

Oxydation des 2-Phenyl-3-benzal-hydrindons(-1).

Eine Lösung von 4.8 g des Hydrindons in 550 ccm Aceton wurde unter gelindem Erwärmen mit einer Lösung von 4 g Kaliumpermanganat in 107 ccm Wasser versetzt. Die weitere Aufarbeitung des Gemenges geschah wie in dem vorbeschriebenen Versuch. Die neutrale Substanz wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig in derben, orangegefärbten Krystallen vom Schmp. 263—265° erhalten.

0.1835 g Sbst.: 0.6012 g CO<sub>2</sub>, 0.0845 g H<sub>2</sub>O. — 0.0165 g Sbst. in 0.1508 g Campher: Depression 7.3°.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 89.48, H 5.09, Mol.-Gew. 590. Gef. C 89.35, H 5.15, Mol.-Gew. 600.

Die durch Ausschütteln mit Kalilauge erhaltene Lösung gab beim Ansäuern eine weiße Fällung, die durch Umkrystallisieren aus Petroläther weiße Krystalle vom Schmp. 149° lieferte.

20.83 mg Sbst.: 61.735 mg CO<sub>2</sub>, 9.00 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0113 g Sbst. in 0.1262 g Campher: Depression 16°.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.08, H 4.55, Mol.-Gew. 222. Gef. C 80.83, H 4.84, Mol.-Gew. 224.

Diese Verbindung scheint mit der bisher unbekanntenen Tolan-*o*-carbon-säure identisch zu sein.

#### 48. W. Ipatiew und G. Rasuwajew: Hydrierung aromatischer Säuren und ihrer Salze unter Druck. (I. Mitteilung.)

(Eingegangen am 9. Dezember 1925.)

Die Untersuchungen von W. Ipatiew und O. Philipow<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß Salze aromatischer Säuren sich in trockenem Zustände im Hochdruck-Apparat hydrieren lassen, wenn sie mit Nickeloxyd gemischt werden. Hierbei wurde die interessante Tatsache entdeckt, daß, während das Kaliumbenzoat nur sehr langsam und nicht vollständig hydriert wird, die Hydrierung des Natriumbenzoats sehr schnell verläuft und bis zu 60% Ausbeute an Hexahydro-benzoessäure liefert.

Es war deswegen von Interesse, zu untersuchen, wie andere Salze der Benzoessäure sich bei der Hydrierung verhalten würden. Es wurden außer dem K- und Na- noch das Li-, Ca-, Ba-, Zn-, Ni- und Fe(II)-Salz untersucht. Hierbei stellte sich heraus, daß nur die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle (K, Na, Li, Ca, Ba) sich hydrieren lassen, während die Zn-, Ni- und Fe(II)-Salze, mit dem Katalysator gemischt und im Hochdruck-Apparat erhitzt, eine tiefgreifende Zersetzung erleiden, wobei die erhaltenen Gase nach Schluß der Reaktion aus viel Methan und Kohlendioxyd bestehen; in den kälteren Teilen des Rohres bildet sich ein intensiv rotes, festes Sublimat, das sich an der Luft rasch bräunt und nicht näher untersucht wurde. Das sich in den kälteren Teilen des Apparats absetzende Sublimat verstopft das zum Manometer führende Rohr und kann den Apparat unbrauchbar machen.

Die Hydrierungs-Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, während die untersuchten Reaktionsgeschwindigkeiten aus der Kurve (Fig. 1) zu ersehen sind.

<sup>1)</sup> B. 41, 1001 [1908].

