

**439. G. Stadnikoff, N. Gawriloff und A. Winogradoff:
Über die Reduktion von sauerstoff-haltigen organischen Verbindungen
mit aktiver Kohle.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. „Hydrotorfs“ in Moskau.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1925).

Die ersten Versuche über die Verwendung von Kohle zur Reduktion organischer sauerstoff-haltiger Verbindungen wurden von W. Smith¹⁾ angestellt, der beim Durchleiten von Phenol und Kresol durch ein rotglühendes, mit Kohle gefülltes Rohr Kohlenwasserstoffe erhielt; V. B. Lewes²⁾ glaubte, daß der Benzol-Gehalt des Leuchtgases auf eine Reduktion von Phenolen durch die Kohle zurückzuführen sei. Fr. Fischer, H. Schrader und W. Meyer³⁾ haben dann die Reaktion von Phenol-Dämpfen mit Koks und Holzkohle bei 650—700° in einer Stickstoff-Atmosphäre untersucht; die Ausbeute an Kohlenwasserstoff war jedoch nur sehr klein (25—20%), während sich gleichzeitig auf dem Koks Kohlenstoff in Form von Ruß abschied. Die Resultate der Versuche waren im übrigen so zweifelhaft, daß die genannten Forscher selbst zu folgendem Schluß kamen: „Bei diesen Reduktionen mittels Koks und Holzkohle ist die Ausbeute so schlecht, daß es fraglich erscheint, ob die Kohle überhaupt reduzierend auf das Phenol wirkt.“

Wir haben nun gefunden, daß die auf fein verteiltem Eisen abgeschiedene Kohle eine außerordentlich große Aktivität zeigt und schon bei ziemlich niedriger Temperatur (430°) auf Kosten des Sauerstoffs von Kresolen zu Kohlenoxyd und -dioxyd verbrennen kann; die Kresole reduzieren sich dabei zu Toluol.

Zur Bereitung der aktiven Kohle füllt man ein Rohr mit Asbest, welcher mit Eisenoxyd überdeckt ist⁴⁾. Das Rohr erhitzt man in einem elektrischen Ofen auf 460—470°, während man gleichzeitig 3—4 Stdn. Wasserstoff durchleitet, um das Eisenoxyd bis zu metallischem Eisen zu reduzieren. Nach Beendigung der Reduktion des Eisenoxyds erhöht man die Temperatur des Ofens auf 480—490°, führt in das Rohr tropfenweise *p*-Kresol (3—5 Tropfen pro Minute) ein und leitet langsam Wasserstoff durch. Das Kresol zerfällt dabei in Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlenstoff, welcher sich auf dem Eisen absetzt. Nach dem Einführen von 10—15 g Kresol erscheint Kohlendioxyd im Gas, und aus dem Rohr entweicht Kohlenwasserstoff. Zu dieser Zeit ist es notwendig, die Temperatur des Ofens stufenweise bis auf 430° zu erniedrigen, ohne das Eintropfen von Kresol in das Rohr zu unterbrechen. Bei dieser Temperatur ist es möglich, das Kresol etwas schneller — 12 bis 15 Tropfen pro Minute — in das Rohr einzuführen. Die Reduktion des Kresols geht unter diesen Umständen sehr glatt vor sich, und die aus dem Rohr entweichenden Gase enthalten 10—14% Kohlendioxyd und 5—8% Kohlenoxyd.

Nachdem wir uns so überzeugt hatten, daß der Reduktionsprozeß beim Kresol in unserem Rohr ganz gut durchführbar und eine Temperatur von 430° für die Reaktion die beste ist, haben wir den Wasserstoff aus dem Rohr durch Kohlendioxyd verdrängt und nunmehr in einer Kohlendioxyd-Atmo-

1) Journ. Soc. chem. Ind. 9, 447 [1890].

2) Journ. für Gasbeleucht. 35, 8 [1892].

3) Abh. Kohle 5, 440.

4) Man durchtränkt Asbest mit einer chlorfreien Lösung von Eisennitrat, preßt ab, behandelt den abgepreßten Asbest mit 10-proz. Ammoniak-Lösung, wäscht mit Wasser aus, trocknet und zersert die Masse.

sphäre durch das Rohr bei 430° *p*-Kresol hindurchgeleitet; dabei haben wir eine gute Ausbeute an Toluol erhalten. Das aus dem Rohr entweichende Gas enthielt ziemlich viel Kohlenoxyd, da die aktive Kohle bei dieser Temperatur energisch Kohlendioxyd reduzierte. Bei einem zweiten Versuch mit demselben Rohr in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre haben wir nur 40% an der theoretischen Ausbeute an Toluol erhalten, da die auf dem Eisen abgeschiedene Kohle hauptsächlich zur Reaktion mit Kohlendioxyd verbraucht wurde. Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nummer des Versuchs	Temperatur im elektr. Ofen (°)	<i>p</i> -Kresol in g	Gehalt an Kresol im Reaktionsprodukt in Proz.	Ausbeute an Kohlenwasserstoff in Proz. der Theorie	Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs (°)	Reaktions-Atmosphäre	Im Gas		Bemerkungen
							CO ₂ in Proz.	CO in Proz.	
1	470	15	—	—	—	H ₂	16	7	Es geht nur die Abscheidung der aktiven Kohle vor sich.
2	450	56	0.0	45	107—110	H ₂	10	10	
3	430	29	2.0	73	100—115	H ₂	14	10	
4	430	31	2.0	81	105—111	H ₂	12	8.6	
5	410	31	10.0	87	107—114	H ₂	13.7	10	
6	410	32.4	8.0	81	108—115	H ₂	12	8	Die Reaktion geht sehr langsam vor sich.
7	390	30	48	—	—	H ₂	5	5	
8	430	28	2.0	76	108—114	H ₂	9	8	
9	430	24	0.0	84	108—115	H ₂	12	7	Die Reduktion geht wieder ganz glatt vor sich.
10	430	30	0.0	75	107—114	CO ₂	—	20	

Wir haben uns dann ein neues Rohr mit aktiver Kohle in einer Wasserstoff-Atmosphäre unter denselben Bedingungen hergestellt. Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß die Reduktion des Kresols durch die aktive Kohle auch in diesem Rohr ganz gut verlief, verdrängten wir den Wasserstoff aus dem Rohr durch reinen Stickstoff und leiteten dann 30 g Kresol tropfenweise bei 430° hindurch; dabei erzielten wir 85% der theoretischen Ausbeute an Toluol, und das Reaktionsprodukt war ganz kresol-frei.

Die Ergebnisse der Versuche zeigen eindeutig, daß die auf fein verteiltem Eisen abgeschiedene Kohle bei 430° auf Kosten des Kresol-Sauerstoffs verbrennt, während das methylierte Phenol dabei zu Toluol reduziert wird. Wir hoffen, daß diese theoretisch und praktisch außerordentlich interessante Reaktion auch in anderen Fällen Anwendung finden kann.