

beendet und uns mit einer geringeren Ausbeute an Kohlenwasserstoff begnügt. Bei zu Ende geführten anderen Versuchen unter 0.2 mm Druck isolierten wir 4.5 g Benzol aus 33 g Jodmethylat, d. i. etwa vier Fünftel der Theorie. Den Inhalt der Vorlage haben wir vorsichtig aufgetaut, bis nach dem Eis auch der Kohlenwasserstoff geschmolzen war, und unter Kühlung mit Schwefelsäure angesäuert. Der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff war farblos und permanganatbeständig; er stimmte in allen Konstanten mit Benzol überein. Er addierte bei Gegenwart von Platin 6 Atome Wasserstoff; bei Anwendung in unverdünntem Zustand war der Verlauf der Hydrierung kein anderer als mit reinstem Benzol aus Teer.

188. Richard Willstätter und Daniel Hatt: Hydrierung aromatischer Verbindungen mit Platin und Wasserstoff.

(Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich.)

(Eingegangen am 20. April 1912.)

Hydrierung von Benzol.

Käufliches thiophenhaltiges Benzol (Benzol Sdp. 80—82° von Kahlbaum) nimmt bei Gegenwart von Platin in Eisessiglösung keinen Wasserstoff auf. Fügten wir ein paar Gramm Limonen hinzu, so wurde dieses quantitativ reduziert, aber 6—8-mal langsamer als Limonen in reiner Eisessiglösung.

Käufliches Benzol aus Benzoesäure wurde unverdünnt mit Platin und Wasserstoff bearbeitet. Es nahm rasch Wasserstoff auf, aber die Geschwindigkeit ging bald zurück. Als 30 % reduziert waren, stand der Prozeß still; nach Zusatz einer neuen Menge Platin wurden noch 15 % vom Kohlenwasserstoff hydriert. Auch diese Sorte Benzol scheint unrein, wenn auch thiophenfrei, zu sein; wahrscheinlich wird sie aus unreiner Benzoesäure gewonnen.

Reines thiophenfreies Benzol des Handels (Benzol zur Analyse, Kahlbaum) behandelten wir ohne Verdünnungsmittel mit Platin (1 g Benzol mit 0.6 g Pt); es wurde in 7 Stunden quantitativ hydriert. Mit viel weniger Platin läßt sich die Reduktion nicht vollständig ausführen; sie kommt zum Stillstand und läßt sich dann durch einen Zusatz von Eisessig wieder beleben, allerdings nicht zu Ende führen.

Bei der Ausführung dieser Reduktion in Eisessig kommt man mit viel weniger Platin aus; hingegen bedarf man bei der Hydrierung eigentlich ungesättigter Verbindungen weder des Eisessigs, noch eines anderen Verdünnungsmittels.

Methode der Hydrierung. Das Platinschwarz wird im wesentlichen nach den Angaben von O. Loew¹⁾ durch Reduktion von (zweckmäßig salzsäurehaltiger) Platinchlorwasserstoffsäure mit überschüssigem Formaldehyd und konzentrierter Natronlauge gewonnen; es setzt sich gut ab und läßt sich rasch auswaschen, wenn man nach der Fällung die alkalische Flüssigkeit etwa eine Viertelstunde auf 50° erwärmt. Wir waschen dann in einem hohen Zylinder den Platinmohr durch häufiges Dekantieren mit destilliertem Wasser aus, bis die Chlorreaktion verschwindet und das Platin beginnt, eine kolloidale Lösung zu bilden. Dann saugen wir den Schlamm an der Pumpe ab und bringen ihn sofort, ohne ihn der von Loew beschriebenen Einwirkung von Luftsauerstoff auszusetzen, in den Vakuumexsiccator. Das Platinschwarz zeigte auch nach 6 und 8 Wochen noch gute Wirksamkeit.

Das Platin haben wir dem Palladium vorgezogen, u. a. weil infolge seiner geringeren Wasserstoffabsorption die quantitative Beobachtung der Reduktionen einfacher ist.

