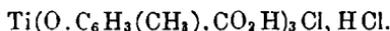


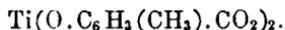
Aus einer ätherischen Lösung von 3 Mol Kresotinsäure und 1 Mol  $\text{TiCl}_4$  wurden, ebenso wie bei der Salicylsäure, unter Salzsäure-Entwicklung große, purpurrote, cantharidenglänzende Krystalle erhalten:



$\text{TiC}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{Cl}_2$ . Ber. Ti 8.40, Cl 12.37, C 50.24, H 3.86.

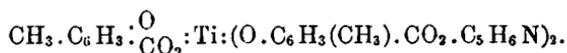
Gef. » 8.52, » 11.80, 11.94, » 49.96, » 3.97.

Durch Erhitzen dieser Verbindung im Anilinbade erhält man ein ziegelrotes chlorfreies Pulver, das mit gelber Farbe in absolutem Alkohol löslich ist.



$\text{TiC}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Ber. Ti 13.82. Gef. Ti 13.91, 13.95.

Aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats erhält man bei Zusatz von Pyridin ein rotgelbes krystallinisches Pyridiniumsalz:



$\text{TiC}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{N}_2$ . Ber. Ti 9.18, Gef. Ti 9.24, 9.30.

Dieses Pyridiniumsalz gehört offenbar derselben Verbindungsreihe an, deren Ammoniumsalz schon Hauser und Levite<sup>1)</sup> beschrieben haben. Weiterhin konnte Bilecki den Einfluß der *ortho*-Stellung bei der Reaktion mit anorganischen Chloriden bei den Diphenolen verfolgen: Brenzcatechin reagierte mit Titantetrachlorid unter Bildung einer krystallinischen Verbindung, während Hydrochinon und Resorcin keine isolierbaren Stoffe lieferten. Dieses Verhalten haben Hauser und Levite in ihrer schönen Untersuchung jetzt weiter aufgeklärt.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

### 57. W. Borsche und G. Heimbürger:

#### Katalytische Reduktion organischer Halogenverbindungen.

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

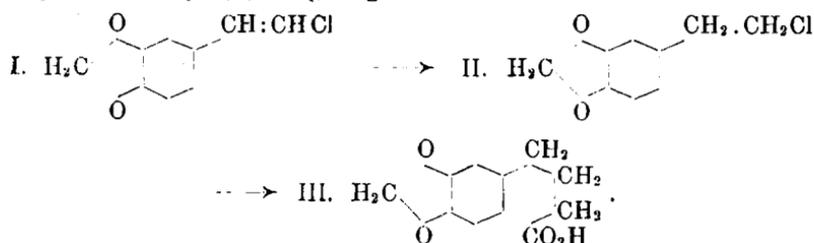
(Eingegangen am 10. März 1915.)

Bei der katalytischen Reduktion halogenhaltiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe sollte sich zunächst Wasserstoff an die ungesättigte Atomgruppierung anlagern und erst dann Halogen herausgenommen werden. Da sich nun letzterer Vorgang nach den wenigen Angabern, die bisher darüber veröffentlicht sind<sup>2)</sup>, sehr viel langsamer als die

<sup>1)</sup> B. 45, 2484 [1912].

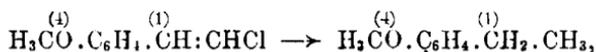
<sup>2)</sup> Willstätter und Hatt, B. 45, 1477 [1912]; Ott, B. 46, 2172 [1913].

Wasserstoff-Addition vollzieht und ohne besondere Maßnahmen zur Entfernung des entwickelten Halogenwasserstoffes bald zum Stillstand kommt, schien uns in der katalytischen Reduktion der  $\omega$ -Halogenstyrole,  $\text{Ar.CH:CHHg}$ , ein Weg zu den bisher nur schwierig zu beschaffenden  $\omega$ -Halogen-äthyl-benzolen,  $\text{Ar.CH}_2.\text{CH}_2\text{Hg}$ , gegeben. Wir haben ihn auf seine Gangbarkeit geprüft, weil wir so vom  $\omega$ -Chlorvinyl-3.4-dioxy-benzol-methylenäther (I.) zum  $\omega$ -Chloräthyl-3.4-dioxy-benzol-methylenäther (II.) und von ihm bequemer als nach dem bisher angewandten Verfahren zu dem vor kurzem beschriebenen  $\gamma$ -3.4-Dioxyphenyl-buttersäure-methylenäther (III.)<sup>1)</sup> zu gelangen hofften.

