

Die Isobase besitzt nur in außerordentlich geringem Grade die Fähigkeit zur Umlagerung in die Ammoniumform. Erhitzt man eine Probe der in Wasser sehr schwer löslichen Verbindung mit kohlenstofffreiem Wasser in Gegenwart von Phenol-phthalein, so beobachtet man eine deutliche Rotfärbung, die beim Erkalten allmählich wieder verschwindet. Versuche, das *N*-Methyl-aceto-isopapaverin oxydativ aufzuspalten, verliefen ergebnislos, da die Verbindung im Gegensatz zu den von Decker untersuchten Alkyl-isopapaverinen gegen Luftsauerstoff in ihrer alkalischen Suspension sehr widerstandsfähig ist.

Zur Bereitung des Phenyl-hydrasons werden 0.5 g Isobase mit wenig Phenyl-hydrazin unter Erhitzen und Verreiben in Lösung gebracht. Auf Zusatz von etwas alkoholischer Natriumacetat-Lösung scheidet sich ein gelblicher krystallinischer Körper ab, der abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Er läßt sich aus Chloroform in langen, feinen Nadeln krystallisieren, die bei 236.5° schmelzen.

0.1383 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 733 mm).

$C_{29}H_{31}O_4N_2$. Ber. N 8.65. Gef. N 8.80.

227. Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche: Über die Beeinflussung der Wirksamkeit von Katalysatoren, IV. Mitteilung¹⁾: Fritz Zetzsche: Oxydative katalytische Dehydrierung von Alkoholen (II).

(Eingegangen am 26. Mai 1921.)

Als nach Auffindung des Nitrokörper Aminpaares eine bei Gegenwart von Kupfer und Sauerstoff geeignete Kombination gefunden war, mit der, wie berichtet, Benzylalkohol in Benzaldehyd verwandelt werden konnte, durfte die Verallgemeinerung der Reaktion angestrebt werden. Es war zu untersuchen, wie sich andere primäre, vor allem aliphatische sowie sekundäre und tertiäre Alkohole verhalten würden.

Als Beispiel eines sekundären Alkohols wurde das Benzhydrol, einer tertiären das Triphenyl-carbinol gewählt. Nach der Sabatierschen Dehydrierungsmethode²⁾ geht das Benzhydrol über Kupfer bei 350° in Benzophenon über, während es einer Angabe von Knövenagel und Heckel³⁾ zufolge bei 210° durch Kupfer zu 75 % in Dibenzhydriläther übergeführt wird. Nach dem von uns beschriebenen Verfahren erhielt man mittelst des Cu-Chinolin-Nitrokörperpaares bereits bei 165° fast quantitativ Benzophenon.

¹⁾ B. 54, 425, 638, 1092 [1921].

²⁾ Sabatier, La catalyse en chimie organique, 2. Aufl., 255/256.

³⁾ B. 36, 2816 [1903].

Triphenyl-carbinol hingegen wurde, wie vorausgesehen, gar nicht angegriffen.

Die leicht zugänglichen aliphatischen Alkohole: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und *g*-Amylalkohol¹⁾ siedend alle niedriger, als das beim Benzylalkohol erprobte Optimum der Temperatur liegt. Man mußte infolgedessen diese Alkohole im Dampfzustand durch den Reaktionsraum leiten und damit rechnen, daß nur ein Teil infolge der kurzen Berührungszeit zur Umsetzung gelangte.

Nur der Siedepunkt des Amylalkohols lag hoch genug, so daß dieser bei 125° in der gewohnten Versuchsanordnung zu 80 % in *g*-Valeraldehyd übergeführt werden konnte. Die Ausbeute an Acetaldehyd betrug 52 %, Propionaldehyd 57 %, Isobutyraldehyd 75 %. Für diese aliphatischen Aldehyde bietet die beschriebene Versuchsanordnung keine Vorteile vor den Methoden von Sabatier und Moureu, da die Alkohole ja doch in Dampfzustand übergeführt werden müssen.

Nachdem festgestellt war, daß die Reaktion auf aliphatische Alkohole übertragbar sei, untersuchten wir als Beispiel eines substituierten Alkohols das Verhalten des *o*-Chlor-benzylalkohols. Dieser läßt sich bedeutend schwerer dehydrieren als der Benzylalkohol, indem erst bei ca. 200° die Reaktion befriedigend schnell verläuft. Die Ausbeute an *o*-Chlor-benzaldehyd betrug hier 86.2 %.

Als Beispiel eines heterocyclischen primären Alkohols wurde der Furfuralkohol herangezogen. Bei diesen Versuchen machte sich die Empfindlichkeit desselben gegen Oxydation sehr störend bemerkbar, indem reichliche Harzbildung auftrat. Durch Verwendung niedriger Temperaturen (Siedepunkt des Xylols), des wirksamen *m*-Dinitrobenzols und Ersatz des Sauerstoffs durch Luft konnte jedoch die Ausbeute auf 74 % Furfurol gesteigert werden.