Die Hydrierung nehmen wir im Schüttelkolben vor, d. i. im Rundkolben, dessen Hals ausgezogen und umgebogen ist. Derselbe wird durch ein T-Stück, welches das Evakuieren vor Beginn der Reduktion ermöglicht, mit dem Gasometer verbunden und mit Hilfe eines Exzenters geschüttelt. Die Vorrichtung besteht am einfachsten aus einer Turbine, die eine Holzrolle dreht; auf dieser befindet sich außerhalb der Mitte eine Schraube, welche durch Drähte mit einem oder mehreren Kolben verbunden wird²⁾.

Den Gasometer setzen wir aus einem Meßzylinder mit engem Halse und einer Flasche zusammen; der Wasserstoff steht darin über Natriumhydrosulfidlösung, die wir zur Vermeidung der Abgabe von Schwefelwasserstoff stark alkalisch machen.

Für die hier beschriebenen Hydrierungen ist Überdruck des Wasserstoffs nicht erforderlich; z. B. läßt sich die Hydrierung des Naphthalins ohne merklichen Geschwindigkeitsunterschied vornehmen, wenn man das Gas auf Minderdruck stellt.

Bei der Aufnahme des Wasserstoffs beobachten wir Wärmeentbindung, z. B. deutlich bei der Hydrierung von Naphthalin.

Beispiel. 3.7 g Benzol mit 0.4 g Platin wurden mit 5 ccm Eisessig vermischt; die Perhydrierung erforderte 6 Stunden.

Das Reduktionsprodukt erwies sich bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure als vollkommen frei von Benzol. Es stimmte in den bekannten

¹⁾ B. 23, 289 [1890].

²⁾ s. die Promotionsarbeit von E. Waser: »Über Derivate des Cyclooctans«, Zürich 1911.

Merkmale mit dem Cyclohexan überein: im Schmelzpunkt ($6.2-6.4^\circ$), Siedepunkt ($79-79.5^\circ$ unter 723 mm Druck), Dichte ($d_4^{18} = 0.781$) und optischen Konstanten: $n_D = 1.42691$, $n_C = 1.42451$, $n_F = 1.43205$, $n_G = 1.43634$, $M_D = 27.69$ (ber. 27.71).

Vergiftung. Wir verunreinigten 1 g vom reinsten Benzol mit einer unwägbaren Spur Thiophen (weniger als $1/100$ mg) und versuchten nach dem Verdünnen mit Eisessig und Zusatz von 0.2 g Platin die Reduktion. Das Benzol nahm gar keinen Wasserstoff auf.

Thiophen selbst konnten wir nicht hydrieren. 0.8 g Thiophen in der doppelten Menge Eisessig absorbierte bei Gegenwart von 0.2 g Platin keinen Wasserstoff; als wir dann 1.7 g Limonen zufügten, wurde nur eine sehr geringe Menge Wasserstoff verbraucht, während durch eine Spur Thiophen die Reduktion des Olefins nicht verhindert wird.

Einen gewissen Einfluß auf das Platin scheint auch das reine Benzol auszuüben. Als wir 3.9 g Benzol unverdünnt mit 0.4 g Platin stehen ließen und danach es mit Eisessig verdünnten und hydrierten, erforderte der Prozeß fast dreimal längere Zeit als sonst.

Hydrierung der Benzol-Homologen.

Toluol. Ohne weitere Reinigung ließ sich die billigste Handelsorte (Kahlbaum) noch rascher als reines Benzol perhydrieren. 1.8 g Toluol in 3 g Eisessig mit 0.5 g Platin nahmen in 3.5 Stunden bei 20° und 725 mm 1490 ccm Wasserstoff auf, statt der für 6 At. berechneten 1480 ccm.

Xylol. 6.0 g käufliches Rohxylol in 4 g Eisessig mit 0.9 g Platin absorbierten in einem Tage 4170 ccm Wasserstoff bei 20° und 725 mm statt der für 6 At. berechneten 4280 ccm. Das Hexahydro-xylol enthielt kein Xylol; es destillierte zwischen $121-124^\circ$ (717 mm).

