

186. W. Ipatiew und O. Philipow: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken.

[XVI. Mitteilung.]

(Eingegangen am 13. März 1908.)

Hydrogenisation aromatischer Äther, Ester und Säuren in Gegenwart von Nickeloxyd.

Nach den vorhergehenden Untersuchungen von W. Ipatiew¹⁾ werden bei der Hydrogenisation aromatischer Alkohole, Aldehyde und Ketone mit der Hydroxyl- und Carbonylgruppe in der Seitenkette die entsprechenden Kohlenwasserstoffe gebildet. Was die Hydrogenisation aromatischer Äther und Ester in Gegenwart von Nickeloxyd unter hohem Druck betrifft, so konnte man auf Grund der früheren Resultate auf eine gute Ausbeute an vollkommen hydrogenisierten Produkten kaum rechnen, und wenn diese Untersuchung dessen ungeachtet vorgenommen wurde, geschah es zum Teil in der Absicht, zugleich auch den Zerfall dieser Verbindungen unter den angegebenen Bedingungen kennen zu lernen. Die Versuche bestätigten unsere Voraussetzungen über die Hydrogenisation, klärten vieles in der Reaktion des Zerfalls auf und gaben außerdem die Möglichkeit, eine gute Hydrogenisationsmethode für aromatische Säuren auszuarbeiten.

Phenyläther. 20 g Phenyläther und 2 g Nickeloxyd wurden mit 100 Atm. Wasserstoffdruck auf 230° während 10—12 Stunden erhitzt, bis keine Druckverminderung mehr zu bemerken war. Die verbrauchte Wasserstoffmenge ist etwas größer, als zur völligen Hydrogenisation erforderlich war; das zurückgebliebene Gas bestand aus reinem Wasserstoff. Das Reaktionsprodukt bestand aus einer Flüssigkeit, welche bei der Destillation zwischen 80° und 270° siedete. Bei der Fraktionierung wurden zwei Hauptfraktionen ausgeschieden: 1. mit dem Sdp. 80—82°, aus Hexahydrobenzol bestehend, und 2. eine bei 160—163° siedende Fraktion, welche beim Stehen zu einer festen Masse erstarrte und aus reinem Hexahydrophenol bestand. Außer diesen zwei Hauptfraktionen wurde immer in geringer Menge eine dritte, bei 275—277° unter gewöhnlichem Druck unzersetzt siedende Fraktion als eine dicke Flüssigkeit mit einem eigenartigen Geruch erhalten. Die Analyse dieser Fraktion ergab folgende Resultate:

0.2078 g Sbst.: 0.6074 g CO₂, 0.2330 g H₂O.

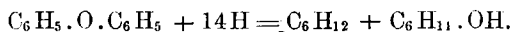
C₆H₁₁.O.C₆H₁₁. Ber. C 79.12, H 12.08.

Gef. » 79.72, » 12.46.

Nach der Analyse und den Eigenschaften zu urteilen, müßte diese Fraktion aus Cyclohexyläther bestehen, der sich entweder un-

¹⁾ Diese Berichte **41**, 993 [1908].

mittelbar durch Hydrogenisation des Phenyläthers bilden konnte oder auch aus Hexahydrophenol, wobei das letztere sich durch Hydrogenisation des Phenols bilden kann, welches zugleich mit Benzol als Zerfallprodukt des ursprünglichen Phenyläthers in Gegenwart von Wasserstoff und Nickeloxyd auftritt:



Um zu bestimmen, welche von diesen Voraussetzungen den Tatsachen besser entspricht, wurde eine größere Menge Phenol unter hohem Druck mit Nickeloxyd hydrogenisiert. Aus dem resultierenden Produkt wurde nach Abscheidung des Hexahydrophenols eine bei 275—278° siedende Fraktion erhalten, mit demselben Geruch und denselben Eigenschaften, wie sie beim Phenyläther erhalten wurde. Ihre Analyse ergab:

0.1752 g Sbst.: 0.5128 g CO₂, 0.1780 g H₂O.

