der Substanz. Feine Nadeln, Schmp. 136.5°. Die Substanz ist mit dem Semicarbazone, das aus Benzyl-brom-acetaldehyd hergestellt wurde (s. S. 2769), identisch.

0.1138 g Sbst.: 0.2411 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1354 g Sbst.: 24 ccm N (17°, 756 mm). — 0.0915 g Sbst.: 16 ccm N (17°, 765 mm).

C₁₀H₁₃O₂N₃. Ber. C 57.97, H 6.23, N 20.29. Gef. C 57.78, H 6.42, N 20.37, 20.33.

Das Osazon wurde in theoretischer Ausbeute durch Einwirkung von Phenylhydrazin in 50-proz. Essigsäure unter leichtem Erwärmen erhalten. Es bilden sich sogleich kleine, gelbe Krystalle, und die Lösung krystallisiert vollständig. Das erhaltene Osazon wurde mit kaltem 96-proz. Alkohol gewaschen und aus einem Gemisch von Äther und Alkohol (1 : 1) umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Exsiccator über Natriumhydroxyd schmolz das Osazon bei 137° (feine, gelbe Nadeln).

0.1110 g Sbst.: 0.3121 g CO₂, 0.0629 g H₂O. — 0.1282 g Sbst.: 19 ccm N (14°, 756 mm). — 0.1105 g Sbst.: 16.4 ccm N (14°, 756 mm).

C₁₂H₂₀N₄. Ber. C 76.83, H 6.10, N 17.07. Gef. C 76.68, H 6.30, N 17.27, 17.29.

Benzoat des Benzyl-glykolaldehyds: Um die Hydroxylgruppe der erhaltenen Substanz festzustellen, wurde das entsprechende Benzoat hergestellt. 1.5 g Oxy-aldehyd (Schmp. 51.5—52°), 3 g Benzoylchlorid und ein Überschuß an Bariumcarbonat wurden 2½ Stdn. bis zum starken Sieden erhitzt. Das Benzol wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Alkohol behandelt und das Gemisch 10 Stdn. stehen gelassen. Der durch Zersetzung des Benzoylchlorids entstandene Benzoesäure-äthylester wurde im Vakuum abdestilliert (Sdp.₁₀ 101°), der krystallinische Rückstand auf einer Tonplatte abgepreßt und aus Äther umkristallisiert. Das erhaltene Benzoat krystallisiert in langen, glänzenden Nadeln und ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Schmp. 70°. 0.1415 g Sbst.: 0.3930 g CO₂, 0.0719 g H₂O. — 0.1101 g Sbst.: 0.3052 g CO₂, 0.0565 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₃. Ber. C 75.59, H 5.51. Gef. C 75.74, 75.60, H 5.64, 5.70.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50): 0.2002 g Sbst. in 18.01 g Benzol: Δ 0.22°.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. Mol.-Gew. 254. Gef. Mol.-Gew. 252.6.

Oxydation des Benzyl-glykolaldehyds und des entsprechenden Monobenzoats.

I. Zu 1.2 g in 5 g Pyridin gelöstem Benzyl-glykolaldehyd wurde eine Lösung von 0.85 g Kaliumpermanganat in 10 ccm Wasser + 10 g Pyridin zugegossen. Als die leicht verlaufende Reaktion beendet war, wurde zum Gemisch eine kleine Menge Alkali zugefügt. Die neutralen Reaktionsprodukte

wurden mit Äther extrahiert, die Lösung der Salze mit Schwefelsäure zersetzt und die entstandenen Säuren mit Äther extrahiert. Als neutrale Substanz wurde durch Destillation ein Produkt erhalten, das bei 88–89° (12 mm) siedete und ein Semicarbazon (Schmp. 155°) lieferte. Diese Substanz war Phenyl-acetaldehyd¹⁴⁾.

0.1302 g Semicarbazon: 29.5 ccm N (16°, 766 mm). — 0.1243 g Sbst.: 28.3 ccm N (17°, 762 mm). — C₉H₁₁ON₃. Ber. N 26.24. Gef. N 26.51, 26.45.