Benzoat	Hydrierungs-Temperatur	Anfangsdruck des Wasserstoffs in Atm.	Hydrierungs-Ergebnisse
Li	275°	80	60% Lithium-hexahydrobenzoat, Lithiumcarbonat, Benzol + Hexahydro-benzol; in den Gasen CH <sub>4</sub> (1—2%).
Na	290°	80	60% Natrium-hexahydrobenzoat, Natriumcarbonat, Benzol + Hexahydro-benzol; in den Gasen CH <sub>4</sub> (ca. 2%).
K	300°	80	Eine nur unbedeutende Menge des Salzes unterlag der Hydrierung unter Bildung von Kalium-hexahydrobenzoat.
Ca	270°	80	66% Calcium-hexahydrobenzoat; in den Gasen CO <sub>2</sub> (ca. 1%) und CH <sub>4</sub> (2—3%).
Ba	275°	80	60% Barium-hexahydrobenzoat, Bariumcarbonat; in den Gasen CO <sub>2</sub> (1%) und CH <sub>4</sub> (2—3%).
Zn	350°	80	Intensiv rotes Sublimat in den kälteren Teilen des Apparats; die Gase enthielten CH <sub>4</sub> — 15%, CO <sub>2</sub> — 3%.
Fe	300°	80	Intensiv rotes Sublimat; die Gase enthielten CH <sub>4</sub> — 7—8%, CO <sub>2</sub> — 2%.
Ni	300°	80	Intensiv rotes Sublimat; die Gase enthielten CH <sub>4</sub> — 6—7%, CO <sub>2</sub> — 2%.

Die Hydrierung der Salze wird also durch deren Metall in hohem Maße beeinflusst.

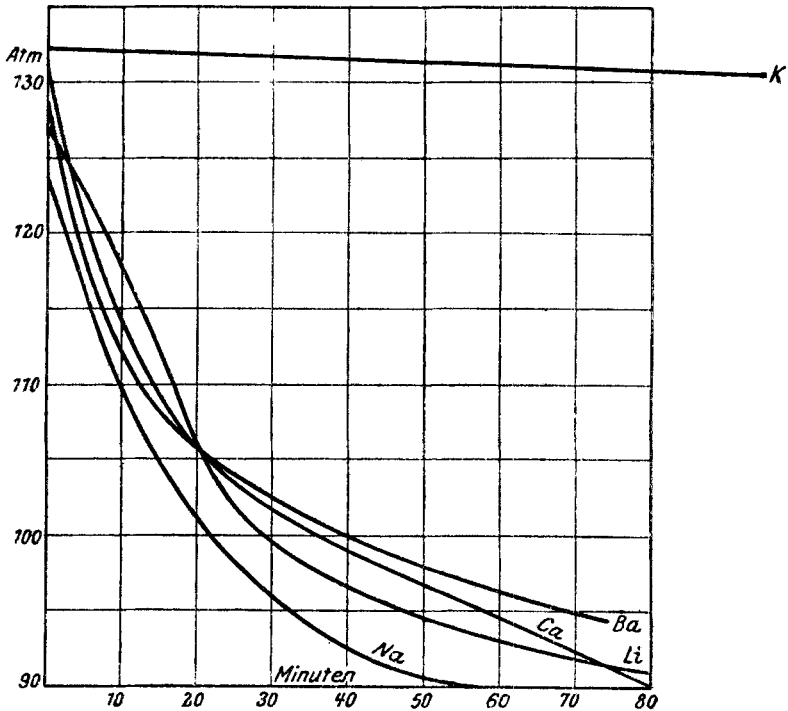
#### Hydrierung von Oxy-säuren und ihren Salzen.

Der Hydrierung unterworfen wurden einerseits Salicylsäure und *p*-Oxy-benzoesäure sowie deren Salze. Um andererseits den Verlauf der Hydrierung auch bei Oxy-säuren, die sowohl Hydroxyl als Carboxyl in der Seitenkette enthalten, studieren zu können, wurde die Mandelsäure hydriert.

Im Verlauf der Reaktion findet völlige Abspaltung im ersten Fall des Carboxyls, im zweiten Fall des Hydroxyls statt, worauf dann die entstandenen Produkte hydriert werden. Die Hydrierung des Natriumsali-

cylats verläuft mit sehr großer Geschwindigkeit (Fig. 2) bei 275–290°. Die Gase enthielten nach der Hydrierung eine große Menge  $\text{CH}_4$  (ca. 40%) und etwas  $\text{CO}_2$  (1–2%). Bei der Hydrierung wird die Gruppe  $\text{COONa}$  abgespalten, sie liefert  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Wasser und  $\text{CO}_2$ , welches letzteres zu  $\text{CH}_4$  reduziert wird. Das durch die Abspaltung von  $\text{COONa}$  entstehende Phenol

Fig. 1.



