

Benzonitril-oxyd.

I. $d_4^{12.2} = 1.2190$. — $d_4^{20} = 1.210$. — $n_D = 1.58948$, $n_{H\alpha} = 1.59687$, $n_{\beta} = 1.61475$ bei 12.2° . — II. $d_4^{12.3} = 1.2154$. — $d_4^{20} = 1.207$. — $n_D = 1.59114$, $n_{H\alpha} = 1.59860$, $n_{\beta} = 1.61673$ bei 12.3° .

Die Bestimmungen beziehen sich auf 2 verschiedene Präparate, die beide nach der Wielandschen Vorschrift dargestellt worden waren.

Marburg, Chemisches Institut.

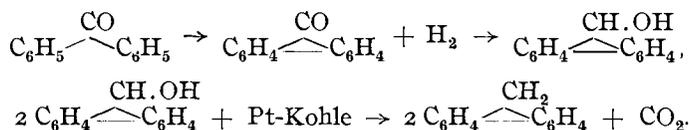
159. N. D. Zelinsky und M. W. Gawerdowskaja:
Bildung von kondensierten Ringsystemen bei der Dehydrogenisations-
Katalyse, II.: Aktivierte Kohle als Reduktionsmittel.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 4. April 1928.)

In der vorausgegangenen Arbeit¹⁾ haben Zelinsky, Titz und Gawerdowskaja nachgewiesen, daß Di-cyclohexyl-methan unter dem Einfluß der Dehydrogenisations-Katalyse nicht 12, sondern 14 H-Atome verliert, so daß an Stelle des zu erwartenden Diphenyl-methans Fluoren entsteht. Letzteres bildet sich analog auch aus Diphenyl-methan. Somit bewirkt platinierter aktive Kohle schon bei nicht sehr hoher Temperatur einen Verlust von 2 H-Atomen aus Phenylresten und führt zur Bildung des kondensierten Fluoren-Systems. Dibenzyl gibt unter gleichen Kontakt-Bedingungen mit platinierter Kohle unter Verlust von 4 H-Atomen Phenanthren.

Die Dehydrogenisation des Di-cyclohexyl-ketons, sowie des Diphenylketons führte uns wiederum zum Fluoren. Im letzteren Fall war keine Wasserstoff-Entwicklung zu bemerken, die Kondensation der aromatischen Ringe erfolgte also unter gleichzeitiger Reduktion der Carbonylgruppe. Den Übergang vom Diphenylketon zum Fluoren stellen wir uns wie folgt vor:



Das intermediär entstehende Fluorenol wird also von der platinieren Kohle bis zum Kohlenwasserstoff reduziert.

Diese Beobachtung lenkte unsere Aufmerksamkeit auf die Wirkung der platinieren Kohle und weiterhin der gewöhnlichen aktivierten Kohle auf fett-aromatische Alkohole. Als erstes Objekt in dieser Richtung diente uns das Triphenyl-carbinol (Tritanol).

I. Das Triphenyl-carbinol wurde mit platinierter Kohle in Kontakt gebracht. Wir erwarteten in diesem Falle die Bildung eines kondensierten Systems unter gleichzeitiger Reduktion, d. h. die Entstehung von 9-Phenylfluoren. Der Versuch lehrte aber, daß die Reduktion zwar stattfand, die erwartete Kondensation aber ausblieb. Leitet man Triphenyl-carbinol-

¹⁾ B. 59, 2590 [1926].

Dämpfe im Wasserstoffstrom über vorher auf 150–180° erwärmte platinerte Kohle, so scheidet sich die ganze Zeit hindurch reichlich Kohlensäure aus. In der Vorlage sammeln sich Krystalle an, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 81° schmelzen. Sowohl der Schmelzpunkt als auch die Analyse überzeugten uns, daß die Krystalle Triphenylmethan in seiner labilen Form repräsentierten. Die Probe auf Parafuchsin-Bildung verlief positiv. Es gibt mit Benzol eine Komplexverbindung.

0.1465 g Sbst.: 0.5015 g CO₂, 0.0875 g H₂O.