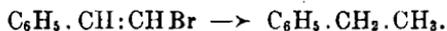


Aber diese Hoffnung erwies sich als trügerisch.

Als wir nämlich Methylendioxy- $\omega$ -chlor-styrol (I.) in alkoholischer Lösung mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium schüttelten, bis kein Gas mehr absorbiert wurde, erhielten wir statt des zugehörigen gesättigten Chlorids (II.) halogenfreien Äthyl-brenzcatechinmethylenäther,  $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2$ . *p*-Methoxy- $\omega$ -chlor-styrol gab bei der gleichen Behandlung glatt *p*-Methoxy-äthylbenzol:



$\omega$ -Brom-styrol, von dem wir zufällig noch eine größere Menge besaßen, reines Äthyl-benzol:



Ein Abflauen des Wasserstoff-Verbrauches nach Absorption der für die Absättigung der Äthylenbindung erforderlichen Menge war in keinem dieser drei Fälle zu beobachten. Und als wir bei einer zweiten Reduktion von  $\omega$ -Brom-styrol den Versuch trotzdem an diesem Punkte unterbrachen, fanden wir in dem Reaktionsprodukt neben einer hochsiedenden, noch stark halogenhaltigen Fraktion bereits eine ziemlich erhebliche Menge Äthyl-benzol.

<sup>1)</sup> Borsche und Eberlein, B. 47, 1460 [1914].

Das unerwartete Ergebnis aller dieser Versuche war natürlich noch kein Beweis dafür, daß unter den angewandten Bedingungen Halogen direkt durch Wasserstoff ersetzt war. Die  $\omega$ -Halogen-äthylbenzole konnten auch über die halogenfreien Styrole hinweg in folgender Weise weiter reduziert sein:

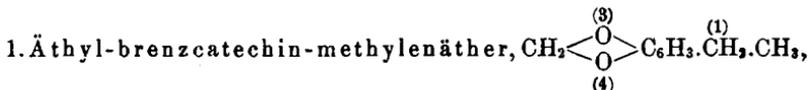


Wir unterwarfen deshalb außer ihnen auch noch eine alkoholische Lösung von Benzylchlorid der Einwirkung von Wasserstoff und Palladiumkolloid. War die Reduktion der  $\omega$ -Halogenstyrole zu Äthylbenzolen durch das intermediäre Auftreten der Äthylenbenzole verursacht, so hätten wir es unverändert zurückgewinnen müssen. Es wurde jedoch glatt zu Toluol reduziert. Auch aus Benzalchlorid erhielten wir so vor allem Toluol neben einer kleinen Menge  $\alpha$ -Stilben-dichlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus Benzotrichlorid dagegen ausschließlich Toluol-tetrachlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

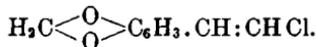
Unter bestimmten Umständen läßt sich also organisch gebundenes Halogen bei der katalytischen Hydrierung tatsächlich durch Wasserstoff resubstituieren. Welche Umstände freilich diese Resubstitution ermöglichen und in welcher Weise sie vor sich geht — ob durch Dissoziation der Halogenverbindung in Halogen und freies Radikal und Anlagerung des durch Palladium aktivierten Wasserstoffs an die Bruchstücke, oder über eine metallorganische Verbindung  $\text{R} \cdot \text{Pd} \cdot \text{Hlg}$  hinweg, die mit Wasserstoff Kohlenwasserstoff und Halogenwasserstoff und außerdem Palladium zurückbildet —, möchten wir einstweilen dahingestellt sein lassen. Das bis jetzt vorliegende Versuchsmaterial scheint uns für eine Entscheidung darüber noch nicht auszureichen.