0.1610 g Sbst.: 0.5046 g CO_2 , 0.2068 g H_2O .

C_8H_{16} . Ber. C 85.62, H 14.39.

Gef. » 85.48, » 14.37.

Durol. Reines Durol (vom Schmp. 79.5°) wurde wegen seiner Schwerlöslichkeit in Eisessig (2 g in 12 g) nur suspendiert und mit 1 g Platin versetzt; die Perhydrierung verlief in 6 Stunden quantitativ unter Aufnahme von 1180 ccm Wasserstoff bei 20° und 721 mm (anstatt 1130 ccm).

Von unseren Hydrobenzolen ist allein das Hexahydro-durol neu, und es ist daher genauer zu beschreiben. Es ist eine leicht bewegliche, in Alkohol und in kaltem Eisessig ziemlich leicht lösliche,

mit warmem Eisessig mischbare Flüssigkeit, deren Geruch an Menthol erinnert. Sdp. 169—170.5° bei 711 mm; $d_4^0 = 0.825$, $d_4^{20} = 0.811$.

0.1138 g Sbst.: 0.3562 g CO₂, 0.1418 g H₂O.

C₁₀H₂₀. Ber. C 85.62, H 14.39

Gef. » 85.35, » 14.56.

$n_D^{20} = 1.44260$, $n_D^{20} = 1.44511$, $n_F^{20} = 1.45064$, $n_G^{20} = 1.45524$.

C₁₀H₂₀. Ber. M_a 45.98, M_D 46.18, M_{γ-α} 1.12.

Gef. » 45.78, » 46.01, » 1.13.

Hydrierung des Naphthalins.

Die reinste Handelssorte von Naphthalin läßt sich in Eisessig-lösung oder in Äther mit Hilfe von Platin nicht hydrieren; 2 g Naphthalin in Eisessig nahmen bei Gegenwart von 0.7 g Platin gar keinen Wasserstoff auf, auch nicht bei einem Überdruck von 4—5 Atmosphären.

Diese Sorte von Naphthalin ist schwefelhaltig; wir fanden darin 0.25 % Schwefel (0.0092 g Bariumsulfat aus 0.5068 g Naphthalin nach Carius).

Schon die Reinigung mit Hilfe des Pikrats änderte das Verhalten, obwohl sie für die Abtrennung der beigemischten Schwefelverbindung keine gute Methode ist. Das Naphthalinpikrat krystallisierten wir um, der daraus isolierte Kohlenwasserstoff wurde gleichfalls aus Alkohol umkrystallisiert; dann begann das Naphthalin Wasserstoff aufzunehmen, aber die Reduktion kam bald zum Stillstand.

Für die Perhydrierung geeignet war Naphthalin, das wir auf einem Umwege gewonnen haben. Reines α-Naphthylamin führten wir in das Hydrazin über; sein Chlorhydrat wurde umkrystallisiert, die Base im Vakuum destilliert. Durch Oxydation mit Kupfervitriol erhielten wir daraus den Kohlenwasserstoff. Er nahm das für 10 Atome berechnete Volumen Wasserstoff auf.

Zu dem gleichen Ziele kommt man auf einfachere Art, wenn man Naphthalin durch häufiges Umkrystallisieren reinigt. Wir wandten nach einander Eisessig, Aceton und Alkohol an und fanden zehn bis zwölf Umkrystallisationen, die übrigens am Schmelzpunkt nichts änderten, hinreichend.

In ätherischer Lösung wurde dieses Naphthalinpräparat (0.9 g in 6 g Äther mit 0.5 g Platin) in 15 Stunden perhydriert. Etwa dreimal rascher verlief die Reduktion derselben Probe von Naphthalin in Eisessig.