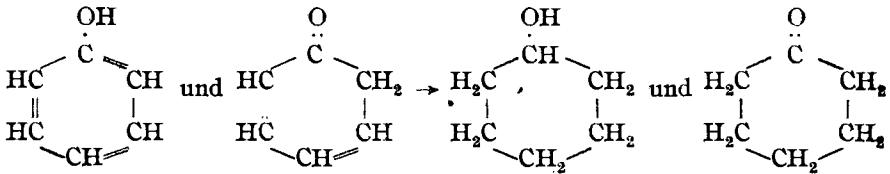
Geschwindigkeit der Hydrierung von Benzoaten.

wird hydriert und liefert hauptsächlich Cyclohexanol neben einer sehr geringen Menge höher siedender Produkte; Cyclohexanon wird gar nicht gebildet. Die Hydrierung der freien Salicylsäure wie auch der *p*-Oxybenzoessäure verläuft bei 275–290° viel langsamer und beansprucht mehr als 48 Stdn.; sie vollzieht sich nach der Gleichung:



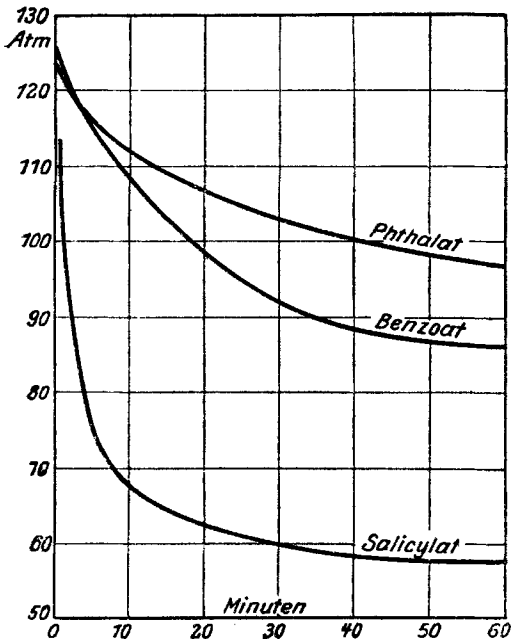
wobei das Cyclohexanol sofort sehr rein, ohne jegliche Beimengung von Cyclohexanon, erhalten wird. Bereits bei der ersten Destillation erhält man krystallinisches Cyclohexanol. Bekanntlich wird beim Hydrieren von Phenol sowohl nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens, wie unter Druck nach Ipatiew stets neben Cyclohexanol eine bedeutende Menge Cyclohexanon gebildet. Dieses letztere entsteht, wie die Versuche zeigen, in um so größerer Menge, je niedriger die Hydrierungstemperatur ist. Zur Erklärung der Bildung dieses anomalen Produktes

wurde von Ipatiew<sup>2)</sup> zuerst die Existenz zweier tautomerer Formen des Phenols, einer Enol- und einer Keto-Form, angenommen, die beim Hydrieren dann Cyclohexanol und Cyclohexanon liefern müssen:



Oxy-benzoensäuren enthalten eine solche Keto-Form nicht; deshalb wird bei ihrer Hydrierung ein ganz reines Produkt erhalten.

Fig. 2.



Geschwindigkeit der Hydrierung von Na-Benzoat, Na-Salicylat und Na-Phthalat.

Die freie Mandelsäure wird nicht hydriert, da sie sich leicht unter Bildung harziger Produkte zersetzt. Beim Hydrieren ihres Natriumsalzes fand Abspaltung des in der Seitenkette sitzenden Hydroxyls und Bildung von Phenyl-essigsäure statt, die nun partiell weiter zu der niedriger (bei etwa 26°) schmelzenden, Hexahydrophenyllessigsäure hydriert wird.

Die obigen Versuche zeigen, daß beim Hydrieren aromatischer Säuren unter Druck dann eine Abspaltung von Kohlendioxyd beobachtet wird, wenn die Carboxylgruppe im Kern sitzt; das Hydroxyl bleibt hierbei unangetastet. Wenn dagegen die Säure ihr Carboxyl in der Seitenkette enthält, so bleibt es erhalten; trägt die Seitenkette gleichzeitig ein Hydroxyl, so wird dies gegen Wasserstoff ausgetauscht.