C₆H₁₁ · O · C₆H₁₁. Ber. C 79.12, H 12.08.

Gef. » 79.83, » 11.29.

Auf diese Weise bildet sich der Cyclohexyläther auch bei der Hydrogenisation des Phenols aus 2 Mol. Hexahydrophenol durch Abspaltung 1 Mol. Wasser in Gegenwart von Nickeloxyd, welches, wie man daraus sieht, auch eine dehydratisierende Wirkung ausüben kann. Wir müssen folglich annehmen, daß bei der Hydrogenisation des Phenyläthers zunächst seine Spaltung und darauf die Hydrogenisation der Spaltungsprodukte erfolgt.

Phthalsäure-äthylester. 20 g dieses Esters wurden mit 2 g Nickeloxyd unter einem Druck von 100 Atm. Wasserstoff im Hochdruckapparat erhitzt. Die Hydrogenisation wurde bei 250°, 300° und 325° vorgenommen, und es wurde so lange erhitzt, bis der Wasserstoffdruck nicht mehr fiel. Bei allen diesen Temperaturen war der Verbrauch an Wasserstoff bedeutend geringer, als es zur Überführung des aromatischen Kerns in den Polymethylenring erforderlich wäre. Das hinterbleibende Gas enthielt außer Wasserstoff noch Kohlensäure und Methan, deren Menge mit der Temperatur des Versuchs zunahm.

Das flüssige Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert, mit Calciumchlorid getrocknet und der Destillation unterworfen, wobei folgende Fraktionen gesammelt wurden: 1. 220—250°, 2. 250—280° und 3. 280—290°. Die erste und die dritte Fraktion waren bedeutend größer als die zweite und an Menge einander beinahe gleich. Nach dem Verseifen der ersten Fraktion wurde eine feste Säure erhalten, welche nach dem Umkrystallisieren bei 102—103° schmolz. Ihre Analyse gab folgende Zahlen:

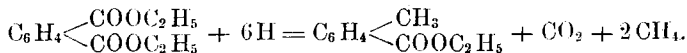
0.1678 g Sbst.: 0.4288 g CO₂, 0.0920 g H₂O.

C₈H₈O₂. Ber. C 70.59, H 5.89.

Gef. » 69.89, » 6.09.

0.0748 g Sbst. erforderten beim Titrieren 5.5 ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH-Lösung, ber. für C₈H₈O₂ 5.5 ccm.

Nach der Analyse und den angeführten Eigenschaften ist die erhaltene Säure *o*-Toluylsäure; sie mußte sich nach folgender Reaktion gebildet haben:



Aus der Fraktion 280—290° erhält man nach dem Verseifen ebenfalls eine feste Säure, welche, nach ihrem Schmelzpunkt und ihren Eigenschaften zu urteilen, hauptsächlich aus Phthalsäure besteht. Wenn man in derselben eine Beimengung von Hexahydrophthalsäure auch vermuten könnte, so muß dieselbe doch sehr gering sein. Bei der Hydrogenisation des Phthalsäureäthylesters bei höherer Temperatur (325°) erhält man zugleich merkbare Mengen Benzoesäure.

Angesichts der bei der Hydrogenisation der Ester aromatischer Säuren erhaltenen ungünstigen Resultate verzichteten wir vor der Hand auf die eingehende Untersuchung dieser Reaktion und wandten uns unmittelbar zur Untersuchung der Hydrogenisation von Salzen aromatischer Säuren.

Eine neue Methode der Hydrogenisation aromatischer Säuren.