6.0 g Naphthalin wurden in 65 g Eisessig gelöst und mit 2.5 g Platin versetzt. In 5 Stunden war die Absorption des Wasserstoffs beendigt, sie betrug bei 20° und 722 mm 6060 ccm anstatt berech-

meter 5930. Bei dieser Hydrierung bestimmten wir das Wasserstoffvolumen jede Viertelstunde, die Geschwindigkeit war konstant vom Beginn bis zum Ende (abgesehen von der letzten Viertelstunde), in je 15 Minuten betrug die Absorption 300 ccm.

Das Dekahydro-naphthalin, ein im Geruch an Menthol erinnerndes Öl, entsprach den Angaben von H. Leroux¹⁾, nur fanden wir den Siedepunkt ein wenig höher, bei 188.5—190.5° (717 mm, Quecksilber im Dampf), während Leroux 187—188° angibt.

0.2285 g Sbst.: 0.7244 g CO₂, 0.2694 g H₂O.

C₁₀H₁₀. Ber. C 86.87, H 13.13.

Gef. » 86.46, » 13.19.

Hydrierung von Phenol.

Das reinste Handelsprodukt von Phenol (2.0 g) reduzierten wir in 7 g Eisessig mit Hilfe von 0.7 g Platin; die Absorption von Wasserstoff war in einem halben Tage beendet. Schon der Wasserstoffverbrauch, welcher 1840 ccm bei 20° und 722 mm betrug, anstatt ber. 1610 ccm, zeigte an, daß ungefähr 40 % vom Phenol über Cyclohexanol hinaus zu Cyclohexan reduziert worden sind. Dies bestätigte sich bei der Aufarbeitung des entstandenen Gemisches, das wir aus zwei Versuchen vereinigten. Die Eisessiglösung wurde alkalisch gemacht, das Öl abgehoben und zweimal über metallischem Natrium destilliert, welches die Hauptmenge des Cyclohexanols zurückhielt. Unter 90°, also ungefähr beim Siedepunkt des Cyclohexans, ging der fast reine Kohlenwasserstoff über.

0.1850 g Sbst.: 0.5775 g CO₂, 0.2392 g H₂O.

C₆H₁₂. Ber. C 85.61, H 14.39.

Gef. » 85.14, » 14.47.

Aus dem bei der Destillation hinterbliebenen Natriumsalz haben wir durch Ansäuern Cyclohexanol entbunden, das durch seinen Schmp. 16—17° und Sdp. 157—159° identifiziert wurde.

Cyclohexanon war in dem Produkt der Hydrierung weder mit Bisulfit, noch durch die Kondensation mit Benzaldehyd nachweisbar.

Die Bildung des Cyclohexans aus Phenol reiht sich an Beobachtungen der ersten Arbeit von R. Willstätter und E. W. Mayer²⁾ über die Reduktion mit Hilfe von Platin an. Einige Olefinalkohole (Oleinalkohol, Erucylalkohol) haben glatt die Paraffinalkohole geliefert; aus anderen ungesättigten Alkoholen entstanden zugleich gesättigte Kohlenwasserstoffe (Dimethyloctan aus Geraniol, Phytan aus Phytol).

¹⁾ C. r. 139, 672 [1904].

²⁾ B. 41, 1475 [1908].

Hydrierung von Anilin.

Die Hydrierung des Anilins nach Sabatier und Senderens¹⁾ führte zu einem komplizierten Gemisch; dieses setzt sich, abgesehen von etwas Benzol und Cyclohexan, hauptsächlich aus drei Basen zusammen: Cyclo-hexylamin (weniger als ein Drittel), Bis-cyclo-hexylamin und Cyclo-hexylanilin.

Auch die Hydrierung nach unserer Methode in Eisessig verläuft unter Abspaltung von Ammoniak. Das Reduktionsprodukt bestand überwiegend aus Bis-cyclohexylamin und enthielt nur ungefähr 10% Hexahydro-anilin.

Das angewandte Anilin war nach A. Hantzsch und H. Freese²⁾ durch Erhitzen mit Aceton gereinigt und fast farblos haltbar. Vermutlich war es dennoch nicht ganz rein, die Hydrierung verlief nämlich langsam, sie erforderte bei einer Probe von 7.6 g Anilin in 28 g Eisessig mit 1.5 g Platin 80 Stunden. Verbraucht wurden 6230 ccm Wasserstoff (20°, 725 mm) anstatt ber. 6180 ccm.