### Experimentelles.

#### A. Katalytische Reduktion von $\omega$ -Halogenstyrolen.



aus  $\omega$ -Chlorvinyl-3.4-dioxybenzol-methylenäther,



$\omega$ -Chlorvinyl-brenzcatechin-methylenäther ist bisher anscheinend noch nicht dargestellt worden. Für unsere Versuche verwandten wir ein Präparat, das wir aus  $\beta$ -Piperonyl-acrylsäure und unterchloriger Säure folgendermaßen erhalten hatten:

19.2 g Piperonyl-acrylsäure wurden mit 6.9 g  $\text{CO}_2\text{K}_2$  in 69 ccm Wasser gelöst, auf  $0^\circ$  abgekühlt, ohne Rücksicht auf ausgeschiedenes

Kaliumsalz mit 200 ccm eiskalter, etwa 5-prozentiger Kaliumhypochloritlösung<sup>1)</sup> verrührt und danach durch langsames Einleiten von Kohlendioxyd die unterchlorige Säure allmählich in Freiheit gesetzt. Dabei fielen weiße Krystallflocken aus, die nach einiger Zeit abgesaugt und bei Winterkälte auf Ton abgepreßt wurden. Sie waren sehr leicht löslich in Alkohol, setzten sich daraus bei freiwilligem Verdunsten in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 29—30° und charakteristischem Geruch ab und erwiesen sich bei der Analyse als das gesuchte  $\omega$ -Chlor-styrol.

0.2366 g Sbst.: 0.5103 g CO<sub>2</sub>, 0.0770 g H<sub>2</sub>O. — 0.2095 g Sbst.: 0.1652 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. C 59.18, H 3.87, Cl 19.42.  
Gef. » 58.83, » 3.64, » 19.45.

Die Ausbeute daran betrug etwa 11 g = 60 % der Theorie. Sie wird sich durch Abänderung der Versuchsbedingungen oder ein grundsätzlich anderes Darstellungsverfahren vielleicht noch erheblich verbessern lassen. Ein Weiterarbeiten in dieser Richtung hatte indessen im Augenblick für uns kein Interesse.

9.1 g dieses  $\omega$ -Chlorvinyl-brenzcatechin-methylenäthers lösten wir in etwa 40 ccm 90-prozentigen Alkohols, fügten 0.05 g Palladiumkolloid in einigen Tropfen Wasser dazu und schüttelten dann unter Atmosphärendruck mit abgemessenen Wasserstoffmengen. Bei der Temperatur des Arbeitsraumes (17°) hätten ungefähr 1180 ccm davon aufgenommen werden müssen. Die Absorption ging aber mit nicht merklich verminderter Geschwindigkeit über diesen Punkt hinaus weiter und kam erst, als fast das Doppelte des berechneten Volumens verbraucht war, allmählich zum Stillstand. Als wir nunmehr das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destillierten, ging nach dem Alkohol ein farbloses Öl über, das mit Äther gesammelt, über Chlorcalcium getrocknet und bei gewöhnlichem Druck destilliert wurde. Es kochte fast vollständig bei 213°. Die betreffende Fraktion wog nach der Rektifikation 5.3 g; sie war chlorfrei und nach Eigenschaften und Zusammensetzung identisch mit dem Äthyl-brenzcatechin-methylenäther, den Klages und Eppelsheim aus dem zugehörigen Styrol durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewannen<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> Aus 66 g technisch reinem Calciumhypochlorit mit 80 % der Theorie wirksamem Chlor, das uns von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron freundlichst zur Verfügung gestellt war, und 1000 ccm Wasser; nach eintägigem Stehen im Dunkeln wurden 150 g CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub> hinzugefügt und nach einigen Stunden vom CO<sub>3</sub>Ca abfiltriert.

<sup>2)</sup> B. 38, 3596 [1903].

0.2102 g Sbst.: 0.5525 g CO<sub>2</sub>, 0.1264 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.95, H 6.71.

Gef. » 71.69, » 6.73.