Die so erhaltene Säure schmolz bei 98–115°. Die Sublimation zeigte, daß sie noch eine Beimischung von Benzoësäure enthielt. Die Säure wurde über ihr Calciumsalz gereinigt, das leicht in heißem Wasser, bedeutend schlechter in kaltem löslich ist. Das reine Salz krystallisiert leicht in feinen Nadeln, die kugelartige Aggregate bilden.

0.1720 g Sbst.: 0.0225 g CaO. — (C₉H₈O₃)₂Ca + 3H₂O. Ber. Ca 9.46. Gef. Ca 9.36.

Durch Zersetzung des Calciumsalzes wurde eine Säure mit dem Schmp. 98° erhalten, die sowohl mit Benzoësäure als auch Hydro-zimtsäure und Zimtsäure eine scharfe Depression des Schmelzpunktes zeigte und als β-Phenyl-α-oxy-propionsäure¹⁵⁾ angesehen werden muß. Die Bildung dieser Säure zeigt, daß die Ausgangs-Carbonylverbindung Benzyl-glykolaldehyd war. Phenyl-acetaldehyd entsteht bei weiterer Oxydation und Zersetzung des Oxy-aldehyds.

2. Die Struktur des Oxy-aldehyds wurde auch durch Oxydation des Monobenzoates festgestellt. 0.7 g Monobenzoat (Schmp. 70°) wurden mit 0.3 g Kaliumpermanganat in Wasser-Pyridin-Lösung (15 ccm Pyridin + 6 ccm Wasser) oxydiert. Die Oxydation verläuft nicht so energisch wie beim Oxy-aldehyd. Neutrale Produkte wurden nicht beobachtet. Um die entstandene Äther-säure zu verseifen, wurden die erhaltenen Kaliumsalze mit einem Überschuß an wäßrig-alkohol. Kalilauge (1:1) erhitzt und das gebildete Salz mit einer Mineralsäure zersetzt. Nach mehrmaligem Extrahieren mit Äther wurde eine Säure vom Schmp. 97.5° (aus Äther) erhalten, die β-Phenyl-α-oxy-propionsäure¹⁶⁾ war.

0.1130 g Sbst.: 0.2685 g CO₂, 0.0632 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 65.06, H 6.02. Gef. C 64.80, H 6.21.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50): 0.2031 g Sbst. in 15.02 g Benzol: Δ 0.45°. — C₉H₁₀O₃. Ber. Mol.-Gew. 166. Gef. Mol.-Gew. 150.

Isomerisation des Benzyl-glykolaldehyds.

Um die Umwandlung des Benzyl-glykolaldehyds zum Oxy-keton durchzuführen, wurde eine alkohol. Lösung des Oxy-aldehyds mit einer kleinen Menge Schwefelsäure (1 g Oxy-aldehyd, 8 ccm 96-proz. Alkohol und 0.1 g Schwefelsäure, d. h. gegen 14% Säure in alkohol. Lösung) 6–7 Stdn. in zugeschmolzenem Rohre auf 130–135° erhitzt, wobei eine gleichmäßig gelbe Flüssigkeit mit angenehmem Geruch entstand. Die Schwefelsäure wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert, der Alkohol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Äther verdünnt, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Äthers im Vakuum destilliert. Aus 24 g Oxy-aldehyd wurden in mehreren Versuchen 19.2 g (80% d. Th.)

¹⁴⁾ Beilsteins Handbuch d. Organ. Chem., 4. Aufl., VII. Bd., S. 292.

¹⁵⁾ Beilsteins Handbuch d. Organ. Chem., 4. Aufl., X. Bd., S. 256.

¹⁶⁾ I. c.