Das Reduktionsprodukt wurde durch fraktionierte Destillation im Vakuum getrennt, die sekundäre Base durch ihr schwer lösliches, die primäre durch das leicht lösliche Chlorhydrat gereinigt.

Das Salz des Hexahydro-anilins zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren den von v. Baeyer³⁾ angegebenen Schmp. 204—205°.

Das Bis-cyclohexylamin, welches am genauesten von O. Wallach⁴⁾ beschrieben worden ist, haben wir in der Form seines schwer löslichen Chlorhydrates identifiziert. Es krystallisiert aus heißem Wasser, worin es beträchtlich löslicher ist als in kaltem, in dendritischen Aggregaten von Spießen; es sublimiert zwischen 300° und 315°.

0.1681 g Sbst.: 0.1126 g AgCl. — 0.1290 g Sbst.: 0.0862 g AgCl.

$C_{12}H_{22}N, HCl$. Ber. Cl 16.29. Gef. Cl 16.57, 16.53.

Zur Ergänzung der Beschreibung führen wir das schöne Chloraurat an. Es ist in heißem Wasser schwer löslich und krystallisiert daraus in prismatischen Aggregaten, aus Alkohol, worin es sich in der Wärme spielend, kalt schwer löst, in wohl ausgebildeten, quadratischen Tafeln. Schmelzpunkt bei 238° (unter Zersetzung).

0.1847 g Sbst.: 0.0699 g Au.

$C_{12}H_{22}N, HCl_4Au$. Ber. Au 37.83. Gef. Au 37.85.

Hydrierung von Benzoesäure.

In unserer ersten Arbeit über die Reduktion mit Hilfe von Platin ist die Hydrierung der Benzoesäure ausgeführt worden⁵⁾, aber der

¹⁾ C. r. 138, 457 [1904].

²⁾ B. 27, 2966 [1894].

³⁾ A. 278, 103 [1894].

⁴⁾ A. 343, 62 [1905].

⁵⁾ B. 41, 1475 [1908].

Prozeß verlief nach der damaligen Arbeitsweise äußerst langsam und blieb unvollständig.

Reine Benzoesäure (aus Harz, oftmals umkrystallisiert) läßt sich nach zwei Versuchen in Eisessiglösung quantitativ und ähnlich rasch wie ein Olefin perhydrieren.

2.0 g Benzoesäure wurden in 20 g Eisessig gelöst und mit 0.7 g Platin versetzt; sie absorbierten in 75 Minuten bei 726 mm Druck und 16° 1250 ccm Wasserstoff statt der für 3 Mole berechneten 1220 ccm.

Reduktion von Chlor-toluol.

m-Chlor-toluol nahm in Eisessiglösung Wasserstoff auf mit ähnlicher Geschwindigkeit wie ein aromatischer Kohlenwasserstoff, aber schon nach einer Stunde war die Absorption langsam, und sie stand still, als etwa $1\frac{1}{2}$ Atome Wasserstoff verbraucht waren. Dabei trat viel Chlorwasserstoff auf, wahrscheinlich durch die Reduktion des zunächst entstandenen Chlor-hexahydro-toluols.

Ähnlich ist das Verhalten von Allylbromid.

Hydrierung des Pyrrols.

In diesem Falle ist die Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel noch wichtiger als bei den aromatischen Verbindungen.

Willstätter und Asahina¹⁾ haben die Hydrierung einiger Pyrrole in ätherischer Lösung mit Hilfe von Platin ohne Erfolg versucht, aber Pyrroline glatt reduzieren können. Als uns mit einem gereinigten Präparate von Pyrrol in Eisessig die Hydrierung gelungen war, fanden wir sie wiederum in ätherischer Lösung unausführbar. Die Lösung absorbierte keinen Wasserstoff.

