

geben, daß ein Katalysator seine volle Aktivität nur in Gegenwart eines zweiten Stoffes — in unserem Falle in Gegenwart von Eisen — erlangen kann, und dann haben wir eine besondere Art konjugierter katalytischer Wirkungen vor uns, welche bis jetzt noch nicht untersucht worden waren. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg, den 2./15. Septémbler 1910.

### 519. A. Skita und H. Ritter: Reduktions-Katalysen<sup>1)</sup>. III.

[Aus dem Chem.-techn. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß sich Hydrogenisationen unter dem katalytischen Einfluß des Palladiums sehr einfach und bei Zimmertemperatur ausführen lassen, indem man den Wasserstoff in die wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung der zu reduzierenden Substanz einpreßt, die noch kleine Mengen Palladiumchlorür und Gummi arabicum — letzteres als Schutzkolloid — aufgelöst enthält. Das reduzierte Palladium wird hierbei in hydrosolische bzw. organosolische Lösung genommen, und die pechschwarze Lösung hat die Eigenschaft, bis zur Absättigung der zu reduzierenden Substanz in der Regel rapide Wasserstoff zu absorbieren.

Bei diesen Reduktionen hat sich herausgestellt, daß die Wasserstoffaufnahme durch die zu reduzierende Substanz nicht nur um so rascher erfolgt, sondern auch um so vollständiger verläuft, je größer der Druck des Wasserstoffs ist, mit dem die Reduktionslösung in Berührung ist, ähnlich wie auch W. Ipatiew<sup>2)</sup> mit Drucksteigerungen weitergehende Reduktionen erzielte, als dies bei der Reduktion nach Sabatier möglich war. So konnte in einigen Fällen bei einigen ungesättigten Ketonen und Aldehyden erst dann eine quantitative Aufhebung der Doppelbindung erreicht werden, als der Wasserstoff-Überdruck von  $\frac{1}{4}$  auf 1 Atmosphäre erhöht wurde, z. B. beim Isophoron und beim Cyclocitral<sup>3)</sup>.

Von Keton-Reduktionen dieser Art darf noch die des *d*-Pulegons Interesse beanspruchen, da dieses wesentlich in *d*-Menthon überführt werden konnte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 3938 [1908]; **42**, 1627 [1909].

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. diese Berichte **40**, 1276 [1907].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **42**, 1627 [1909].

Zwar haben schon Beckmann und Pleißner<sup>1)</sup> gezeigt, daß Pulegon zu Menthon zu reduzieren ist, doch haben sie aus dem *d*-Pulegon ein linksdrehendes Hydrobromid erhalten, welches dann bei der Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol in *l*-Menthon überging. Ebenso ergab die direkte Reduktion von *d*-Pulegon mit Natrium und Äthylalkohol *l*-Menthol. Hingegen ist es Haller und Martine<sup>2)</sup> gelungen, das *d*-Pulegon nach Sabatier zu rechtsdrehenden Pulegon-Gemischen (Pulegomenthon) zu reduzieren.

Die Reduktion des *d*-Pulegons wurde unter 1 Atmosphäre Überdruck ausgeführt, und die Mengen des Palladiumchlorürs, wie auch die des Gummi arabicum bei dieser und den folgenden Reduktionen auf 0.25 g herabgesetzt.

10 g *d*-Pulegon (Sdp. 221.2°) aus dem Poleyöl (Schimmel & Co.) hergestellt, absorbierten in wäßrig-alkoholischer Lösung 1.8 l Wasserstoff. Aus dem Reduktionsprodukt wurde eine Hauptfraktion erhalten, die nach der 2. Destillation von 206—207° siedete und bei der Analyse die Zahlen des Menthons ergab. Übereinstimmend damit war der Pfefferminzgeruch des Menthons und sein spez. Gew.  $d_{20} = 0.889$ .

$C_{10}H_{18}O$  (154). Ber. C 77.93, H 11.69.  
Gef. » 77.89, » 11.68.

