

Bringt man Natrium mit unter Benzol geschmolzenem Acetamid nach Bender<sup>2)</sup> zusammen, so besteht das Reaktionsprodukt ebenfalls aus einer Mischung von Acetamid- und Diacetamid-natrium, wie die Analysen-Resultate zeigen. Die nach Bender dargestellte Verbindung enthält 20.91% Na, statt der theoretisch für Diacetamid-natrium geforderten 18.69%.

Eine weitere Stütze speziell für die Anschauung, daß bei der Einwirkung von Natrium auf Propionamid sich Propionamid-natrium bildet, ist folgende Synthese von Dipropionamid aus Propionylchlorid und Propionamid-natrium: 12 g Propionamid-natrium (gewonnen durch Kochen der theoretischen Mengen von Propionamid und Natrium in Benzol-Lösung bis zum Verschwinden des Natriums) wurden in 200 ccm Benzol suspendiert und mit der berechneten Menge Propionylchlorid versetzt. Das Propionylchlorid war mit dem gleichen Volumen Benzol verdünnt. Das Zusetzen der Propionylchlorid-Lösung geschah in Portionen von je 3 ccm. Die Lösung wurde hiernach auf dem Wasserbade 1 Stde. gekocht. Hierbei verschwindet die Suspension von Propionamid-natrium, und es bildet sich ein Niederschlag von Natriumchlorid. Die Lösung wird heiß filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich 8 g Dipropionamid ab. Destilliert man das Benzol aus der Mutterlauge ab, so bleiben weitere Mengen von Dipropionamid zurück. Zur Reinigung wird es aus Wasser umkrystallisiert.

Das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom des Dipropionamids wird bei 24-stdg. Kochen des in Benzol gelösten Amids mit Na-Draht durch Natrium ersetzt. Es bildet sich ein weißer, feiner Niederschlag von Dipropionamid-natrium. (Gef. 16.01% Na und 9.10% N, berechnet 15.22 bzw. 9.27%.)

Es ist trotzdem nicht ausgeschlossen, daß aus reinen Diamidnatrium-Derivaten und Säurechloriden sich Triamide darstellen lassen. Als Beispiel habe ich Tribenzamid aus Benzoylchlorid und Dibenzamid-natrium (nach Bender l. c. dargestellt) gewonnen. Berechnete Mengen der beiden Verbindungen wurden in Benzol 20 Min. gekocht. Zur Abscheidung des Tribenzamids kann man seine Eigenschaft, in Alkohol praktisch unlöslich zu sein, benutzen. Die Verbindung bildet sich sehr leicht und glatt.

Tartu (Dorpat), Physikal.-chem. Laborat. d. Universität. August 1927.

#### 443. A. Skita:

### Über die Kern-Hydrierung der Chinone in nicht-sauren Medien.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 8. November 1927.)

Während nach den bisherigen Erfahrungen anzunehmen ist, daß die katalytische Kern-Hydrierung der Chinone unter Verwendung der verschiedenen Metall-Katalysatoren prinzipiell in demselben Sinne verläuft, bleibt noch die Untersuchung der Frage von Bedeutung, wie weit die Anwendung der die Hydrierung beschleunigenden Säuren dabei erforderlich ist, oder — worauf diese Frage praktisch hinausläuft — ob die katalytische Chinon-Hydrierung zu hydrocyclischen Verbindungen

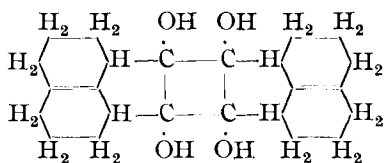
<sup>2)</sup> Dissertat., Erlangen 1892.

unter Erhaltung beider Sauerstoffatome auch in nicht-saurer Lösung erfolgen kann. Zur Beantwortung dieser Frage sind im Nachfolgenden Chinon-Hydrierungen sowohl in ammoniakalischen und alkalischen, wie auch neutralen Medien unter Verwendung von Metall-Katalysatoren durchgeführt worden, wobei in allen Fällen, wie bei der Hydrierung in saurer Lösung, eine Umwandlung der Chinone unter Erhaltung beider Sauerstoffatome in kern-hydrierte Verbindungen erfolgte.