Phthalsäure. 20 g auf dem Wasserbad und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknetes phthalsäures Kalium wurden in der Reibschale mit 2—3 g Nickeloxyd verrieben und mit 100 Atm. Wasserstoffdruck während 9 Stunden auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten des Apparats war der Druck auf 23 Atm. gefallen, was einer beinahe vollkommenen Hydrogenisation des aromatischen Kerns entsprach; das hinterbliebene Gas bestand aus Wasserstoff mit einer geringen (2—3%) Beimengung von Methan. Das Reaktionsprodukt bestand aus einem festen Salz; es wurde mit heißem Wasser extrahiert, vom Nickeloxyd abfiltriert und mit einem geringen Überschuß von verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die ausgeschiedene feste Säure wurde mit Wasser gewaschen, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und zur Entfernung der Benzoesäure mit Chloroform behandelt. Die auf diese Weise gereinigte Säure hatte keinen konstanten Schmelzpunkt; sie schmolz zwischen 196° und 215°, also bedeutend höher als Phthalsäure. Um uns zu überzeugen, daß die erhaltene Säure *trans*-Hexahydro-

phthalsäure enthält, haben wir ihr Calciumsalz durch Sättigen mit Kalkwasser bereitet¹⁾. Sofort begann die Ausscheidung des unlöslichen Calciumsalzes in großer Menge, was unzweifelhaft darauf deutete, daß eine Umwandlung des Phthalsäuresalzes in das Salz der Hexahydrophthalsäure stattgefunden hatte. Um nun zu ermitteln, wie glatt die Hydrogenisation vor sich geht, haben wir Analysen der in verschiedenen Versuchen erhaltenen und auf die angeführte Weise gereinigten Säure ausgeführt.

I. 0.2000 g Sbst.: 0.4112 g CO₂, 0.1210 g H₂O. — II. 0.1844 g Sbst.: 0.3810 g CO₂, 0.1040 g H₂O.

C₆H₁₀(COOH)₂. Ber. C 55.71, H 6.98.
 Gef. I. » 56.07, » 6.70.
 » II. » 56.30, » 6.31.

Die Säure krystallisiert aus Wasser in Blättchen, aus Aceton in Nadeln; sie entfärbt Kaliumpermanganat nicht und scheidet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Wasser aus. Nach ihrem Schmelzpunkt zu urteilen, enthält die Säure wahrscheinlich außer der fumaroiden auch die maleinoide Form und wahrscheinlich auch noch eine geringe Menge Phthalsäure. Um die Säure von den letzten Spuren der Phthalsäure zu befreien, ist es zweckmäßig, das bei der Hydrogenisation erhaltene Kaliumsalz der Hexahydrophthalsäure nach dem Lösen in Wasser und Abfiltrieren vom Nickeloxyd zur Trockne abzudampfen, mit Nickeloxyd zu mischen und von neuem zu hydrogenisieren; nach dieser Behandlung enthält die Hexahydrophthalsäure keine Phthalsäure mehr. Bei 300° werden nur Spuren Benzoesäure gebildet, welche leicht durch Behandlung des Produkts mit Chloroform entzogen werden, in dem die Hexahydrophthalsäure unlöslich ist.

Wenn man die Hydrogenisation der Phthalsäure bei höherer Temperatur leitet, enthalten die Gase mehr Methan und das Reaktionsprodukt mehr Benzoesäure; bei 250° wird schon viel Benzoesäure gebildet, und die Gase enthalten 32.2% CH₄ und 66.8% H₂; die verbrauchte Wasserstoffmenge ist beinahe doppelt so groß, als es zur Hydrogenisation des aromatischen Kernes erforderlich wäre.

Wenn man über ein Gemisch von phthalsaurem Kalium mit Nickeloxyd in einem Glasrohr bei 300—350° während 8—10 Stunden Wasserstoff leitet, findet keine Hydrogenisation statt, und die nach dem Versuch aus dem Salze ausgeschiedene Säure ist Phthalsäure.

C₆H₄(COOH)₂. Ber. C 57.83, H 3.62.
 Gef. » 58.14, » 4.27.

¹⁾ Ann. d. Chem. **258**, 216 [1890].