Von Kahlbaum bezogenes Pyrrol nahm auch in Eisessig nur sehr wenig Wasserstoff auf.

Wir stellten selbst Pyrrol aus schleimsaurem Ammonium dar, machten aber den Fehler, das Präparat in einem Strom mit Schwefelwasserstoff verunreinigter Kohlensäure zu destillieren. Dies war vielleicht der Grund, weshalb gar keine Reduktion eintrat.

Als dieses Pyrrol mehrmals im Wasserstoffstrom über metallischem Natrium unter Verwerfung des Vorlaufes destilliert war, nahm es in Eisessiglösung (1.8 g in 6 g Eisessig mit 0.5 g Platin) langsam, nämlich in drei Tagen, 1100 ccm, d. i. ca. $\frac{1}{6}$ der theoretischen Wasserstoffmenge auf. Es ist wahrscheinlich, daß das angewandte Präparat noch nicht genügend rein war. — Die Eisessiglösung färbte sich bei der Reduktion dunkel.

¹⁾ A. 385, 206 [1911].

Das gebildete Pyrrolidin reinigten wir durch Einwirkung von Kalium auf die benzolische Lösung des Reduktionsproduktes, und wir führten es zur Identifizierung mit Methylenöl in den von J. Schlinck¹⁾ beschriebenen Thioharnstoff über. Es war erforderlich, denselben mehrere Male aus Benzol und aus Alkohol umzukristallisieren, um den Schmp. 116° zu erreichen (nach Schlinck 117°).

Auch Iso-hämopyrrol läßt sich in Eisessiglösung hydrieren; eine kleine Probe (0.3 g) absorbierte in 2 Stdn. das theoretische Volumen Wasserstoff.

Im Verlauf der Hydrierung in der Pyrrolreihe und in der Reinheit der Reduktionsprodukte sind noch Unsicherheiten; die Anwendung der Methode erfordert hier weitere Ausarbeitung. Auch nach der Methode von Sabatier und Senderens, die M. Padoa²⁾ für das Pyrrol angewandt hat, betrug die Ausbeute an Pyrrolidin nur 25%.

Theoretisches.

Als wir Fokins³⁾ Beobachtung der Reduktion von Ölsäure mit Platin und Wasserstoff zu einer allgemeinen Methode der Hydrierung ausbauten⁴⁾, wandten wir sie am Beispiel der Benzoesäure auch auf die Reduktion des aromatischen Kernes an.

Bei der vorangegangenen Untersuchung von C. Paal⁵⁾ über die Reduktion von Nitrobenzol zum Anilin mit Hilfe von kolloidalen Platinmetallen hatte es als eine selbstverständliche Annahme gegolten, daß die Einwirkung nur bis zum Anilin führe.

S. Fokin⁶⁾ hat später die Anwendung der Methode auf aromatische Verbindungen geprüft mit dem Ergebnis, daß cyclische Verbindungen mit Doppelbindungen im allgemeinen in den Temperaturgrenzen von Zimmertemperatur bis 100° nicht merkbar reagieren.

Demgemäß haben wir bei der Beschreibung des Cyclooctatetraens⁷⁾ erwähnt, daß dieser Kohlenstoff rasch 4 Mole Wasserstoff addiere, während Benzol unter gleichen Bedingungen keinen Wasserstoff aufnehme.

Das Verhalten von Benzol, Naphthalin und Anthracen zu Platinmetallen und Wasserstoff hat in jüngster Zeit H. Wieland⁸⁾

¹⁾ B. 32, 955 [1899]. ²⁾ R. A. L. [5] 15, I, 219 [1906].

³⁾ *Jk.* 39, 607; C. 1907, II, 1324.

⁴⁾ B. 41, 1475, 2199 [1908]; B. 42, 1850 [1909]; B. 43, 1177 [1910]; B. 44, 3426 [1911].

⁵⁾ B. 38, 1406 [1905]; B. 40, 2209 [1907].

⁶⁾ Z. Ang. 22, 1496 [1909]. ⁷⁾ B. 44, 3428 [1911].