### Beschreibung der Versuche.

Die Hydrierung der Benzoate wurde in einem Hochdruck-Apparat von 250 ccm Inhalt ausgeführt. Es wurden annähernd je 20 g trocknes Salz angewandt und sorgfältig mit 3 g Nickeloxyd gemischt. In den Apparat wurde Wasserstoff bis zu etwa 80 Atm. gepumpt. Nach der ersten Hydrierung wurde noch eine zweite zur Vervollständigung der Reaktion unternommen. Das Salz mit dem Katalysator wurde aus dem Apparat gebracht, in Wasser

<sup>2)</sup> H. 38, 89 [1906].

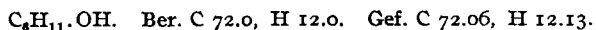
gelöst und vom Katalysator abfiltriert; die Lösung wurde abgedampft, das erhaltene Salz mit dem Katalysator gemischt und zum zweiten Male hydriert. Die wäßrige Lösung des hydrierten Salzes wurde durch Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedene freie Säure durch Äther extrahiert, die ätherische Lösung getrocknet; nach dem Abdampfen des Äthers wurde die Säure bei 234–236° destilliert, sie besaß den charakteristischen Geruch und erstarrte bei Zimmertemperatur zu einer kristallinischen Masse.

#### Hydrierung von Natriumsalicylat.

20 g Salz wurden mit 3 g Nickeloxyd gemischt, in den 250 ccm fassenden Apparat Wasserstoff bis zu 80 Atm. gepumpt und auf 280–290° erhitzt. Nach Schluß der Reaktion stellt der Inhalt des Rohres einen Brei aus Carbonat, Katalysator, Cyclohexanol und Wasser dar. Es erwies sich als das zweckmäßigste, das Cyclohexanol aus dem neutralisierten Gemisch mit Wasserdampf abzudestillieren (da anderenfalls starkes Schäumen eintritt). Das mit Wasserdampf überdestillierte Öl wurde mit Äther extrahiert und getrocknet. Bei der Fraktionierung der 69 g Substanz wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion 159–163° (Cyclohexanol)	55 g.
„ 180–206°	6 g.
„ 260–280°	7.5 g.

Die Hydrierung der Salicylsäure wurde in einem Apparat von 1 l Inhalt ausgeführt; es wurden 100 g Säure mit 10 g Nickeloxyd verwendet, Wasserstoff bis zu 90 Atm. eingepumpt und 60 Stdn. auf 275–290° erhitzt; nach dem Erkalten betrug der Druck 25 Atm., die Gase enthielten etwa 15% CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>. Aus dem Apparat wurde eine dickliche Flüssigkeit gegossen, sie wurde in Äther gelöst, vom Katalysator abfiltriert und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers ging das Ganze mit Ausnahme eines geringen harzigen Rückstandes bei 159–161° über.

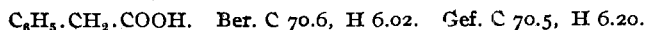


Die Ausbeute an Cyclohexanol beträgt 87.2% der theoretischen Menge.

Die Hydrierung der *p*-Oxy-benzoessäure verläuft ganz analog der der Salicylsäure.

#### Hydrierung des mandelsauren Natriums.

In den 1 l fassenden Apparat wurde das Gemisch von 45 g Salz mit 7 g Nickeloxyd eingefüllt, Wasserstoff bis zu 84 Atm. eingepumpt und 14 Stdn. auf 280° erhitzt. Nach dem Erkalten betrug der Druck 20 Atm., die Gase enthielten etwa 12–13% CH<sub>4</sub>. Im Apparat bildete sich ein dicker Brei aus Salzen, Katalysator und beim Hydrieren entstandenem Wasser. Die Salze wurden mit heißem Wasser extrahiert, die Lösung war stark alkalisch; beim Zersetzen durch Salzsäure entwickelte sich Kohlensäure, und ein Säuregemisch schied sich aus. Die niedrigsiedende ölige Säure wurde mit Wasserdampf von der Phenyl-essigsäure abdestilliert; diese schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 76°.