Nur unter Druck findet folglich in Gegenwart von Nickeloxyd eine Hydrogenisation der Phthalsäure statt, und da die Reaktion ziemlich rasch vor sich geht und eine sehr gute Ausbeute gibt, kann man sie als eine gute Darstellungsweise der Hexahydrophthalsäuren empfehlen; sie ist bedeutend bequemer, als das frühere Verfahren durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Monobromhexahydrophthalsäure (A. v. Baeyer)¹⁾.

Der hohe Druck allein bewirkt aber keine Hydrogenisation des Phthalsäuresalzes, denn ein spezieller Versuch ohne Nickeloxyd als Katalysator zeigte uns, daß dabei nicht einmal Spuren Hexahydrophthalsäure gebildet werden.

Benzoessäure. Zunächst wurde zur Hydrogenisation der Benzoesäure ihr im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknetes Kaliumsalz genommen und der Versuch in derselben Weise wie bei der Phthalsäure geleitet. Die Druckverminderung im Apparat und die Untersuchung der erhaltenen Säure zeigten auch in diesem Falle unzweifelhaft, daß eine Hydrogenisation des aromatischen Kernes unter Bildung von Hexahydrobenzoessäure stattfindet. Aus einer ganzen Reihe von Versuchen mit wechselnder Reaktionsdauer und Temperatur konnte man jedoch konstatieren, daß die Hydrogenisation nicht bis zu Ende geht, sondern nur bis zu einer gewissen Grenze, denn es wurde immer ein Gemisch von Hexahydrobenzoessäure mit unveränderter Benzoessäure erhalten. Auf Grund der Analysen konnte man feststellen, daß bei 300—320° ungefähr 40—50% Hexahydrobenzoessäure gebildet werden. Bei Erhöhung der Hydrogenisationstemperatur (auf 400°) enthält das im Apparat nachbleibende Gas viel Methan und die Ausbeute an Hexahydrobenzoessäure wird geringer. Bei einer nochmaligen Hydrogenisation des Produktes von der ersten Hydrogenisation vergrößert sich die Ausbeute an Hexahydrobenzoessäure, aber nur wenig.

Da nun nach diesen Resultaten die Methode zur Darstellung größerer Mengen Hexahydrobenzoessäure wenig geeignet erschien, wurden neue Versuche mit dem entsprechenden Natriumsalze, statt des Kaliumsalzes, vorgenommen, und schon der erste Versuch zeigte, daß dieses Salz eine bedeutend größere Hydrogenisationsgeschwindigkeit aufweist und gleich bei der ersten Hydrogenisation eine sehr gute Ausbeute an Hexahydrobenzoessäure gibt. Wie verschieden die Hydrogenisationsgeschwindigkeiten des Kaliumbenzoates und des Natriumbenzoates sind, kann man aus der folgenden Tabelle ersehen.

¹⁾ Ann. d. Chem. **259**, 214 [1890].

C ₆ H ₅ .COOK			C ₆ H ₅ .COONa		
Zeit in Stunden	Temperatur	P in Atm.	Zeit in Minuten	Temperatur	P in Atm.
—	20°	100	—	20°	100
2 ¹ / ₂	300°	170	10	150°	115
3	305°	170	25	200°	129
4	310°	170	53.5	280°	147
5	310°	170	55	290°	139
6	305°	169	60	302°	124
7	300°	166	65	300°	120
8	300°	166	70	300°	116
9	300°	165	80	300°	111
10	300°	165	90	300°	108
10	20°	90	120	300°	107
—	—	—	180	300°	102
—	—	—	240	300°	100
—	—	—	270	300°	99
—	—	—	300	300°	99
—	—	—	360	300°	99
—	—	—	480	20°	58

Aus dieser Tabelle sieht man, daß die Hydrogenisation des Kaliumsalzes bei 300° ihre Grenze nach 9 Stunden erreicht, während für das Natriumsalz die Grenze schon nach 4 Stunden (240 Minuten) erreicht ist. Die Größe $\left(\frac{dP}{dT}\right)$ erreicht für das Natriumsalz beinahe den Wert von 5, während sie für das Kaliumsalz ganz unbedeutend ist. Die Hydrogenisationsgeschwindigkeit des Natriumbenzoats nähert sich derjenigen des Benzols unter Druck in Gegenwart von Nickeloxyd. Ein so überraschendes Resultat beim Ersatz des Kaliumsalzes durch das Natriumsalz läßt sich augenblicklich nicht erklären, wird aber bei weiteren Untersuchungen in diesem Gebiet von Interesse sein.