⁸⁾ B. 45, 484 [1912].

experimentell untersucht mit dem Ergebnis, daß sie sich nicht hydrieren lassen, selbst nicht bei einem Wasserstoffüberdruck von 2 Atmosphären. Zur Erklärung des negativen Resultats führt Wieland an: »Wohl alle durch Palladium oder Platin bei gewöhnlicher Temperatur katalysierten Reaktionen sind exothermisch, während der endothermische Prozeß der Hydrierung von Benzol, Naphthalin, Anthracen und Azobenzol unter gleichen Verhältnissen nicht geleistet werden kann.« Wieland zieht eine Parallele zwischen der Wasserstoffübertragung durch Platin oder Palladium und der Auflösung der Kohlenstoffdoppelbindung durch Permanganat oder Brom; er nimmt an, daß diejenigen Verbindungen katalytisch hydriert werden können, welche gegen Permanganat ungesättigt reagieren. Dabei wird indessen nicht berücksichtigt, daß Naphthalin, wie wir kürzlich mitgeteilt haben, in Eisessig gegen Permanganat unbeständig ist.

Das Verhalten der aromatischen Kohlenwasserstoffe gegen Platinmetalle und Wasserstoff ist bisher gefälscht worden durch geringe Mengen von Verunreinigungen, namentlich durch die schwefelhaltigen Begleiter; die Reduktion der Olefine ist viel weniger empfindlich. Limonen z. B. kann, in thiophenhaltigem Benzol gelöst, reduziert werden.

Benzol und Naphthalin lassen sich in vollkommen reinem Zustand nach der Platinmethode leicht bei gewöhnlicher Temperatur perhydrieren, besonders gut in Eisessiglösung. Auch Toluol, die Xylole, Durolo und Hexamethylbenzol werden perhydriert.

Das Anwendungsgebiet der Methode ist aber noch viel weiter.

Auch die Phenole und die aromatischen Amine sind hydrierbar. Phenol selbst liefert in Eisessiglösung ein Gemisch von Cyclohexanol und Cyclohexan. Anilin wird in ein Gemisch von Dicyclohexylamin und Cyclohexylamin umgewandelt.

Benzoessäure läßt sich mit der heutigen Methodik und Erfahrung viel glatter zu Hexahydrobenzoessäure hydrieren als in der ersten Arbeit von Willstätter und Mayer.

Ein wichtiges neues Gebiet für die Anwendung der Platinmethode bieten die Pyrrole. Während in ätherischer Lösung die Hydrierung derselben noch unausführbar¹⁾ ist, gelingt in Eisessig bei Zimmertemperatur die Reduktion von reinem Pyrrol zu Pyrrolidin und die Hydrierung von Isohämopyrrol.

¹⁾ Wahrscheinlich sind nicht nur sehr reine Substanzen, sondern auch bessere Platinpräparate für die Reduktion der Benzole und Pyrrole erforderlich als für die der Olefine.

In der Ausdehnung seiner Anwendungen nähert sich nun das Verfahren der Methode von Sabatier und Senderens. Vor dieser hat es für gewisse Fälle Vorzüge. Die zu hydrierenden Substanzen brauchen nicht flüchtig zu sein; wie früher Phytol¹⁾ und Cholesterin²⁾, so werden viele aromatische Substanzen der Hydrierung zugänglich, für welche die Verflüchtigung über Nickel nicht anwendbar ist. Ferner verläuft die Reduktion mit Platin und Wasserstoff quantitativ, so daß keine Trennung von Ausgangs- und Endprodukt erforderlich ist; der Verlauf der Reduktion kann also an dem verbrauchten Wasserstoffvolumen unmittelbar beobachtet werden. Daher ermöglicht die Platinmethode kinetische Untersuchungen.

Wenn auch die Empfindlichkeit des Katalysators mitunter noch stören mag, so erlauben doch schon die ersten Geschwindigkeitsmessungen einige Schlußfolgerungen.