Rohprodukt erhalten. Bei wiederholten Destillationen entsteht eine niedrigsiedende Fraktion, die auch als Dampf gelbgrün gefärbt ist. Deshalb wurde das Isomerisations-Produkt nur 1-mal der Destillation unterworfen und die erhaltenen Fraktionen analysiert:

1. Sdp.₁₃ 113—115° 2 g; 2. Sdp.₁₃ 115—130° 4 g,
3. Sdp.₁₃ 130—132° 11.3 g; Rest 0.8 g.

I. Fraktion (Sdp.₁₃ 113—115°): Diese Fraktion enthielt hauptsächlich ein Diketon: Acetyl-benzoyl¹⁷⁾.

0.1207, 0.1235 g Sbst.: 0.3218, 0.3295 g CO₂, 0.0607, 0.0625 g H₂O.
C₉H₈O₂. Ber. C 72.97, H 5.41. Gef. C 72.71, 72.96, H 5.51, 5.62.

Das erhaltene Diketon lieferte ein Dioxim mit dem Schmp. 238—239° (lange Nadeln aus 80-proz. Alkohol).

0.1000 g Sbst.: 13.6 ccm N (11°, 756.7 mm). — C₆H₁₀O₂N₂. Ber. N 15.73. Gef. N 16.06.

II. Fraktion (Sdp.₁₃ 115—130°): Durch 19-stdg. Oxydation dieser Fraktion mit Fehlingscher Lösung (1 ccm entspricht 0.01668 g Jod) im siedenden Wasserbade entstand reines Acetyl-benzoyl mit einer kleinen Beimischung von einer orangefarbigen, krystallisierenden Substanz vom Schmp. 230°, die wahrscheinlich *p*-Diphenylchinon¹⁸⁾ ist. Die Titration der erhaltenen Flüssigkeit zeigte, daß diese Fraktion ein Gemisch von 45% Oxy-keton und 55% Diketon enthielt.

III. Fraktion (Sdp.₁₃ 130—132°) bestand aus reinem Phenyl-acetyl-carbinol¹⁹⁾.

0.1111, 0.1381 g Sbst.: 0.2933, 0.3655 g CO₂, 0.0680, 0.0857 g H₂O.
C₉H₁₀O₂. Ber. C 72.00, H 6.66. Gef. C 72.20, 72.19, H 6.80, 6.89.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50): 0.3041, 0.4102 g Sbst. in 10.25, 12.03 g Benzol: Δ 0.92°, 1.10°.

C₉H₁₀O₂. Ber. Mol.-Gew. 150. Gef. Mol.-Gew. 161, 155.

Das erhaltene Produkt lieferte in theoretischer Ausbeute ein Semicarbazone, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol und Toluol bei 194° schmolz.

0.1200 g Sbst.: 0.2557 g CO₂, 0.0693 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 21 ccm N (16°, 770 mm).
C₁₀H₁₃O₂N₃. Ber. C 57.97, H 6.28, N 20.29. Gef. C 57.89, H 6.4, N 20.58.

Die Struktur des erhaltenen Oxy-ketons wurde durch Oxydation des aus ihm gewonnenen Glykols, des Methyl-hydrobenzoins [Methyl-1-diphenyl-1,2-äthandiols-1,2)] festgestellt.

Das Methyl-hydrobenzoin wurde aus 2.6 g Oxy-keton, 1 g Magnesium und 7.5 g Brom-benzol synthetisiert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein dickes Öl, das allmählich krystallisierte. Nach Befreiung von den Ölresten auf einer Tonplatte und Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das Glykol²⁰⁾ bei 103°. Mit konz. Schwefelsäure lieferte die Substanz eine tief rote Färbung, die nach Zersetzung mit Wasser verschwand.

0.1861, 0.1575 g Sbst.: 0.5409, 0.4588 g CO₂, 0.1173, 0.1099 g H₂O.
C₁₅H₁₆O₂. Ber. C 79.40, H 6.87. Gef. C 79.27, 79.45, H 7.00, 7.12.

¹⁷⁾ Beilsteins Handbuch d. Organ. Chem., 4. Aufl., VII. Bd., S. 677.

¹⁸⁾ Beilsteins Handbuch d. Organ. Chem., 4. Aufl., VII. Bd., S. 825. Dieses Produkt entstand auch bei Einwirkung von Fehlingscher Lösung auf Benzyl-glykolaldehyd.

¹⁹⁾ Wren, Journ. chem. Soc. London **95**, 1583 [1909]; Auwers, C. **1928**, I 2607; Faworsky, Bull. Soc. chim. France **43**, 551 [1928].