Das nach der Hydrogenisation erhaltene Natriumsalz wurde vom Nickeloxyd abgeschieden und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei sich ein Öl abschied, das mit Äther extrahiert, mit Calciumchlorid getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen wurde. Der bei weitem größte Teil siedete bei 236—237° und nur eine verhältnismäßig geringe Fraktion ging zwischen 240 und 248° über. Die erste Fraktion bestand hauptsächlich aus Hexahydrobenzoesäure, die zweite Fraktion enthielt zum größten Teil Benzoesäure. Zur Darstellung reiner Hexahydrobenzoesäure ist es deshalb zu empfehlen, zwei nach einander folgende Hydrogenisationen des Natriumbenzoats bei 300° vorzunehmen. Das auf diese Weise erhaltene Produkt gibt schon bei der ersten Destillation über 60% einer bei 235—236°, also innerhalb eines

Grades, siedenden Hexahydro-benzosäure. Die Analyse dieser Fraktion gab folgende Resultate:

$C_6H_{11}.COOH$. Ber. C 65.63, H 9.36.
Gef. » 65.77, 66.00, » 8.88, 8.84.

Die so erhaltene Hexahydrobenzoesäure ist eine ölige Flüssigkeit mit einem ein wenig an Valeriansäure erinnernden Geruch; nach längerem Stehen krystallisiert dieses Öl in Prismen mit dem Schmelzpunkt 30—31°. Kaliumpermanganat wird vom Kaliumsalz der Säure nicht entfärbt. Überhaupt zeigt die Säure alle Eigenschaften der von Aschan¹⁾ und W. Markownikow²⁾ erhaltenen Hexahydrobenzoesäure. Ihr am meisten charakteristisches Calciumsalz wurde aus dem Ammoniumsalz durch Fällen mit Calciumchlorid erhalten; dieses Calciumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisiert daraus in Nadeln mit einem Gehalt von 4½ Mol. Krystallwasser. Die Analyse des getrockneten Salzes gab folgende Resultate:

$(C_6H_{11}.COO)_2Ca$. Ber. C 57.14, H 7.48, Ca 13.60.
Gef. » 56.89, » 7.69, » 13.45.

Wenn man die Hydrogenisation des Natriumbenzoates in Gegenwart von Nickeloxyd bei gewöhnlichem Druck und einer Temperatur von 300° vornimmt, wird keine Hexahydrobenzoesäure gebildet.

Auf diese Weise kann die beschriebene Methode mit Erfolg zur Darstellung der Hexahydrobenzoesäure benutzt werden; sie hat unzweifelhafte Vorzüge vor der Hydrogenisationsmethode mittels Natrium in Gegenwart von Alkohol.

St. Petersburg, den 14./27. Februar 1908.

187. Percy Rømfry und Herman Decker: Über Chinolyl-phenyl-keton. Studien in der Chinolinreihe III.

(Eingegangen am 25. März 1908.)

Im folgenden seien die Resultate einiger Versuche beschrieben, die wir vor zwei Jahren unternommen haben, teilweise um die Verwendbarkeit der Carbonsäureester der Pyridinreihe zu Synthesen nach Grignard zu untersuchen, teilweise zu einem hier nicht näher zu erörternden Zwecke.

Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Cinchonins-äureäthylester gibt neben dem Chinolyl-diphenyl-carbinol auch das Chinolyl-phenyl-keton. Letztere Verbindung hat

1) Diese Berichte **24**, 1865 [1891]. 2) Diese Berichte **25**, 3357 [1892].