Bei der Platin-Katalyse des Acenaphthenchinons entstand sowohl in ammoniakalisch-wäßriger wie auch in verdünnt-alkalischer Suspension unter Aufnahme von 5 Mol. Wasserstoff als einziges Reaktionsprodukt eine Substanz vom Schmp. 207–208°, welche sich als bimolekular erwies. Wie ich vor kurzem mitgeteilt habe<sup>1)</sup>, wurde bei der Hydrierung des Acenaphthenchinons mit kolloidem Platin in saurer Lösung in geringer Menge als Nebenprodukt eine bimolekulare Substanz vom Schmp. 206° erhalten. Um zu untersuchen, ob beide Verbindungen identisch sind, wurde letztere aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich zwar der Schmelzpunkt nicht merklich veränderte, aber die Analysenzahlen der nun erhaltenen Substanz auf die Summenformel  $C_{24}H_{32}O_4$  stimmende Werte ergaben. Auch die Tetraacetylverbindung zeigte, daß ein 4-wertiger Alkohol dieser Zusammensetzung vorlag.

Diese Substanz ergab, mit dem Reduktionsprodukt des Acenaphthenchinons in alkalischer Lösung gemischt, eine deutliche Schmelzpunkts-Erniedrigung. Das in alkalischer bzw. ammoniakalischer Suspension entstandene Reduktionsprodukt vom Schmp. 207–208° zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung  $C_{24}H_{32}O_4$  und lieferte ebenfalls eine Tetraacetylverbindung, welche einen 4-wertigen Alkohol dieser Zusammensetzung entsprach.

Da sich beide Alkohole nicht ohne Zersetzung oxydieren ließen, also kein Keton ergaben, sind sie tertiär, so daß als wahrscheinlichster Ausdruck ihrer Zusammensetzung das Zusammentreten zweier Moleküle des Acenaphthenchinons unter Hydrierung zu einem Pinakon anzunehmen ist, wobei in alkalischer Lösung ein 4-wertiger tertiärer Alkohol  $C_{24}H_{32}O_4$ :



entsteht, während bei der Hydrierung in saurer Lösung unter Bildung desselben Kohlenstoffskeletts aus 2 Mol. Acenaphthenchinon unter Aufnahme von 5 Mol. Wasserstoff ein wasserstoff-ärmeres Dipinakon  $C_{24}H_{26}O_4$  gebildet wurde.

Noch klarer tritt die Analogie bei der katalytischen Chinon-Hydrierung in neutralen Medien zutage. Am Beispiel des Anthrachinons haben sowohl M. Godchot<sup>2)</sup>, als auch J. v. Braun und O. Bayer<sup>3)</sup> mit Nickel als Katalysator die Kern-Hydrierung dieser Substanz durchgeführt, wobei aber in allen Fällen der Austritt eines oder beider Sauerstoffatome des Anthra-

<sup>1)</sup> B. 58, 2697 [1925].

<sup>2)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 139, 604; C. 1904, II 1574.

<sup>3)</sup> B. 58, 2667 [1925].

chinons erfolgt war. So erhielt M. Godchot unter Anwendung der Sabatier-Senderensschen Hydrierung bei 250° das Oktahydro-anthracen, während J. v. Braun und O. Bayer bei einer Temperatur von 160–170° „unter hohem Druck“ ein Gemisch von Tetra- und Oktahydro-anthranol erhalten haben.

Bei Ausführung der Nickel-Katalyse des Anthrachinons in einer Lösung von Tetralin oder Dekalin konnte, unter Beobachtung der im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen, nicht nur die überraschend leichte Umwandlung des Anthrachinons in seine kern-hydrierten Derivate, also ohne Sauerstoff-Verlust, festgestellt werden, sondern auch die für den Mechanismus dieser Hydrierung wichtige Tatsache, daß zur Herstellung der verschiedenen Hydrierungsstufen des Anthrachinons ganz bestimmte Verhältnisse zwischen Temperatur und Druck erforderlich sind. So nimmt eine Dekalin-Lösung des Anthrachinons unter 50 Atm. Wasserstoff-Druck schon bei 75° Wasserstoff auf, wobei fast ausschließlich Tetrahydro-anthrahydrochinon gebildet wird. Da diese Verbindung sehr leicht durch den Sauerstoff der Luft schon bei der Aufarbeitung in Tetrahydro-anthrachinon übergeht, ist damit wohl die Methode zur einfachsten Herstellung dieser Verbindung gegeben.

Ein zweiter Versuch zeigte, daß bei 150° unter einem Wasserstoff-Druck von 50 Atm. das Anthrachinon unter sonst gleichen Bedingungen bei der Aufarbeitung in der Hauptsache Oktahydro-anthrachinon, neben etwa 30% der Theorie Oktahydro-anthranol, liefert.