Das Benzol, Naphthalin und die meisten untersuchten aromatischen Verbindungen unterscheiden sich dadurch von den ungesättigt-hydroaromatischen und überhaupt von den olefinischen Substanzen, daß sie langsamer hydriert werden. Benzoesäure wird rascher hydriert als Toluol, dieses rascher als Benzol. Zwischen dem Benzol und Cyclooctatetraen bleibt zwar nicht, wie wir angenommen hatten, ein qualitativer, aber ein großer quantitativer Unterschied bestehen.

Die bei der Hydrierung aromatischer Verbindungen beobachteten Geschwindigkeiten sind nicht etwa von Störungen des Katalysators durch Verunreinigung der angewandten Substanzen noch beeinflusst, denn bei der Hydrierung des Naphthalins und in anderen Fällen ist die Geschwindigkeit vom ersten bis zum letzten Augenblick konstant. In gleichen Zeiten werden gleiche Mengen Naphthalin perhydriert.

Die Hydrierung der aromatischen Verbindungen verläuft (wie übrigens auch bei der Methode von Toulouse), ohne Auftreten von Zwischenprodukten. Entweder verschwinden diese, da sie (gerade entgegengesetzt wie bei dem sonderbaren Verlauf der Reduktion aromatischer Carbonsäuren mit Natriumamalgam) rascher hydriert werden als die Ausgangsstoffe, oder die aromatischen Verbindungen wie das Naphthalin nehmen an allen additionsfähigen Stellen zugleich Wasserstoff auf. Für die letztere Möglichkeit spricht das Nichtauftreten von Tetrahydro-naphthalin.

¹⁾ R. Willstätter und E. W. Mayer, B. 41, 1475 [1908].

²⁾ R. Willstätter und E. W. Mayer, B. 41, 2199 [1908].

Das Verhalten des Naphthalins widerlegt die offene Formel



aber es ergibt keine Bestätigung der halbolefinischen Formel



die Willstätter und Waser¹⁾ vor kurzem zur Diskussion gestellt haben und die, was leider übersehen worden war, schon früher C. Harries²⁾ aus dem Verhalten von Naphthalin gegen Ozon abgeleitet hatte. Andererseits wird die Formel auch nicht widerlegt durch den Verlauf der Reduktion mit Platin und Wasserstoff, weil eben Benzol selbst nach dieser Methode hydriert wird.

Zwischen der Permanganatreaktion und der Hydrierung mit Platin und Wasserstoff bleibt keine Parallele bestehen.

189. Charles Marschalk: Überführung des Oxindols in das 2-Keto-dihydro-1-thionaphthen (»Thio-oxindol«).

(Eingegangen am 15. April 1912.)

Vor kurzem habe ich die Überführung des Oxindols in die *o*-Diazo-phenylessigsäure (Formel I) und die Umwandlung dieser letzteren in das Isocumaranon beschrieben³⁾. Es ist mir nun gelungen, die Diazogruppe in der *o*-Diazo-phenylessigsäure, sowohl nach Gattermann⁴⁾ als auch nach Leuckart⁵⁾ durch das Radikal-SH zu ersetzen, und die auf diese Weise erhaltene *o*-Mercapto-phenylessigsäure (Formel III) durch Destillation in ihr inneres Anhydrid, das 2-Keto-dihydro-1-thionaphthen (Formel IV), überzuführen. Diese Verbindung ist isomer mit dem Thioindoxyl und soll aus Analogie kurz »Thiooxindol« genannt werden.

¹⁾ B. 44, 3430 [1911]. ²⁾ A. 343, 311, 336 [1905].

³⁾ B. 45, 582 [1912]. Hr. Prof. Heller (Leipzig) hatte die Freundlichkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, daß er bereits B. 37, 946 [1904] korrigierende Angaben bezüglich des Schmelzpunkts des Dioxindols und seines Verhaltens zu konzentrierter Schwefelsäure gemacht hat.

⁴⁾ B. 23, 738 [1900]; siehe auch Friedländer, A. 351, 399.

⁵⁾ J. pr. [2] 41, 179.