

183. W. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken.

[XIII. Mitteilung.]

(Eingegangen am 12. März 1908.)

Hydrogenisation von aromatischen Aminen und Chinolin in Gegenwart von Nickeloxyd.

Bei der Reduktion aromatischer Amine in Gegenwart von reduziertem Nickel¹⁾ unter gewöhnlichem Drucke findet immer Bildung von Nebenprodukten statt, welche die Ausbeuten an den normalen Reaktionsprodukten stark beeinträchtigen. Besonders störend sind sie bei der Reduktion des Diphenylamins, welches unter diesen Bedingungen äußerst unbefriedigend hydrogenisiert wird, viel Nebenprodukte und nur wenig des normalen Reaktionsproduktes, Dicyclohexylamin, gibt. Was das Chinolin betrifft, läßt es sich nach den Versuchen von M. Padoa und A. Carughi²⁾ auf diese Weise nicht hydrogenisieren; in Gegenwart von Nickel und Wasserstoff geht Chinolin in Methylketol über. Wenn man aber aromatische Amine und Chinolin nach meinem Verfahren im Hochdruckapparat in Gegenwart von Nickeloxyd als Katalysator hydrogenisiert, ändert sich der Charakter der Reaktion, und es werden andere Geschwindigkeiten und Ausbeuten erhalten. Bisher habe ich auf diese Weise Anilin, Diphenylamin und Chinolin hydrogenisiert.

Anilin. Zur Hydrogenisation im Hochdruckapparat wurden auf 30 g Anilin 2 g Nickeloxyd genommen und der Wasserstoffdruck auf 115—120 Atm. gebracht. Nach einem 40—50-stündigen Erhitzen auf 220—230° war keine Druckverminderung mehr zu bemerken; nach Abkühlung des Apparates wurde das flüssige Reaktionsprodukt der Destillation unterworfen. Die Ausbeute an normalem Reaktionsprodukt, Hexahydro-anilin, betrug 40—50% (bedeutend mehr, als nach dem Verfahren von Sabatier³⁾). Von anderen Reaktionsprodukten wurden Anilin, Dicyclohexylamin und Cyclohexylanilin ausgeschieden, die letzteren zwei mit einer Ausbeute von gegen 10%. Das in dem Apparat hinterbliebene Gas bestand aus reinem Wasserstoff.

Diphenylamin. 25 g Diphenylamin wurden mit 2 g Nickeloxyd verrieben und im Apparat mit einem Wasserstoffdruck von 125 Atm. bei 225—230° während 36—50 Stunden erhitzt, bis keine Druckverminderung mehr zu bemerken war und die Reaktion als beendet

¹⁾ Sabatier und Sanderens, Ann. chim. phys. [8] 382 [1905].

²⁾ Atti R. Acad. [5] 15, III, 113 [1907].

³⁾ Ann. chim. phys. [8] 376 [1905].

angenommen werden konnte. Das flüssige Reaktionsprodukt bestand zum größten Teil aus einer bei 254—255° siedenden Fraktion, welche reines Dicyclohexylamin, $C_6H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_{11}$, enthält.

0.2148 g Sbst.: 0.6302 g CO_2 , 0.2516 g H_2O .

$C_6H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_{11}$. Ber. C 79.55, H 12.71, N 7.75.

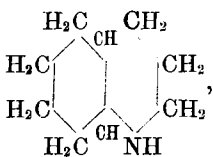
Gef. » 80.01, » 13.10, » 7.77.

Das auf diese Weise dargestellte Dicyclohexylamin besitzt alle Eigenschaften eines sekundären, aliphatischen Amins und erstarrt in einer Schnee-Kochsalz-Kältemischung zu einer krystallinischen Masse. Das chlorwasserstoffsäures Salz läßt sich aus seiner wäßrigen Lösung in Form von Nadeln gut umkrystallisieren.

Außer diesem Hauptprodukte wurde eine geringe Menge eines Cyclohexylamins mit dem Sdp. 275° erhalten.

Angesichts der sehr guten Ausbeute an Dicyclohexylamin, läßt sich diese Reaktion als Darstellungsmethode empfehlen.

Chinolin. 20 g Chinolin wurden mit 2 g Nickeloxyd unter einem Wasserstoffdruck von 110 Atm. 12—20 Stunden auf 240° erhitzt. Wenn man die Hydrogenisation bis zu Ende führt, erhält man ein festes Produkt, welches nach dem Extrahieren mit Äther beinahe vollständig bei 207—210° unter gewöhnlichem Druck siedet und nach dem Erstarren bei 45.5° schmilzt. Die Analyse zeigte, daß dieses Reaktionsprodukt aus reinem Dekahydrochinolin,



bestand.

0.2278 g Sbst.: 0.6448 g CO_2 , 0.2552 g H_2O .

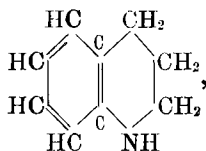
$C_9H_{17}N$. Ber. C 77.69, H 12.23, N 10.07.

Gef. » 77.20, » 12.44, » 10.07.

Das Dekahydrochinolin wird in nadelförmigen Krystallen mit einem zum Teil an Amine erinnernden Geruch erhalten; es raucht an der Luft, absorbiert energisch Kohlensäure unter Bildung des entsprechenden Salzes und ist zerfließlich. Sein chlorwasserstoffsäures Salz ist in Wasser und Alkohol löslich und krystallisiert gut aus letzterem.

Wenn die Hydrogenisation des Chinolins nicht bis zu Ende geführt wird, erhält man außer dem Dekahydrochinolin noch ein flüssiges

Produkt, das bei 250—255° siedet und hauptsächlich aus Tetrahydrochinolin,



besteht.

$C_9H_{11}N$. Ber. N 10.52. Gef. N 10.44, 10.54.

Das Pikrat des Tetrahydrochinolins, erhalten durch Zusammen-
gießen der heißen alkoholischen Lösungen von Tetrahydrochinolin und
von Pikrinsäure, krystallisiert in goldfarbigen Nadeln.

$C_9H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. N 15.49. Gef. N 14.48, 14.62.

Auf diese Weise läßt sich bei hohem Drucke aus Chinolin mit
Leichtigkeit Dekahydrochinolin darstellen, und mit großer Wahr-
scheinlichkeit kann man voraussetzen, daß auch andere ähnliche organische
Basen unter diesen Bedingungen eben solche normalen Hydrogenisations-
produkte bilden werden.

St. Petersburg, den 10./23. Februar 1908.

184. W. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken.

[XIV. Mitteilung.]

(Eingegangen am 12. März 1908.)

Hydrogenisation des Benzaldehydes und des Benzyl-
alkohols in Gegenwart von Eisen.

In meinen früheren Arbeiten¹⁾ habe ich gezeigt, daß aliphatische
Aldehyde und Ketone in meinem Hochdruckapparat bei hohen Drucken
durch Wasserstoff in Gegenwart von Eisen zu den entsprechenden
Alkoholen reduziert werden. Nun war es interessant, auch die Re-
duktion des Benzaldehyds und diejenige aromatischer Ketone mit
der Carbonylgruppe in der Seitenkette zu den entsprechenden Alko-
holen unter denselben Bedingungen zu untersuchen, umsomehr, da in
Gegenwart von Nickeloxyd, wie meine Versuche gezeigt hatten²⁾,
aromatische Aldehyde, Ketone und Alkohole ziemlich leicht zu Poly-
methylenkohlenwasserstoffen reduziert werden. Der mir zur Hydro-

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1270 [1907]. ²⁾ Chem. Zentralbl. **1906**, II, 86.