C₁₈H₁₆. Ber. C 93.44, H 6.56. Gef. C 93.33, H 6.68.

Bekanntlich existiert Triphenylmethan in zwei physikalisch isomeren Formen²⁾, von denen die labile Form von niedrigerem Schmp. schon bei geringer Erwärmung in die stabile Form vom Schmp. 92° übergeht.

Es war nun von Interesse, die Wirkung der gewöhnlichen aktivierten Kohle auf Triphenylcarbinol zu untersuchen. In Berührung mit aktivierter Kohle bei 300° entwickelte Triphenylcarbinol ebenfalls reichlich Kohlensäure, und in der Vorlage erschienen wiederum Krystalle. Das 2-mal aus Alkohol umkrystallisierte Reaktionsprodukt — rhombische Nadelchen — schmolz bei 92°, war also die stabile Form des Triphenylmethans; diese gibt ebenfalls die Parafuchsin-Reaktion, liefert aber mit Benzol keine Komplexverbindung, wodurch sie sich von der bei 81° schmelzenden Form unterscheidet.

0.1094 g Sbst.: 0.3755 g CO₂, 0.0674 g H₂O.

C₁₈H₁₆. Ber. C 93.44, H 6.56. Gef. C 93.58, H 6.89.

Diese sog. physikalisch-isomeren Formen weisen auch ein chemisches Unterscheidungsmerkmal auf. Die bei 81° schmelzenden Krystalle, sowie deren Komplexverbindung mit Benzol geben in Berührung mit Schwefelsäure ($d = 1.84$) rasch eine gelbliche Färbung und lösen sich alsdann etwas, wobei die Säure selbst gelb mit einem Stich ins grüne gefärbt wird. Im Gegensatz dazu werden die bei 92° schmelzenden Krystalle an und für sich von der Schwefelsäure nicht gefärbt und lösen sich in ihr nur langsam zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die sich nach einigen Stunden jedoch goldgelb färbt. Hierin besteht der Unterschied dieser Form des Triphenylmethans von der labilen Form, in die sie bei längerer Berührung mit Schwefelsäure offenbar übergeht.

Diese unsere Beobachtung widerspricht den in der Literatur beschriebenen. So teilen Baeyer und Villiger³⁾ im Gegensatz zu ihrer älteren Veröffentlichung mit, daß reines Triphenylmethan Schwefelsäure nicht färbt, und schreiben die von ihnen früher beobachtete Färbung einer Beimengung von Anthracen zu. Ullmann⁴⁾ behauptet sogar, daß Triphenylmethan nicht nur keine Färbung der Schwefelsäure hervorruft, sondern auch in derselben ganz unlöslich ist. Wir müßten somit annehmen, daß unsere beiden Triphenylmethan-Formen Spuren von Anthracen enthalten, und zwar in der Form vom Schmp. 81° etwas mehr als in der Form vom Schmp. 92°, da letztere die Schwefelsäure nur nach längerer Berührung gelb färbt. Vorläufig vermochten wir jedoch eine Beimengung von Anthracen nicht nachzuweisen. Die Frage nach dem Verhalten des Triphenylmethans gegenüber dissoziierenden Lösungsmitteln ist revisionsbedürftig.

²⁾ Groth, Chem. Kryst. 5, 288, 478.

³⁾ B. 35, 1754, 3014 [1902].

⁴⁾ B. 35, 1811 [1902].

Die Versuche wurden dann nochmals wiederholt; hierbei wurde beim Kontakt des Triphenyl-carbinols mit platinierter Kohle wiederum das Triphenyl-methan vom Schmp. 81° erhalten, und beim Kontakt mit aktivierter Kohle die Form von Schmp. 92° .