Diese beiden Versuche lehren, daß der Schwellenwert der Temperatur für die Bildung des Tetrahydro-anthrachinons relativ niedrig und deutlich verschieden von dem höheren des Oktahydro-anthrachinons ist, daß aber auch dieser letztere Wert niedriger liegt, als die Temperatur, bei der die Bildung der kern-hydrierten Anthranole erfolgt. In völliger Übereinstimmung mit dieser Interpretation steht die Tatsache, daß die Anthrachinon-Hydrierung mit Nickel als Katalysator bei 90° und 50 Atm. Druck fast ausschließlich zu dem kürzlich beschriebenen Hexahydro-anthrachinon<sup>4)</sup> führt.

Nach den bisherigen Versuchen mußte es demnach möglich sein, bei der Anthrachinon-Hydrierung zu Oktahydro-anthrachinon die Anthranol-Bildung durch Druck- und Temperatur-Änderungen zu verringern und schließlich praktisch auszuschalten. Wenn statt der ursprünglichen Bedingungen dieser Hydrierung, welche unter 50 Atm. Druck bei 150° erfolgte, wobei 30% d. Th. Anthranol erhalten wurden, unter Beibehaltung desselben Druckes die Temperatur auf 130° ermäßigt wurde, so war die Anthranol-Bildung auf 15% d. Th. gesunken, ohne daß man eine wesentliche Änderung in der Geschwindigkeit wahrnehmen konnte, unter welcher diese Reaktion stattgefunden hatte.

Wurde letzterer Versuch noch durch Herabsetzung des Überdrucks auf 25 Atm. geändert, so sank die Anthranol-Bildung bis auf 10% d. Th., während die Bildung des Oktahydro-anthrachinons in diesem wie auch in dem vorigen Versuche in gleichem Verhältnis gestiegen war. Man sieht also, daß die Anthranol-Bildung sowohl durch Druck- wie durch Temperatur-Steigerung bei der Anthrachinon-Hydrierung begünstigt wird, und es ist

<sup>4)</sup> A. Skita, B. 58, 2694 [1925].

dadurch erklärlich, daß J. v. Braun und O. Bayer bei ihren Anthrachinon-Hydrierungen „unter hohem Druck“ überhaupt kein kern-hydriertes Anthrachinon erhalten haben.

Außer der schon erwähnten Geschwindigkeit ist noch die niedrige Temperatur bemerkenswert, bei der die Kern-Hydrierung des Anthrachinons unter Anwendung von Nickel als Katalysator verläuft — eine Temperatur, welche nicht wesentlich höher ist als der Schwellenwert, bei dem die Anthrachinon-Hydrierung mit kolloidem Platin verläuft — ein bemerkenswerter Fortschritt in unserer Kenntnis der unter milden Bedingungen glatt verlaufenden katalytischen Reaktionen.

### Beschreibung der Versuche.

(gemeinsam mit den HHrn. Fritz Keil und Hans Witte.)

#### I. Acenaphthenchinon.

a) Ein 4-wertiger Alkohol  $C_{24}H_{32}O_4$ : Als 10 g Acenaphthenchinon vom Schmp.  $262^{\circ}$  sowohl in 100 ccm einer  $1/2$ -proz. Natronlauge als auch in entsprechender ammoniakalischer Suspension bei Gegenwart von 100 ccm  $1/2$ -proz. wäßriger Platinkolloid-Lösung, welche die gleiche Gewichtsmenge Gelatine als Kolloidträger wie Platin enthielt, bei 3 Atm. Überdruck unter Erwärmung auf ca.  $50^{\circ}$  mit Wasserstoff geschüttelt wurde, erfolgte in der ersten Stunde eine lebhaftere Wasserstoff-Aufnahme. In beiden Fällen flaute diese jedoch in der 2. Stunde stark ab, so daß erst unter Hinzufügung von 1 g kolloidem Platin die Absorption von 6.32 l, d. i. annähernd 5 Mol. Wasserstoff (ber. 6.5 l), ausgeführt werden konnte. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eisessig extrahiert und zeigte nach dem Krystallisieren aus diesem Lösungsmittel den Schmp.  $207-208^{\circ}$ .

0.1472 g Sbst.: 0.4044 g  $CO_2$ , 0.1052 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{32}O_4$  (384). Ber. C 75.0, H 8.3. Gef. C 75.2, H 8.0.

Die Substanz ist in Äther kaum, in Benzol schwer und noch weniger in Wasser löslich, läßt sich jedoch aus Eisessig gut krystallisieren.

Sehr leicht bildete sich schon nach kurzem Erhitzen in Eisessig, Acetanhydrid und Acetat die Tetraacetylverbindung, welche aus wenig Alkohol in derben Krystallen vom Schmp.  $138^{\circ}$  erhalten wird.