Das Oxim war flüssig, es lag also nicht *l*-Menthon vor<sup>3)</sup>.

$C_{10}H_{17}ON$  (167). Ber. C 71.85, H 10.18.  
Gef. » 71.61, » 10.19.

Die optische Untersuchung des Menthons im Natriumlicht des Polarisationsapparates bestätigte die Vermutung, daß es sich um teilweise racemisiertes *d*-Menthon handelte.

$$[\alpha]_D^{20} = +11.7^\circ.$$

Ein kleiner Rest des Reduktionsproduktes hatte den Siedepunkt des Menthols 210—211° und war ebenfalls rechtsdrehend, doch war sehr wenig von dieser Substanz entstanden.

Es ist sicher anzunehmen, daß unter dem Einfluß der milden Palladium-Reduktion bei dem Pulegon eine Umkehrung der Ebene des polarisierten Lichtes nicht stattgefunden hat, daß infolgedessen dem rechtsdrehenden Pulegon das rechtsdrehende Menthon entspricht, und daß die Bildung von linksdrehendem Hydrobromid und Menthon,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **262**, 3 [1891].

<sup>2)</sup> Compt. rend. **146**, 1298; Chem. Zentralbl. **1905**, II. 134.

<sup>3)</sup> C. Harries: V. Meycr u. P. Jacobsons Lehrbuch d. organ. Chemie, Bd. II, 894 [1902].

die Beckmann und Pleißner beobachtet hatten, auf die Wirkung der starken Bromwasserstoffsäure zurückzuführen ist.

Reduktion von Mesityloxyd und Phoron. Während bei dem Überdruck einer Atmosphäre bei den bisher beschriebenen Reduktionen die Aufnahme von Wasserstoff mit der Absättigung der Doppelbindung des zu reduzierenden Körpers ihr Ende erreichte, schien das Phoron eine Ausnahme zu machen, das, wie bereits beschrieben<sup>1)</sup>, unter Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff glatt in den gesättigten Alkohol, das Diisobutyl-carbinol, überging. Dies ist im ersten Augenblick um so auffallender, als das Mesityloxyd, genau unter denselben Bedingungen reduziert, bloß unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in das gesättigte Keton, das Methyl-isobutyl-keton umgewandelt wurde, worauf eine weitere Absorption nicht mehr stattfand.

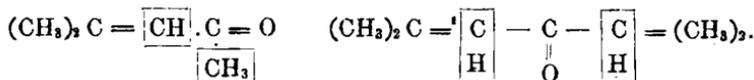
10 g Mesityloxyd (Sdp. 135—140°) absorbierten 2200 ccm Wasserstoff. Das Reduktionsprodukt ergab bei der 2. Destillation 8.5 g einer wasserklaren Flüssigkeit vom Sdp. 112—115°, deren Analyse auf  $C_6H_{12}O = 100$  stimmende Werte ergab.

Ber. C 72.00, H 12.00.

Gef. » 71.77, » 11.75.

Daß Methyl-isobutyl-keton entstanden war, wurde noch durch das spez. Gew.  $d_{15} = 0.8084$  und die Bildung der schön krystallisierenden Bisulfitverbindung nachgewiesen, die aus diesem Keton glatt beim Schütteln mit konz. Bisulfitlösung entsteht. Ausbeute an gesättigtem Keton 85 % der Theorie.

Das verschiedene Verhalten von Mesityloxyd und Phoron findet seine Erklärung, nachdem Harries<sup>2)</sup> gezeigt hat, daß ungesättigte Substanzen, die ihren Doppelbindungen verschiedene Gruppen benachbart haben, verschieden leicht reduzierbar sein können. Im Sinne dieser Anschauung ist es wahrscheinlich, daß die an dem  $C=O$  befindliche Methylgruppe Veranlassung ist, daß das Mesityloxyd schwerer als das Phoron zu reduzieren ist, das noch zweifach konjugierte Doppelbindung besitzt.



Mesityloxyd schwerer reduzierbar als Phoron.