Eine geringe Menge Triphenyl-carbinol brachten wir jedesmal in das vordere Ende eines schwer schmelzbaren Röhrchens ($L = 65$ cm, $D = 7$ mm), das bis auf 40 cm mit platinierter bzw. mit gewöhnlicher aktivierter Kohle gefüllt war, dann wurde dieser Rohrteil im elektrischen Ofen auf 300° erwärmt. Nachdem das Kontaktmaterial im Wasserstoffstrom auf 180° erwärmt war, wurde die Wasserstoff-Zufuhr abgestellt, die Temperatur bis auf 300° erhöht und unter langsamer Erwärmung das Triphenyl-carbinol in Berührung mit der platinierter Kohle gebracht. Aus je 3 g Triphenyl-carbinol wurden 2–2.2 g Triphenyl-methan erhalten, was 70% der theoretischen Ausbeute entspricht.

Die Bildung des Triphenyl-methans unter dem Einfluß von platinierter oder gewöhnlicher aktivierter Kohle bei so niedriger Temperatur weist darauf hin, daß aktivierte Kohle einen reduzierenden Faktor repräsentiert und auf Kosten des Triphenyl-carbinol-Sauerstoffs leicht bis zu Kohlensäure verbrennt. Mittels aktivierter Kohle kann man somit einige sauerstoff-haltige organische Verbindungen reduzieren.

II. Wir wollten vor allem die tertiären Alkohole in dieser Beziehung studieren und wählten als zweites Objekt Di-cyclohexyl-phenyl-carbinol, das wir nach Godchot⁵⁾ darstellten. Beim Überleiten der Krystalle vom Schmp. 77° über platinierter Kohle unter den oben beschriebenen Bedingungen ließ sich wiederum reichliche Kohlensäure-Entwicklung konstatieren, und in der Vorlage sammelten sich Krystalle an, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sich in Form von Blättchen ausschieden, bei 145° schmolzen und sich als 9-Phenyl-fluoren erwiesen. Die alkoholische Lösung fluoresciert schwach blau.

0.1695 g Sbst.: 0.5855 g CO_2 , 0.0848 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}$. Ber. C 94.17, H 5.83. Gef. C 94.00, H 5.55.

Wir durften im gegebenen Fall erwarten, daß als Produkt der Dehydrogenisation Tritanol entstehen würde, das sich dann analog wie beim vorigen Versuch bis zu Tritan reduzieren sollte. Hier aber griff der Prozeß tiefer, und zugleich mit der vollständigen Dehydrogenisation der Cyclohexyl-Radikale ging eine Aktivierung des Wasserstoffs der beiden aromatischen Kerne und die Schließung des Fluoren-Ringes vor sich. Die Form des Di-cyclohexyl-phenyl-carbinols erwies sich für die Bildung eines kondensierten Systems günstiger als Triphenyl-carbinol, das uns unter dem Einfluß von platinierter Kohle Triphenyl-methan ergab.

Wenn man dasselbe Di-cyclohexyl-phenyl-carbinol bei 300° in Kontakt mit gewöhnlicher aktivierter Kohle bringt, so wird auch hier reichlich Kohlensäure entwickelt, in der Vorlage aber sammelt sich nicht ein krystallines Produkt an, sondern eine dicke Flüssigkeit, die bei 210 – 212° (20 mm) siedet; $d_{20}^{20}/4 = 0.9890$. Diese Eigenschaften stimmen mit den Daten für Di-cyclohexyl-phenyl-methan überein, was auch die Analyse bestätigte:

0.1753 g Sbst.: 0.5717 g CO_2 , 0.1750 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}$. Ber. C 89.06, H 10.94. Gef. C 88.99, H 11.10.

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 1137 [1909].

Die aktivierte Kohle reduziert also das Di-cyclohexyl-phenyl-carbinol nur bis zum entspr. Kohlenwasserstoff.

III. Als drittes Objekt unserer Arbeit in der angegebenen Richtung wählten wir das Diphenyl-methyl-carbinol⁶⁾, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 81° schmolz. Im Kontakt mit Pt-Kohle ergab es, wie wir auch erwarteten, 9-Methyl-fluoren, Schmp. 46°, und zwar mit einer Ausbeute von 60%.

0.2004 g Sbst.: 0.6858 g CO₂, 0.1200 g H₂O.

