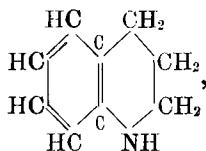


Produkt, das bei 250—255° siedet und hauptsächlich aus Tetrahydrochinolin,



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 Wahrscheinlichkeit kann man voraussetzen, daß auch andere ähnliche organische Basen unter diesen Bedingungen eben solche normalen Hydrogenisationsprodukte 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 Benzylalkohols in Gegenwart von Eisen.

In meinen früheren Arbeiten<sup>1)</sup> 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 Reduktion des Benzaldehyds und diejenige aromatischer Ketone mit der Carbonylgruppe in der Seitenkette zu den entsprechenden Alkoholen unter denselben Bedingungen zu untersuchen, umsomehr, da in Gegenwart von Nickeloxyd, wie meine Versuche gezeigt hatten<sup>2)</sup>, aromatische Aldehyde, Ketone und Alkohole ziemlich leicht zu Polymethylenkohlenwasserstoffen reduziert werden. Der mir zur Hydro-

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

genisation von Prof. Bischoff freundlichst übersandte *p*-Xylylenalkohol ging im Hochdruckapparat in Gegenwart von Nickeloxylol vollständig in *p*-Hexahydro-xylol über, ungeachtet der zur Hydrogenisation angewandten möglichst niedrigen Temperatur.

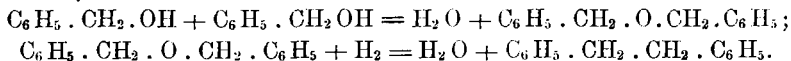
40 g Benzaldehyd wurden in den Hochdruckapparat mit dem eisernen Rohr eingeführt, der Wasserstoffdruck auf 100 Atmosphären gebracht und der Apparat während 12 Stunden auf 280° erhitzt, bis keine Druckverminderung mehr zu bemerken war. Das Reaktionsprodukt bestand aus Wasser und einer Flüssigkeit, welche Toluol, ein wenig unveränderten Aldehyd, bedeutende Mengen eines Kohlenwasserstoffes mit dem Sdp. 280—290° und Verharzungsprodukte enthielt. Der gebildete Kohlenwasserstoff erwies sich als Dibenzyl:

0.1890 g Sbst.: 0.6434 g CO<sub>2</sub>, 0.1318 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.36, » 7.75.

Auf Grund dieser Resultate konnte man voraussetzen, daß dabei Benzaldehyd zunächst zu Benzylalkohol reduziert wird, welcher bei der weiteren Reduktion zum Teil Toluol bildet, zum Teil aber unter Wasserverlust in Benzyläther umgewandelt wird, und daß dieser letztere in Gegenwart von Wasserstoff Dibenzyl, zum Teil auch Toluol, bildet.



Diese Deutung des Reaktionsverlaufes mußte durch die Untersuchung der Zersetzung des Benzylalkohols in Gegenwart von Wasserstoff bestätigt werden.

50 g Benzylalkohol wurden im eisernen Rohr des Hochdruckapparates unter einem Wasserstoffdruck von 96 Atmosphären während 6 Stunden auf 350—360° erhitzt. Nach dem Erkalten waren im Apparat 40 Atmosphären Wasserstoffdruck geblieben; die Reaktionsprodukte bestanden aus Wasser (8 g) und einer Flüssigkeit (37 g), welche zwischen 110° und 310° destillierte. Die erste Fraktion, 110—130° (14 g), bestand hauptsächlich aus Toluol; die zweite Fraktion, 130—270° (11 g), enthielt Benzylalkohol, Benzaldehyd und Dibenzyl, und die dritte Fraktion endlich, 270—310° (9 g), erstarrte zu einer kristallinischen Masse und bestand aus fast reinem Dibenzyl.

0.2288 g Sbst.: 0.7732 g CO<sub>2</sub>, 0.1578 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.17, » 7.67.

Die oben gegebene Deutung der Reaktion wird folglich durch diesen Versuch vollkommen bestätigt. Zu demselben Schluß führen

auch Versuche über die Reduktion des Benzaldehydes und des Benzylalkohols ohne die Kontaktwirkung des Eisens. Wenn die Reduktion des Benzaldehydes im Hochdruckapparat mit einem kupfernen Rohr bei 310—315° vorgenommen wird, findet keine einigermaßen bemerkbare Bildung von Dibenzyl statt. Wie ich früher gezeigt habe<sup>1)</sup>, wird Benzaldehyd im kupfernen Rohr von Wasserstoff sogar unter hohem Druck nicht zum entsprechenden Alkohol reduziert, und folglich kann man die Nichtbildung des Dibenzyls aus Benzaldehyd mit der Tatsache in Zusammenhang bringen, daß dabei auch kein Benzylalkohol gebildet wird. Wenn man aber vom Benzylalkohol ausgeht und ihn im kupfernen Rohr des Apparates durch Wasserstoff bei 400° reduziert, wird er zum Teil in Toluol, zum Teil in Dibenzyl umgewandelt. Die Analyse des erhaltenen Kohlenwasserstoffes gab folgende Resultate:

0.1954 g Sbst.: 0.6608 g CO<sub>2</sub>, 0.1392 H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.93, » 7.92.

Infolge der höheren Temperatur ist dabei freilich die Ausbeute an Dibenzyl geringer und die Verharzung größer.

Beim Erhitzen des Benzylalkohols im eisernen Rohr des Apparates, ohne Einführen von Wasserstoff, auf 400° findet eine Zersetzung in Benzaldehyd und Wasserstoff statt, wie ich es schon früher für andere Alkohole gezeigt hatte; der gebildete Benzaldehyd zersetzt sich dabei weiter in Benzol und Kohlenoxyd, der entstehende Wasserstoff aber reduziert den noch unzersetzten Benzylalkohol zum Teil zu Toluol, zum Teil zu Dibenzyl.

Alle beschriebenen Versuche führen folglich zu dem Schlusse, daß die Bildung des Dibenzyls aus Benzaldehyd unter hohem Wasserstoffdruck und in Gegenwart von Eisen als Katalysator ihre Erklärung in den angeführten Reaktionen findet.

St. Petersburg, den 7./20. Februar 1908.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 1273 [1907].