0.1018 g Sbst.: 0.2602 g  $CO_2$ , 0.0679 g  $H_2O$ . — 0.0468 g Sbst. in 23.3 g Benzol:  $\Delta = 0.02^{\circ}$ .

$C_{32}H_{40}O_8$ . Ber. C 69.6, H 7.2, Mol.-Gew. 552. Gef. C 69.8, H 7.5, Mol.-Gew. 512.

Die Ausbeuten des 4-wertigen Alkohols sind nicht schlecht und betragen über 50% d. Th. Die Oxydationsversuche, welche mit diesem 4-wertigen Alkohol besonders mit Chromsäure ausgeführt wurden, führten zu keiner definierten neuen Substanz.

b) Ein 4-wertiger Alkohol  $C_{24}H_{26}O_4$ : Das vor kurzem<sup>1)</sup> beschriebene bimolekulare Reduktionsprodukt vom Schmp.  $206^{\circ}$ , welches bei der Platin-Katalyse des Acenaphthenchinons in saurer Lösung und in kleiner Menge entstanden war, wurde zunächst aus Wasser und sodann aus Alkohol umkrystallisiert, wobei es seinen Schmelzpunkt nicht merklich veränderte. Dagegen ergab es bei der Analyse andere Werte und lieferte, mit dem in alkalischer bzw. ammoniakalischer Suspension entstandenen 4-wertigen Alkohol vom Schmp.  $207-208^{\circ}$  gemischt, eine deutliche Schmelzpunkts-Depression.

0.1198 g Sbst.: 0.3350 g  $CO_2$ , 0.0719 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{26}O_4$  (378). Ber. C 76.2, H 6.9. Gef. C 76.3, H 6.7.

Die sich sehr leicht bildende Tetraacetylverbindung schmilzt, aus wenig Alkohol krystallisiert, bei 102—103°.

0.1063 g Sbst.: 0.2747 g CO<sub>2</sub>, 0.0622 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub> (546). Ber. C 70.4, H 6.3. Gef. C 70.5, H 6.5.

Der 4-wertige Alkohol ist bedeutend leichter löslich als der vorherbeschriebene sowohl in Äther, als auch in Benzol und Eisessig, doch ließ er sich ebensowenig wie dieser zu einem Keton oxydieren.

## II. Nickel-Hydrierung des Anthrachinons.

Diese Versuche wurden in einem horizontal gelagerten Autoklaven ausgeführt, dessen Rührer eine Tourenzahl von ca. 200 Umdrehungen in der Minute hatte. In der Regel wurden 10 g der zu reduzierenden Substanz in etwa 150 ccm Tetralin oder Dekalin gelöst oder suspendiert, mit einem Katalysator versetzt, der etwa 20% Nickel, auf poröser Kieselsäure niedergeschlagen, enthielt.

Tetrahydro-anthrachinon: 10.4 g Anthrachinon ( $\frac{1}{20}$  Mol.) wurden in 150 ccm Dekalin oder Tetralin suspendiert und bei Gegenwart des oben erwähnten Nickel-Katalysators bei einer Temperatur von 75° und einem Wasserstoff-Druck von 50 Atm. hydriert. Nach etwa 1 Stde. war die für 3 Mol. berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Gemisch des Reaktionsproduktes und des Katalysators wurde abfiltriert und durch Auskochen mit Alkohol voneinander getrennt. Nach Eindampfen der gelb gefärbten Lösungen verblieben gelbe Krystalle vom Schmp. 159—160° in einer Ausbeute von zusammen 70% d. Th. Obwohl das kürzlich durch Platin-Katalyse des Anthrachinons hergestellte Tetrahydro-anthrachinon<sup>5)</sup>, für welches der Schmp. 158° gefunden wurde, mit dem oben beschriebenen Präparat eine Schmelzpunkts-Depression nicht zeigte, wurde zur völligen Sicherheit die Identität dieser beiden Verbindungen durch die Analyse klargestellt.

0.1468 g Sbst.: 0.4249 g CO<sub>2</sub>, 0.0778 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (212). Ber. C 79.3, H 5.6. Gef. C 79.2, H 5.9.

Hexahydro-anthrachinon: Führt man die Hydrierung von 10.4 g Anthrachinon ( $\frac{1}{20}$  Mol.) in 150 ccm Dekalin oder Tetralin bei Gegenwart des früher beschriebenen Nickel-Katalysators bei einer Temperatur von 90° und einem Druck von 50 Atm. aus, so wurde die für 4 Mol. Wasserstoff berechnete Menge in etwa 1 Stde. aufgenommen.