C₁₄H₁₂. Ber. C 93.33, H 6.67. Gef. C 93.36, H 6.59.

Beim Kontakt mit gewöhnlicher aktivierter Kohle lieferte das Diphenyl-methyl-carbinol ein ölartiges Produkt, das in der Kälte krystallisierte, bei 268—269° siedete und $d^{20}/_4 = 0.9875$ aufwies. Diese Eigenschaften, sowie die Analyse beweisen, daß wir es mit Diphenyl-methyl-methan (α -Methyl-ditan) zu tun haben.

0.1597 g Sbst.: 0.5387 g CO₂, 0.1128 g H₂O.

C₁₄H₁₄. Ber. C 92.30, H 7.70. Gef. C 91.99, H 7.85.

Somit findet auch in diesem Fall nur eine Reduktion des Diphenyl-methyl-carbinols bis zum entspr. Kohlenwasserstoff statt.

IV. Analoge Resultate erzielten wir auch mit Diphenyl-äthyl-carbinol vom Schmp. 92°. Im Kontakt mit platinierter Kohle bei 300° entstand aus diesem Alkohol 9-Äthyl-fluoren vom Schmp. 108°.

0.1452 g Sbst.: 0.4945 g CO₂, 0.0713 g H₂O.

C₁₅H₁₄. Ber. C 92.80, H 7.20. Gef. C 92.87, H 6.90.

Unter der Einwirkung von gewöhnlicher aktivierter Kohle lieferte es bei derselben Temperatur Diphenyl-äthyl-methan, das bei 278—279° (759 mm) siedet.

0.1632 g Sbst.: 0.5501 g CO₂, 0.1225 g H₂O.

C₁₅H₁₆. Ber. C 91.79, H 8.21. Gef. C 91.94, H 8.39.

V. Nunmehr wurde Dimethyl-benzyl-carbinol⁷⁾ bei 300° in Kontakt mit Pt-Kohle resp. mit gewöhnlicher aktivierter Kohle ohne Platin gebracht. Sdp.₁₁ 108°, $d^{20}/_4 = 0.7560$.

Hier war eine Dehydrogenisation nicht zu erwarten, und beide Kontakt-substanzen führten dann auch mit gleich guten Ausbeuten zu ein und demselben Dimethyl-benzyl-methan (Isobutyl-benzol) vom Sdp.₇₅₆ 170° und $d^{20}/_4 = 0.8628$.

0.2124 g Sbst.: 0.6965 g CO₂, 0.1988 g H₂O.

C₁₀H₁₄. Ber. C 89.50, H 10.50. Gef. C 89.43, H 10.40.

VI. Verhalten des Methyl-phenyl-benzyl-carbinols⁸⁾ gegen platinerte Kohle: Dieser Alkohol wurde nach seiner Darstellung mit heißem Wasser sorgfältig von dem intakt gebliebenen Acetophenon befreit und einige Mal im Vakuum umdestilliert. Sdp.₁₄ 179°; Schmp. 51°.

0.1398 g Sbst.: 0.4337 g CO₂, 0.0992 g H₂O.

C₁₆H₁₆O. Ber. C 84.87, H 7.59. Gef. C 84.62, H 7.83.

Im Kontakt mit Pt-Kohle wurde eine krystalline Substanz erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 94° schmolz, und sich als ein Methyl-phenanthren erwies.

0.2019 g Sbst.: 0.6922 g CO₂, 0.1125 g H₂O.

C₁₅H₁₂. Ber. C 93.75, H 6.25. Gef. C 93.50, H 6.19.

⁶⁾ B. **35**, 2546 [1902].

⁷⁾ B. **37**, 1723 [1904].

⁸⁾ B. **37**, 457 [1904].

Dies ist das noch unbekannte 9-Methyl-phenanthren. Der Mechanismus der Bildung eines kondensierten Systems aus Methyl-phenyl-benzyl-carbinol besteht in der Reduktion der Hydroxylgruppe und der darauf folgenden Dehydrogenisation, analog der Bildung des Phenanthrens aus Dibenzyl⁹⁾.