2. *p*-Methoxy-äthyl-benzol, H<sub>3</sub>CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>(4)</sup>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub> aus  
*p*-Méthoxy- $\omega$ -chlor-styrol, H<sub>3</sub>CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH:CHCl<sup>(1)</sup>.

*p*-Methoxy- $\omega$ -chlorstyrol verschafften wir uns auf ganz dieselbe Weise wie die Piperonylverbindung, indem wir die Piperonylacrylsäure durch die äquivalente Menge (17.8 g) *p*-Methoxy-zimtsäure ersetzen. Es krystallisiert aus Alkohol oder Äther in farblosen Blättchen von ausgesprochenem Anisgeruch und schmilzt bei 34°; Ausbeute 9.5 g = 57 % der Theorie.

0.1938 g Sbst.: 0.4574 g CO<sub>2</sub>, 0.0985 g H<sub>2</sub>O. — 0.2600 g Sbst.: 0.2114 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OCl. Ber. C 64.09, H 5.38, Cl 21.04.

Gef. » 64.22, » 5.69, » 21.06.

4.2 g davon wurden, in 50 ccm 90-prozentigem Alkohol gelöst, wie vorhin mit 0.05 g Palladiumkolloid und Wasserstoff geschüttelt. Nach anderthalb Stunden waren etwa 1200 ccm davon absorbiert und der Stand des Sperrwassers in der Bürette konstant geworden. Das Reduktionsprodukt bildete nach dem Übertreiben mit Wasserdampf ein farbloses Öl, das bei 195—196° unter Atmosphärendruck kochte und sich dadurch wie durch seine sonstigen Eigenschaften als *p*-Methoxy-äthyl-benzol<sup>1)</sup> erwies. Wir erhielten davon 2.9 g = 85 % der Theorie.

Es schien uns nicht ganz ausgeschlossen, daß der Ersatz des Halogens durch Wasserstoff in irgend einer Weise durch den zum Lösen verwandten Alkohol begünstigt würde. Wir haben deshalb den Versuch mit 7.2 g Ausgangsmaterial in 20 ccm Aceton wiederholt. Die Reduktion war in diesem Fall erst nach 5 Stunden vollkommen beendet, lieferte aber im übrigen ganz dasselbe Ergebnis, nämlich 5.2 g *p*-Methoxy-äthyl-benzol.

3. Äthyl-benzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, aus  $\omega$ -Brom-styrol,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH:CHBr.

Zunächst schüttelten wir 18 g  $\omega$ -Brom-styrol in 90 ccm Alkohol mit 0.05 g in Wasser aufgeschwemmten Palladiumkolloids bis zum Aufhören der Wasserstoffabsorption und bliesen dann mit Wasserdampf ab. Das entstandene Äthyl-benzol ließ sich aus dem alko-

<sup>1)</sup> Siehe darüber z. B. Klages und Eppelsheim, l. c.

holhaltigen Destillat nicht ganz ohne Verluste abscheiden. Wir bekamen davon schließlich 6.4 g vom Sdp. 136—137°.

Einen zweiten Versuch setzten wir mit 6.1 g  $\omega$ -Brom-styrol in gleicher Weise an, ließen ihn aber nur so lange im Gang, bis etwa 1 Mol. = 790 ccm Wasserstoff verbraucht war. Beim Destillieren des Reaktionsproduktes ging ein Teil bereits unterhalb 140° über, der stark halogenhaltige Rest erst bei erheblich höherer Temperatur ohne scharfen Haltepunkt. Der Vorlauf wog 1.1 g; er sott bei der Rektifikation von 136—137°, bestand also aus Äthyl-benzol.

## B. Katalytische Reduktion der $\omega$ -Chlor-toluole.

1. Toluol,  $C_6H_5.CH_3$ , aus Benzylchlorid,  $C_6H_5.CH_2Cl$ .

12.6 g Benzylchlorid wurden mit der gleichen Menge Alkohol verdünnt, unter den wiederholt angegebenen Bedingungen mit Wasserstoff gesättigt und danach mit Wasserdampf übergeblasen. An der Oberfläche des Destillates sammelte sich schnell ein leicht bewegliches, farbloses Öl, das nach dem Abheben und Trocknen bei 111—112° kochte. Es war also Toluol (7 g) und konnte als solches auch mit Hilfe seines bei 70° schmelzenden 2.4-Dinitro-Derivates leicht identifiziert werden.