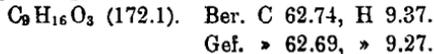
Auch Derivate des Mesityloxyds verhalten sich unter diesen Bedingungen analog, z. B. lieferte der Carbonsäureester des Mesityloxyds,

<sup>1)</sup> loc. cit.

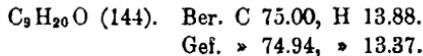
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **330**, 227 [1904].

ler auch unter dem Namen Isopropyliden-acetessigester<sup>1)</sup> bekannt ist, bei der Reduktion nur das gesättigte Keton, den Isopropyl-acetessigester, eine Substanz, welche schon Frankland und Duppa<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Isopropyljodid auf Natrium-acetessigester erhalten haben.

8 g Isopropyliden-acetessigester (Sdp<sub>s</sub>. 89—91°) absorbierten 390 ccm Wasserstoff bei 1 Atmosphäre Überdruck oder 780 ccm Wasserstoff bei 752 mm und 18°. Das Reduktionsprodukt hatte den Sdp. 202—203° und gab bei der Analyse folgende Werte:



Dagegen konnte festgestellt werden, daß, als an das Phoron unter denselben Bedingungen wie beim Mesityloxyd bloß soviel Wasserstoff angelagert wurde, als zur Absättigung der beiden Doppelbindungen nötig war, in der Hauptsache nicht Valeron erhalten wurde, sondern eine bei 178—181° siedende Flüssigkeit, die trotz stimmender Werte für  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$  ein einheitliches Oxim nicht ergab. Diese Flüssigkeit nahm bei weiterer Reduktion rasch noch 2 Atome Wasserstoff unter Bildung von Diisobutyl-carbinol auf, für welches die Analyse folgende Werte ergab:



Diese Tatsachen legten den Gedanken nahe, einerseits zu versuchen, ob bei einem geringeren Partialdruck des Wasserstoffs das Phoron bloß zu dem gesättigten Keton, dem Valeron zu reduzieren ist, und andererseits, ob nicht durch einen höheren Wasserstoffdruck gesättigte Ketone, wie das Methyl-isobutyl-keton, welche unter den früheren Bedingungen keinen Wasserstoff mehr aufnehmen können, in die korrespondierenden sekundären Alkohole zu überführen sind.

In der Tat wurden bei einem Wasserstoffüberdruck von  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre vom Phoron nur 4 Atome Wasserstoff aufgenommen, ohne daß im Laufe von 3 Stunden eine weitere Absorption zu verzeichnen gewesen wäre.

10 g Phoron absorbierten bei  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre Überdruck und 19° 1975 ccm Wasserstoff, entsprechend 2770 ccm bei 0° und 760 mm oder 88 % der Theorie. Das Reaktionsprodukt bestand fast ausschließlich aus einer schwach gelbgefärbten Flüssigkeit vom Sdp. 164°, die sich durch Analyse, Oxim und Semicarbazon als Valeron erwies.

<sup>1)</sup> Über die Herstellung aus Aceton und Acetessigester vergl. H. Pauly, diese Berichte **80**, 481 [1897] und **40**, 4174 [1907].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **145**, 78.

$C_9H_{18}O$  (142). Ber. C 76.06, H 12.67.

Gef. » 76.01, » 12.60.

Das Oxim<sup>1)</sup> hatte den Sdp.<sub>18</sub>. 112—114°, das Semicarbazon<sup>2)</sup> hatte den Schmp. 105—106°.

Das Valeron wurde in einer Ausbeute von 8 g erhalten. Da mit der bisherigen Apparatur eine wesentliche Steigerung des Druckes nicht gut ausgeführt werden konnte, wurde nun das Absorptionsgefäß (Sektflasche) direkt mit einer Wasserstoffbombe in Verbindung gebracht, an deren Reduzierventil man den Druck ablesen konnte.