²⁰⁾ Beilsteins Handbuch d. Organ. Chem., 4. Aufl., VI. Bd., S. 1011.

Die Oxydation des erhaltenen Glykols zu Acetophenon und Benzoesäure bestätigte einwandfrei, daß dem erhaltenen Glykol die Struktur des Methyl-hydrobenzoins zukommt, und also auch daß die Isomerisation des Benzyl-glykolaldehyds Phenyl-acetyl-carbinol liefert. Aus Methyl-benzoyl-carbinol wäre bei der Synthese Diphenyl-2,2-methyl-1-äthandiol-(1,2) entstanden, aus einem primären Oxy-keton — Phenyl-acetol — ein *asymm.* Phenyl-benzyl-äthylenglykol. Diese beiden Glykole können bei der Oxydation kein Acetophenon liefern.

1.5 g Methyl-hydrobenzoin (Schmp. 103—104°) wurden mit 1.5 g Chromtrioxyd in 50 ccm 80-proz. Essigsäure oxydiert. Die Reaktion verlief schon bei gewöhnlicher Temperatur, und erst nach ihrem Aufhören wurde das Gemisch auf 60—70° erhitzt. Aus den sauren Oxydationsprodukten wurde nur Benzoesäure (Schmp. 121°) erhalten, die durch leichte Sublimation und durch ihr Silbersalz charakterisiert wurde.

0.2030, 0.2595 g Sbst.: 0.0955, 0.1222 g Ag.

$C_6H_5O_2Ag$. Ber. Ag 47.16. Gef. Ag 47.04, 47.09.

Die neutralen Produkte bestanden aus Acetophenon²¹⁾, des ein Semi-carbazon mit dem Schmp. 200—204° lieferte.

0.1000, 0.1199 g Sbst.: 0.2236, 0.2682 g CO_2 , 0.0585, 0.0701 g H_2O . — 0.1091 g Sbst.: 22.5 ccm N (17°, 765 mm). — 0.0832 g Sbst.: 17.1 ccm N (17°, 765 mm).

$C_9H_{11}ON_3$. Ber. C 61.02, H 6.21, N 23.73. Gef. C 60.98, 61.01, H 6.50, 6.48, N 23.98, 23.90.

Die Untersuchungen wurden teilweise mit materieller Unterstützung des Komitees für die Chemisation der U. d. S. S. R. ausgeführt, dem wir zu Dank verpflichtet sind.

426. W. Manchot und G. Lehmann: Über einwertiges Platin¹⁾.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1930.)

Das Verhalten des Platins führt leicht zu dem Eindruck, daß aus seinen Verbindungen durch Reduktionsmittel mit großer Leichtigkeit stets die metallische Stufe entstehen müsse. Daher erschien die Aussicht, die einwertige Stufe des Platins zu bekommen, von vornherein gering. Indessen hat die Beschäftigung mit Platinverbindungen mir gezeigt, daß von der zweiwertigen Stufe zum Metall doch noch ein ziemlicher Sprung ist; denn durch Kohlenoxyd konnte — bei Abwesenheit von Wasser — selbst unter hchem Drück bisher nur das Carbonyl $PtCl_2(CO)_3$ der zweiwertigen Stufe erhalten werden im Gegensatz zum Ruthenium, bei welchem das Carbonyl der einwertigen Stufe $RuBr(CO)$ gewonnen wurde²⁾. Ich habe deshalb das Problem der Reduktion von Platinverbindungen zur einwertigen Stufe weiter verfolgt, und es gelang, ausgehend von dem komplexen Cyanür des zweiwertigen Platins, eine Lösung zu erhalten, welche stark reduzierende Eigenschaften besitzt.

²¹⁾ Beilsteins Handbuch d. Organ. Chem., 4. Aufl., Bd. VII, S. 271.

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung der Münchener Chem. Gesellschaft am 17. 7. 1930. vergl. Chem.-Ztg. 54, 620 [1930]. ²⁾ Manchot u. Enk, B. 63, 1635 [1930].