Dieses Beispiel beweist die Modulationsfähigkeit der neuen Methode und ihre Anpassungsfähigkeit an schwierige Verhältnisse.

Da man bei dem beschriebenen katalytischen Prozeß mit ziemlich verwickelten Verhältnissen zu tun hat, indem die verschiedenen mitwirkenden Faktoren aufeinander eingestellt werden müssen, so ist man gezwungen, für jeden Alkohol die richtigen Verhältnisse auszuprobieren. Insbesondere ist die Optimaltemperatur großen Schwankungen unterworfen. Als untere Grenze kann nach unseren Erfahrungen 125—130° angenommen werden, bei der z. B. Amylalkohol dehydriert wird; Furfurol und Benzhydrol liefern bei 145°, Benzylalkohol bei 165°, *o*-Chlor-benzylalkohol sogar erst bei 195° befriedigende Resultate. Desgleichen

¹⁾ Zur Bezeichnung des gewöhnlichen (Gärungs-)Amylalkohols als *g*-Amylalkohol vergl. J. v. Braun, B. 51, 92, Anm. 2 [1918].

gibt es obere Grenzen der Temperatur, die z. B. beim Benzylalkohol bei 180°, beim Furfuralkohol bei 165° liegen.

Zusammenfassung:

1. Die katalytische Dehydrierung mittels des Kupfer-Chinolin-Nitro-körperpaares und Sauerstoff führt sowohl bei primären aliphatischen und aromatischen als auch heterocyclischen Alkoholen zu Aldehyden, bei sekundären Alkoholen zu Ketonen, tertiäre bleiben unverändert.

2. Der Anwendungsbereich der Methode liegt in erster Linie bei schwer oder nicht flüchtigen Alkoholen, bei leicht flüchtigen bietet sie vor den bisher bekannten keine Vorteile.

Versuche.

Benzophenon aus Benzhydrol.

1.8 g Benzhydrol wurden zugleich mit der berechneten Menge Chinolin (1 Mol.) in Nitrobenzol gelöst, nach Zusatz von etwas Kupferbronze auf 165° erhitzt und gleichzeitig Sauerstoff durchgeleitet. Nach 45 Min. wird der Versuch unterbrochen, die Lösung filtriert, zur Entfernung des Chinolins mit Säure geschüttelt und nach Zugabe der auf 1 Mol. berechneten Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels durch Vakuum-Destillation wird der Rückstand aus Alkohol kristallisiert. Ausbeute 92 % Phenylhydrazon vom Schmp. 136—137°.

Bei dem Versuch,

Triphenyl-carbinol

in der beschriebenen Weise zu dehydrieren wurde der Ausgangskörper unverändert wiedergewonnen.

g-Amylalkohol.

Wird (gewöhnl.) Amylalkohol in der beschriebenen Versuchsanordnung bei 125° in Xylol der Dehydrierung unterworfen, so bildet sich reichlich Aldehyd, der sich mit dem Sauerstoff und dem gebildeten Wasser verflüchtigt und zugleich erhebliche Mengen Alkohol dem Reaktionsraum entführt. Man schaltet daher an den ersten Apparat unmittelbar einen zweiten, der ebenfalls mit Cu, Xylol, Chinolin und Nitrobenzol beschickt ist und auf 125° erwärmt wird. Durch ihn streichen die vom ersten Apparat kommenden Dämpfe, und hier wird der mitgerissene Amylalkohol zu Aldehyd oxydiert. Zur Absorption des bei 92° siedenden Aldehyds wird hinter den zweiten Apparat ein mit Benzol beschicktes Absorptionsgefäß geschaltet. Aus 5 g Amylalkohol entstanden so 4 g = 80 % Aldehyde, aus denen ein Oxim vom Schmp. 48° gewonnen wurde.

Äthyl-, Propyl-, Isobutylalkohol.

Die Alkohole wurden in einem Kölbchen, durch das die Luft strich, in mäßigem Sieden erhalten, so daß in 3 Stdn. ca. 10 g Alkohol verdampften, das Gas-Dampf-Gemisch wurde, wie oben beschrieben, durch zwei hinter einander geschaltete Dehydrierungsrohre, die als Lösungsmittel Nitro-benzol enthielten und auf 165° erhitzt waren, geleitet. Die gebildeten flüchtigen Aldehyde wurden in einem mit Benzol (bei Acetaldehyd mit eisgekühltem Xylol) gefüllten Kaliapparat absorbiert und in Form von Oxim und Phenyl-hydrizon identifiziert und gewogen.

Die Ausbeuten betragen 52 % Acetaldehyd, 57 % Propionaldehyd und 62 % Isobutyraldehyd. Bei letzterem konnte die Ausbeute unter Verwendung größerer Reaktionsräume — jeder Apparat wurde statt mit 10 g Mischflüssigkeit mit 30 g beschickt — auf 75 % gesteigert werden.

o-Chlor-benzylalkohol.