Das Nickel wurde mit dem teilweise ausgefallenen Hydrierungsprodukt abfiltriert, wobei schon eine gelbrote Färbung die Oxydation zum Chinon anzeigte. Nach dem Extrahieren mit Äther und Verdampfen des Lösungsmittels wurden gelbe Krystallnadeln erhalten, welche, aus Alkohol umgelöst, bei 175° schmolzen. Beim Verdampfen der Tetralin- oder Dekalin-Lösung verblieben dieselben Krystalle, welche so in einer Ausbeute von 60% d. Th. erhalten werden konnten.

0.1206 g Sbst.: 0.3472 g CO<sub>2</sub>, 0.0777 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (214). Ber. C 78.47, H 6.5. Gef. C 78.54, H 6.6.

Diacetyl-hexahydro-anthrahydrochinon: Die Acetylierung des Hexahydro-anthrachinons wurde unter gleichzeitiger Reduktion mit Zink und Eisessig durch Erhitzen der Substanz mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat ausgeführt und lieferte

<sup>5)</sup> B. 58, 2694 [1925].

in einer so gut wie quantitativen Umsetzung feine, weiße Nadeln, welche, aus Alkohol krystallisiert, bei 215—216° schmolzen.

0.1337 g Sbst.: 0.3531 g CO<sub>2</sub>, 0.0815 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (300). Ber. C 72.0, H 6.7. Gef. C 72.1, H 6.8.

Für das kürzlich<sup>6)</sup> beschriebene Hexahydro-anthrachinon, welches durch die Hydrierung des Anthrachinons in saurer Lösung erhalten und aus Methylalkohol umkrystallisiert worden war, wurde der Schmp. 170° und für die durch Acetylierung und Reduktion daraus hergestellte Diacetylverbindung des Hexahydro-anthrahydrochinons der Schmp. 209° gefunden. Erstere Verbindung, nochmals aus Äthylalkohol krystallisiert, schmolz bei 172—173° und gab mit dem Hexahydro-anthrachinon, welches bei der Nickel-Reduktion erhalten wurde, keinen Depressions-Schmelzpunkt. In ähnlicher Weise konnte die Diacetylverbindung des in saurer Lösung erhaltenen Hexahydro-anthrachinons, welche den Schmp. 209° zeigte, durch Umkrystallisieren aus Eisessig noch weiter gereinigt werden und zeigte dann den Schmp. 212—214°. Auch hier war eine Depression des Schmelzpunktes beim Erhitzen des Gemisches mit dem Diacetyl-hexahydro-anthrahydrochinon vom Schmp. 215—216°, welches aus dem Anthrachinon durch Nickel-Reduktion hergestellt wurde, nicht zu bemerken.

Oktahydro-anthrachinon: 10.4 g Anthrachinon ( $\frac{1}{20}$  Mol.), gelöst in 150 ccm Dekalin, wurden bei Gegenwart des vorher beschriebenen Nickel-Katalysators bei der Temperatur von 150° und einem Druck von 150 Atm. hydriert, wobei nach 1 Stde. die 6 Mol. entsprechende Wasserstoff-Menge aufgenommen war. Der mit dem Nickel zum Teil ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und durch Auskochen mit Alkohol extrahiert. Aus der alkoholischen Lösung wurden gelbe Krystalle vom Schmp. 184° in Menge von 40% d. Th. erhalten, welche sich als Oktahydro-anthrachinon erwiesen.

0.1224 g Sbst.: 0.3481 g CO<sub>2</sub>, 0.0840 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (216). Ber. C 77.8, H 7.4. Gef. C 77.6, H 7.7.

Aus der Dekalin-Lösung wurde nach dem Eindampfen das farblose Oktahydro-anthranol vom Schmp. 125—126° in einer Menge von 30% d. Th. erhalten. Das Oktahydro-anthrachinon gab mit dem kürzlich beschriebenen, durch saure Platin-Hydrierung hergestellten Oktahydro-anthrachinon, das aus Methylalkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 183—184° erhalten wurde, keine Schmelzpunkts-Depression.

Bei der Ausführung der Anthrachinon-Hydrierung unter sonst gleichen Bedingungen bei 130° wurden nur 15% d. Th. Oktahydro-anthranol erhalten, eine Menge, die bei Erniedrigung des Druckes auf 25 Atmosphären unter sonst gleichen Bedingungen auf 10% d. Th. sank, während die Ausbeuten an Oktahydro-anthrachinon in demselben Maße steigen, so daß in dem zuletzt beschriebenen Versuch die rationellste Herstellungsweise dieser Verbindung gegeben ist.

<sup>6)</sup> B. 58, 2695 [1925].