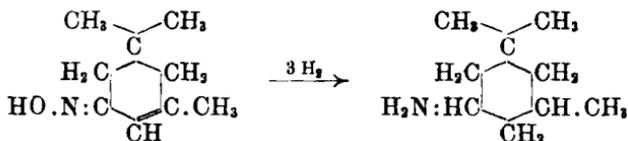
Auf diese Weise wurde das Mesityloxyd 11 Stunden unter einem Wasserstoffdruck von 5 Atmosphären geschüttelt. Das Reaktionsprodukt bestand im wesentlichen aus einer von 129—134° siedenden Substanz, welche, mit Phenylisocyanat geschüttelt, nach mehrstündigem Stehen ein krystallinisches Isocyanat ergab, das aus Essigäther umkrystallisiert den Sdp. 140—142° zeigte<sup>2)</sup>.

Unter der Einwirkung des höheren Drucks war also das Methylisobutyl-carbinol durch Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen aus dem Mesityloxyd entstanden.

Analog verhielten sich cyclische Ketone und auch deren Oxime. Während z. B. das Oxim des Isophorons<sup>3)</sup> unter dem Überdruck einer Atmosphäre nur sehr wenig einer basisch riechenden Flüssigkeit lieferte, wurde unter dem Wasserstoffdruck von 4 Atmosphären ein Amin zu etwa 60 % der Theorie erhalten. Die Untersuchung ergab übereinstimmend mit unseren bisherigen Beobachtungen<sup>4)</sup> die Bildung des vollständig hydriertenamins. Über Baryt destilliert hatte die Base den Sdp. 178—181° und lieferte ein Dibromderivat.

$C_9H_{17}NBr_2$  (299). Ber. Br 53.2. Gef. Br 51.93.

Es lag also das zuerst von Knoevenagel<sup>5)</sup> durch Reduktion des Isophoron-Oxims mit Natrium und Äthylalkohol erhaltene Amido-5-trimethyl-1.1.3-hexahydrobenzol vor. Die Palladium-Reduktion war in diesem Falle durch die Druckvermehrung von der Stärke, wie die Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol.



<sup>1)</sup> Nef, Ann. d. Chem. **318**, 169 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 2939 [1908]. <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **297**, 197 [1897].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **40**, 4171 [1907]. <sup>5)</sup> Ann. d. Chem. **297**, 197 [1897].

Infolgedessen war die Überführung in Alkohole auch bei gesättigten Ketonen und wahrscheinlich auch bei Aldehyden zu erwarten. Als Beispiel wurde ein gesättigter aromatischer Aldehyd, der Phenyl-acetaldehyd, gewählt. Während der Phenyl-acetaldehyd mit Palladium bei dem Überdruck einer Atmosphäre noch keine Spur Wasserstoff aufnahm, zeigte er bei einer Druckvermehrung auf 5 Atmosphären und ebenso bei der Sabatierschen Reduktion über Nickel deutliche Wasserstoffabsorption. Die Untersuchung ergab in beiden Fällen die Bildung von Phenyl-äthylalkohol, mit welchem der Sdp. 108—110° und auch das spez. Gew.  $D_{18} = 1.038$  gut übereinstimmte.

$C_8H_{10}O$  (122). Ber. C 78.68, H 8.20.  
Gef. » 78.31, » 8.36.

Das Acetat hatte den Sdp. 232° und das spez. Gew.  $D_{18} = 1.0299$ .

$C_{10}H_{12}O_2$  (164). Ber. C 73.17, H 7.37.  
Gef. » 72.58, » 7.17.

Der Phenyl-äthylalkohol, der bekanntlich in der Industrie der Riechstoffe Anwendung findet, wird in der Praxis meist durch die Reduktion des Esters der Phenylelessigsäure nach Bouveault und Blanc<sup>1)</sup> hergestellt, da er sich nach diesem Verfahren in besserer Ausbeute bildet als nach den bisherigen Versuchen, den Phenyl-acetaldehyd zu reduzieren. Da aber der Phenyl-acetaldehyd nach den beiden D. R.-P. 107 228—29 H. Erdmanns leicht aus Zimtsäure zugänglich ist und die Ausbeuten an Phenyl-äthylalkohol bei der Palladium-Reduktion nicht unbedeutend sind, dürfte die weitere Ausgestaltung dieses Verfahrens auch von technischem Interesse sein. Es spricht nämlich vieles dafür, daß durch weitere Abänderung der Versuchsbedingungen, z. B. durch eine weitere Verstärkung des Wasserstoffdruckes, das Gleichgewicht noch weiter zugunsten der höherhydrierten Substanzen verschoben werden kann.