2 g *o* Chlor-benzylalkohol wurden unter Zusatz von 1.8 g (1 Mol.) Chinolin in 8 ccm Nitro-benzol gelöst und mit 0.1 g Kupferbronze bei 165° im Luftstrom oxydiert.

Die Ausbeute an Aldehyd betrug 11 %. Bei 195° entstanden in 1 Stde. 30 % Aldehyd. Nach Zusatz von 1 Mol. *m*-Dinitro-benzol stieg die Ausbeute nach 1 Stde. auf 59 %, nach 2 Stdn. auf 86.2 % (*t* = 195°). Identifiziert wurde der *o*-Chlor-benzaldehyd als Phenyl-hydrizon vom Schmp. 86°.

Die Aufarbeitung der Rückstände lieferte nur unveränderten Alkohol, identifiziert als *p*-Nitro-benzoesäure-ester. Äther oder Kondensationsprodukte konnten nicht festgestellt werden.

Die Darstellung des für diesen Versuch benötigten *o*-Chlor-benzylalkohols geschah nach B. 14, 2394 [1881] aus *o* Chlor-benzaldehyd und 60 % Kalilauge. Zur Identifizierung eignet sich gut der

p-Nitro-benzoesäure-ester des *o*-Chlor-benzylalkohols.

2.4 g *o*-Chlor-benzylalkohol wurden in 10 ccm trockenem Pyridin gelöst und dazu eine Lösung von 3.4 g *p*-Nitro-benzoylchlorid in ebenfalls 10 ccm Pyridin gegeben. Die Lösung erwärmte sich stark. Es wurde 1½ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und dann in Wasser gegossen. Das anfangs sich ausscheidende Öl erstarrte bald; es wurde abgesaugt, in Benzol gelöst, mit verd. Schwefelsäure, dann mit Sodalösung und Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade der größte Teil des Lösungsmittels verdunstet. Die konzentrierte Lösung wurde nun mit Ligroin versetzt. Es schied sich alsbald in Kugeln der Ester ab, die nach kurzem in feine Nadelchen zerfielen. Diese wurden abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 93—94°. Aus-

bente 4.1 g = 83 % der Theorie. Der Ester ist fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, in der Siedehitze reichlich in Äthylalkohol, kalt reichlich in Benzol-Kohlenwasserstoffen. Aus Alkohol krystallisiert er in herrlichen, hellgelben Tafeln. Durch langsames Verdunsten seiner ätherischen Lösung aus einem offenen Erlenmeyer-Kolben kann er in zentimeterlangen, gelben, monoklinen Prismen erhalten werden.

Durch alkoholische Kalilauge wird er in der Kälte langsam, in der Hitze schnell verseift.

0.3251 g Sbst.: 15.3 ccm N (20°, 716 mm). — 0.1674 g Sbst.: 0.0812 g AgCl.

$C_{14}H_{10}O_4NCl$ (291.55). Ber. N 4.81, Cl 12.16.

Gef. » 5.07, » 12.00.

Die Substanz muß vorsichtig verbrannt werden, da sie sich sonst plötzlich zersetzt.

Furfuralkohol.

Unterwirft man Furfuralkohol unter den in der früheren Arbeit beim Benzylalkohol angegebenen Bedingungen in Nitro-benzol der Oxydation durch Sauerstoff, so wird wenig Aldehyd gebildet, als Hauptprodukt entsteht ein Harz.

Der Ersatz des reinen Sauerstoffs durch Luft führt zwar zu besseren Aldehydausbeuten, aber auch hier herrscht die Harzbildung noch vor. Besser wurden die Ausbeuten, als in Xylollösung bei 145° unter Zusatz von Nitro-benzol, Chinolin und Kupfer gearbeitet wurde. Hierbei entstanden 40 % Furfurol in der ersten Stunde.

Ersetzt man das Nitro-benzol durch *m*-Dinitro-benzol, so werden 50.4 % Aldehyd gebildet, der Rückstand enthält neben wenig unverändertem Alkohol harzige Substanzen. Um die Verharzung möglichst zu unterdrücken, wurde der Luftstrom, von 3 1/2 l Stundengeschwindigkeit auf 1—1 1/4 l verringert.

2 g Furfuralkohol, gelöst in einem Gemisch von 10 ccm Xylol, 1.8 g Chinolin und 2 g *m*-Dinitro-benzol, wurden mit 0.5 g Kupferbronze im Ölbad auf 150° erhitzt und pro Stunde 1—1 1/4 l Luft hindurchgeleitet. Nach 2 Stdn. wird unterbrochen und der Versuch wie beim Benzaldehyd beschrieben aufgearbeitet.

Die Ausbeute an Furfurol-phenylhydrazon vom Schmp. 96° betrug 74 % der Theorie.

Bern, Institut für organische Chemie.