Die Ausbeute an Phenyl-essigsäure beträgt annähernd 40%. Die mit Wasserdampf abdestillierte Säure wurde mit Äther extrahiert und nach

dessen Abdampfen als eine Säure mit scharfem Geruch, die beim Stehen zu einer kristallinischen Masse erstarrte, erhalten.

$C_6H_{11}.CH_3.COOH$ . Ber. C 67.75, H 9.8. Gef. C 67.60, H 9.9.

Auf Grund der Analyse und der Eigenschaften muß die Säure als Cyclohexyl-essigsäure angesprochen werden.

Moskau, den 3. November 1925.

#### 49. Bernhard Batscha:

##### Über die Fluorescenz des Fluoresceins in sauren Lösungen.

[Aus d. Laborat. d. Deutschen Staats-Oberrealschule, Olmütz.]

(Eingegangen am 31. Dezember 1925.)

Die Untersuchung der Phosphorescenz-Fähigkeit des Fluoresceins<sup>1)</sup> führte zu dem Ergebnisse, daß diese durch Stoffe mit freien H-Ionen aktiviert oder zumindest stark beeinflußt wird. Im Hinblick auf die Wesensgleichheit der Fluorescenz- und Phosphorescenz-Erscheinung lag der Gedanke nahe, die Untersuchungen auf die Fluorescenz-Fähigkeit des Fluoresceins in sauren Lösungen auszudehnen. Zur Verwendung kam eine stark verdünnte alkoholische Fluorescein-Lösung, die schon an und für sich fluorescierte, obgleich mehrfach destillierter Weingeist (ca. 95-proz.) zur Auflösung genommen wurde. Diese Tatsache hatte für den weiteren Verlauf der Untersuchung keine wesentliche Bedeutung; sie verdient aber deshalb hervorgehört zu werden, weil sie auch von dem Entdecker des Fluoresceins, v. Baeyer<sup>2)</sup>, angegeben wird, während E. Howe<sup>3)</sup> findet, daß eine neutrale alkoholische Fluorescein-Lösung keine sichtbare Fluorescenz zeigt. Die Entscheidung dieser Frage wurde vom Verfasser nicht angestrebt, weil sie zu dem eigentlichen Gegenstande der Untersuchungen nur in einer entfernteren Beziehung steht.

Es wurde, da die alkoholische Lösung von schwacher Fluorescenz war, die Aufmerksamkeit darauf gerichtet, ob und in welchem Grade sich diese nach dem Zusatze von Säuren änderte. Zur Anwendung kamen HCl, HBr, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (Citronensäure) in  $n/_{10}$  Stärke, indem sie allmählich und in denselben Mengen zu gleichen Teilen der Fluorescein-Lösung hinzugesetzt wurden. Bei den vier ersten Säuren wurde ein rasches Ansteigen der Fluorescenz bis zum Maximum der Intensität bemerkt, bei der Oxalsäure geschah es in etwas verringertem Maße und am langsamsten bei der schwachen Wein- und Citronensäure. Diese Beurteilung wurde dadurch erleichtert, daß durch die Einwirkung der Säuren gleichzeitig ein Farbenumschlag der Lösung hervorgerufen wird. Die ursprüngliche rötlich-gelbe Färbung schlägt in Grünlich-gelb um, wobei die Geschwindigkeit dieses Vorganges parallel mit der Steigerung der Fluorescenz verläuft.

Durch diese Beobachtungen wurde demnach die Erwartung bestätigt, daß auch in der gewöhnlichen Fluorescein-Lösung die Wasserstoff-Ionen die Fluorescenz beeinflussen, und zwar in einem Grade, der bis zum Optimum der Fluorescenz mit wachsender Konzentration jener zunimmt. Dabei wird allerdings von der Voraussetzung ausgegangen, daß die Dissoziation der ver-

<sup>1)</sup> B. 58, 187 [1925].

<sup>2)</sup> A. 183, 2 [1876].

<sup>3)</sup> Physic. review 8, 684 [1916].