Chinon geht bei dieser Hydrierung glatt in Hydrochinon über, was bei dem bekannten Verhalten der Chinone natürlich nicht als Ausnahmefall der ungesättigten Ketone angesehen werden kann. Durch die Versuche über die katalytischen Reduktionen der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketone scheint vielmehr festgestellt, daß unter gewissen Druckgrenzen, die für jedes Individuum eine konstante Größe vorstellen, auch die Wasserstoffabsorption innerhalb ganz bestimmter Grenzen stattfindet. Es findet zuerst die Aufhebung der Doppelbindung statt, wonach sich die Aufnahmefähigkeit des Wasserstoffes mit der Druckvergrößerung derart steigert, daß weitergehende

<sup>1)</sup> Compt. rend. 137, 60; Chem. Zentralbl. 1908, II. 551.

Reduktionen, z. B. zu gesättigten Alkoholen stattfinden können. Dagegen verringert sich die Wasserstoff-Aufnahme mit der Verminderung des Druckes, so daß die Ausbeute zunächst an den sekundären Reduktionsprodukten zugunsten der primären sinkt und bei weiterer Druckverminderung auch an den primären Reduktionsprodukten — in diesem Falle den gesättigten Ketonen — zurückgeht.

Hrn. A. v. Fabrizius, der uns bei der Ausführung des experimentellen Teiles unterstützt hat, sprechen wir unseren Dank für seine Bemühungen aus.

## 520. O. Kühling: Notiz über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoyl-essigester.

(Eingegangen am 7. November 1910.)

Im Ferienheft dieser Berichte (S. 2414) habe ich eine aus Carboxäthyl-phenacyl-barbitursäure und überschüssigem Phenylhydrazin entstehende Verbindung vom Schmp. 174—175° beschrieben, welcher ich auf Grund der Analysenwerte mit Vorbehalt die Formel  $C_{21}H_{18}ON_4$  beilegte, mit welcher die gefundenen Zahlen besser übereinstimmten als mit der um 2 Wasserstoffatome reicheren des Phenylhydrazids des Benzoylessigsäure-phenylhydrazons.

$C_{21}H_{18}ON_4$ . Ber. C 73.68, H 5.26, N 16.37.

$C_{21}H_{20}ON_4$ . » » 73.26, » 5.81, » 16.28.

Gef. » 73.75, » 4.91, » 16.37.

Die neue Verbindung entsteht, wie ich inzwischen festgestellt habe, auch beim Stehen der eisessigsäuren Lösung eines Gemisches von Benzoylessigester und überschüssigem Phenylhydrazin; sie scheidet sich z. B. aus einer Lösung von 3.84 g des Esters und 8 g der Base in 100 ccm Eisessig allmählich in gut ausgebildeten roten Nadeln ab, welche wie das aus Carboxäthyl-phenacyl-barbitursäure erhaltene Produkt und eine Mischprobe bei der angegebenen Temperatur (174—175°) schmelzen.

Ob die Verbindung der in der früheren Mitteilung mit Vorbehalt aufgestellten Formel eines Anilino-diphenyl-keto-tetrahydrotriazins tatsächlich entspricht oder trotz der abweichenden Analysenzahlen nicht doch das Phenylhydrazid des Benzoylessigsäure-phenylhydrazons darstellt, kann nur durch eingehendere Untersuchung festgestellt werden.

Ich bin an der Fortführung der Versuche zurzeit verhindert, hoffe aber, die Arbeit später wieder aufnehmen zu können.