Im Kontakt mit der gewöhnlichen aktivierten Kohle unter im übrigen gleichen Bedingungen geht die Reduktion dieses Alkohols dagegen nur bis zum Kohlenwasserstoff, dem 1.2-Diphenyl-propan, der bei 278° (751 mm) siedet; $d^{20}/_4 = 0.9807$.

0.1352 g Sbst.: 0.4544 g CO₂, 0.1014 g H₂O.

C₁₅H₁₆. Ber. C 91.79, H 8.21. Gef. C 91.68, H 8.43.

VII. Das bei 103—105° (11 mm) siedende Methyl-äthyl-benzyl-carbinol¹⁰⁾ wird im Kontakt mit Pt-Kohle nur bis zum Methyl-äthyl-benzyl-methan¹¹⁾ (β -Benzyl-butan) Sdp.₁₁ 113—115°, $d^{20}/_4 = 0.868$, reduziert; die Bildung eines kondensierten Systems kommt nicht zustande.

0.2440 g Sbst.: 0.7973 g CO₂, 0.2437 g H₂O.

C₁₁H₁₆. Ber. C 89.13, H 10.87. Gef. C 89.13, H 11.17.

VIII. In allen bisher beschriebenen Fällen gingen wir von tertiären Alkoholen aus, die Aryl- und Aralkylreste enthielten. Es war nun von Interesse, auch einen Alkohol der Fettreihe in diesem Sinne zu untersuchen. Als wir Amylenhydrat in Kontakt sowohl mit Pt-Kohle als auch mit Kohle ohne Platin brachten, erhielten wir erst nach mehrfachem Durchleiten durch das Röhrchen bei 300° Pentan vom Sdp. 30—30.5° und $d^{20}/_4 = 0.6281$. Das Amylenhydrat ließ sich mithin bedeutend schwerer durch aktivierte Kohle reduzieren, als die fett-aromatischen Alkohole.

IX. Auch Phenol kann mittels aktivierter Kohle in Benzol verwandelt werden, aber nur bei mehrmals wiederholtem Durchleiten durch das Röhrchen bei 300°. Die den Wasserstoff im aromatischen Kern ersetzende Hydroxylgruppe läßt sich nämlich bei dieser Temperatur nur schwer reduzieren. Bei höherer Temperatur gelingt dies jedoch leichter, wie Stadnikow, Gawrilow und Winogradow¹²⁾ bewiesen haben, und zwar mittels Kohle, die durch Zersetzung von Kresol bei 480—490° auf fein verteiltem Eisen niedergeschlagen wurde. Die so dargestellte aktive Kohle verbrennt alsdann bei niedrigerer Temperatur (430°) auf Kosten des Kresol-Sauerstoffs, wobei Kresol in Toluol übergeht. Bei unseren Versuchen oxydieren die sauerstoff-haltigen organischen Körper sowohl platinierter als reine aktivierte Kohle bei bedeutend niedrigerer Temperatur. Den Wert der Anwendung aktivierter Kohle als neue Methode zur Reduktion von organischen Verbindungen bei nicht sehr hoher Temperatur sollen auch noch spätere Versuche klarstellen. Die aktivierte Kohle¹³⁾ besitzt eine so fein zerstäubte Oberfläche, daß sie den oben untersuchten Kohlenstoffverbindungen leicht Sauerstoff entzieht, wobei gute Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen erzielt werden. Das selbst bei hoher Temperatur (650—700°) nach Fr. Fischer, Schrader und Meyer¹⁴⁾ durch Koks und Holzkohle schwer reduzierbare Phenol kann man im Kontakt mit aktivierter Kohle bei viel niedrigerer Temperatur in Benzol verwandeln, wie uns der Versuch lehrte.

⁹⁾ B. 59, 2592 [1926].

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 99, 296 [1911].

¹¹⁾ B. 42, 2556 [1909].

¹²⁾ B. 58, 2428 [1925].

¹³⁾ vergl. Zelinsky, B. 59, 159 [1926].

¹⁴⁾ Abhandl. Kohle 5, 440.