2. Toluol,  $C_6H_5.CH_3$ , und  $\alpha$ -Stilben-dichlorid,  $C_6H_5.CHCl.CHCl.C_6H_5$ , aus Benzalchlorid,  $C_6H_5.CHCl_2$ .

Als wir eine Mischung von 16 g Benzalchlorid (aus Benzaldehyd), 32 g 90-proz. Alkohol und 0.05 g Palladiumkolloid in 2 ccm Wasser bei Atmosphärendruck mit Wasserstoff behandelten, wurde er nur so langsam verbraucht, daß wir erst nach mehreren Tagen keine weitere Absorption mehr festzustellen vermochten. Trotzdem war auch nach dieser Zeit nur ein Teil des Ausgangsmaterials bis zu Toluol reduziert. Wir konnten es aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Anteil des Reaktionsgemisches durch wiederholte Destillation der bis 130° übergehenden Fraktion unschwer in annähernd reiner Form abscheiden und daraus leicht und in vorzüglicher Ausbeute 2.4-Dinitro-toluol gewinnen. Der höher siedende Rest bestand in der Hauptsache aus einem nicht ohne weiteres trennbaren Gemisch von Benzylchlorid und Benzaldehyd.

Bei der Wasserdampf-Destillation war im Kolben ein geringer Rückstand geblieben, der abfiltriert und durch Lösen in siedendem Alkohol von beigemengtem Pd befreit wurde. Beim Erkalten schieden sich aus der Lösung 0.6 g langer, farbloser Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 192—193° schmolzen und der Formel  $C_7H_6Cl$  entsprechend zusammengesetzt waren.

0.1426 g Subst.: 0.3511 g CO<sub>2</sub>, 0.0603 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 66.93, H 4.82.  
 Gef. » 67.19, » 4.74.

Es lag also in ihnen das bereits wiederholt beschriebene α-Stilben-dichlorid vor.

3. Tolan-tetrachlorid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CCl<sub>2</sub>.CCl<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
 aus Benzotrichlorid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CCl<sub>3</sub>.

Wie Benzalchlorid wird auch Benzotrichlorid bei der katalytischen Reduktion nach Paal nur sehr langsam angegriffen, aber schließlich fast vollständig in Tolantetrachlorid übergeführt, das sich in fester Form aus der Lösung abscheidet. Wir reinigten es durch Destillation unter vermindertem Druck und Umkrystallisieren des Destillates aus Eisessig und bekamen es so in derben, weißen Krystallen vom Schmp. 162—163°. Ausbeute aus 19.5 g Benzotrichlorid etwa 12 g.

0.1733 g Subst.: 0.3329 g CO<sub>2</sub>, 0.0544 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 52.52, H 3.15.  
 Gef. » 52.39, » 3.51.

Die Mutterlauge vom rohen Tolantetrachlorid — wir hatten für den Versuch das Ausgangsmaterial mit 50 ccm Alkohol verdünnt — arbeiteten wir wie üblich auf, fanden aber darin nur eine kleine Menge Benzotrichlorid, das der Reduktion entgangen war.

Tolantetrachlorid entsteht, wie wir bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur feststellten, verhältnismäßig leicht unter den verschiedensten Bedingungen aus Benzotrichlorid. Wir glaubten deshalb durch besondere Versuche ausdrücklich nachweisen zu müssen, daß seine Bildung in unserm Fall ausschließlich auf katalytische Reduktion zurückzuführen ist, und haben dazu eine Lösung von Benzotrichlorid in der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Alkohol

- a) 2 Tage lang mit 0.05 g Pd-Kolloid, aber ohne Durchleiten von Wasserstoff, auf der Maschine geschüttelt;
- b) 2 Tage lang am Steigrohr auf dem Wasserbade gekocht.

Sie wurde beide Male völlig frei von Tolantetrachlorid zurückgewonnen.