

überzugehen vermag, daran denken, auch das umgekehrte Postulat, nach dem Äthylen-Derivate nur in zwei extremen Lagerungen möglich sein sollten, fallen zu lassen, was heißen würde, daß die Lücken-Bindung gegenüber der einfachen die Stabilisierung des Moleküls in gewissen Lagen stärker begünstigt. Das ist, von der Seite der räumlichen Anordnung gesehen, prinzipiell die gleiche Vorstellung, die der von C. Weygand und A. Matthes versuchten Erklärung durch wechselnde Restaffinitäts-Beziehungen zugrunde liegt. Daß es vorzugsweise zwei sind, die — im klassischen Sinne — *cis*- und *trans*-Lage, mag daher rühren, daß bei den meisten genau untersuchten *cis-trans*-Isomeren, vorzugsweise Carbonsäuren, eben nur diese beiden durch die Eigenart der Substituenten bedingten Stabilisierungs-Möglichkeiten vorhanden sind. Auch dieser Gedanke wird hier nur mit Vorbehalt angedeutet — erstlich diskutiert können solche Arbeits-Hypothesen selbstverständlich erst dann werden, wenn die Kenntnis der Polymorphie-Phänome noch viel weiter gefördert sein wird, als es bisher möglich war.

Immerhin sind durch diese letzten Ergebnisse die einstweiligen Arbeitsmethoden für den allmählichen Aufbau einer systematischen Formenlehre der Kohlenstoffverbindungen im Prinzip entwickelt und die Brauchbarkeit der neuen bzw. erneuerten Vorstellungen (korrespondierende und variante Formen, rationelles Schmelzpunkts-Inkrement der Molekül-Variationen, Polymorphen-Serien und Polymorphen-Systeme) scheint durch die erfolgreichen Prognosen erwiesen zu sein.

414. M. Busch und Walter Schmidt: Über die katalytische Hydrierung organischer Halogenverbindungen.

[Aus d. Institut für angewandte Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. August 1929.)

Bei der Eliminierung organisch gebundenen Halogens für quantitative Zwecke hat sich die im hiesigen Institut ausgearbeitete katalytische Hydrierungsmethode vielfach bewährt. In dem früheren Bericht¹⁾ wurde darauf hingewiesen, daß die neue Methode nebenher den Vorteil hat, daß man gegebenenfalls die halogen-freie Substanz oder deren Hydrierungsprodukte wiedergewinnen kann, evtl. kostbares Material also nicht verloren geht. Der Wunsch, diese Produkte in bestimmten Fällen kennen zu lernen und den Verlauf des Hydrierungsprozesses näher verfolgen zu können, hat den Anlaß zu vorliegender Untersuchung gegeben.

Gleich bei den ersten Versuchen mit Brom-benzol stießen wir auf die überraschende Beobachtung, daß neben Benzol nicht unerhebliche Mengen von Diphenyl in der Reduktionsflüssigkeit sich vorfanden. Bei der näheren Verfolgung dieses Befundes hat sich bemerkenswerterweise ergeben, daß der katalytisch aus Hydrazin entwickelte Wasserstoff, im Gegensatz zu anderen Beobachtungen²⁾, auf den qualitativen und quantitativen Verlauf des fraglichen Prozesses nicht günstiger wirkt als Wasserstoffgas, das einer anderen Quelle entnommen; ein Unterschied war hier nur im zeitlichen Verlauf der Reaktion zu erkennen. Dagegen spielt das Lösungsmittel eine wesentliche Rolle. Während in Äthylalkohol aus Brom-benzol bis zu 30% der berechneten Menge Diphenyl entstanden, stieg die Ausbeute in Methylalkohol bis zu 60% der theoretisch möglichen.

¹⁾ Busch, Ztschr. angew. Chem. **38**, 519 [1925].

²⁾ Busch u. Schulz, B. **62**, 1458 [1929].

Die Vermutung, daß dies verschiedene Verhalten durch die Dissoziations-Verhältnisse in der Lösung bedingt sei, also mit der Dielektrizitätskonstante des Solvens in Zusammenhang stehe, findet eine Stütze in der Tatsache, daß die Diphenyl-Bildung in Äthylalkohol durch Zusatz von Wasser gehoben werden kann, während sie in Isopropylalkohol auf ein Minimum zurückgeht. In Methanol scheinen die Verhältnisse für die Bildung von Diaryl ihr Optimum erreicht zu haben, da hier Verdünnen mit Wasser keinen oder — offenbar bei zu starker Herabsetzung des Lösungsvermögens für Brom-benzol — einen ungünstigen Effekt hervorrief.

Neben Diphenyl entsteht nur Benzol, eine Hydrierung des Kernes wurde nicht beobachtet.

Eine Partialvergiftung des Katalysators nach Rosenmund und Zetzsche³⁾ — wir verwendeten Zusätze von Benzol, Phenol und Dimethylanilin — übt auf den Verlauf der Hydrierung hinsichtlich der Diphenyl-Bildung eine ungünstige Wirkung aus; letztere wird durch Dämpfung der Katalyse herabgesetzt, während sie steigt je schneller und glatter die Hydrierung erfolgen kann, wie deutlich an dem Verhalten der drei Halogenbenzole erkennbar. Die Ausbeuten an Diphenyl aus Chlor-, Brom- und Jod-benzol waren unter sonst gleichen Bedingungen 5 bzw. 60 und 70%, d. h. die Diaryl-Bildung steht in Parallele zur Leichtigkeit, mit der das Halogen aus dem Kern genommen wird⁴⁾; je geringer also die Haftfestigkeit des Halogens ist, um so mehr tritt die Bildung von Diaryl in den Vordergrund, während die von Benzol zurückgeht.

Wir haben uns übrigens bei dieser Gelegenheit überzeugt, daß andere alkalische Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und Kalilauge, Zinkstaub und Ammoniak, Brom-benzol vollkommen intakt lassen, dagegen wirkt methylalkoholisches Kali (5-proz.) bei Gegenwart von palladiniertem Calciumcarbonat im Rohr bei 140° ein, und zwar war bei 6-stdg. Erhitzen Diphenyl in einer Ausbeute von ca. 10% entstanden.

Treten Substituenten zum Halogen in den Benzolkern, so macht sich der Grad der Eliminierbarkeit des Halogens auf die Diaryl-Bildung wieder geltend. Die Beobachtung Kelbers (l. c.), daß bei *para*-Substitution das Halogen am leichtesten herausgenommen wird, fanden wir auch hier hinsichtlich der Diaryl-Bildung bestätigt, jedoch erscheint die Tendenz zur Vereinigung zweier Benzolkerne gegenüber der bei nicht substituierten Halogen-benzolen meist etwas herabgesetzt. Die Natur des Substituenten spielt eine Rolle insoweit sie die Haftfestigkeit des Halogens beeinflusst. Bei der Hydrierung von α -Brom-naphthalin war nicht die Spur Dinaphthyl aufzufinden, sondern nur Naphthalin entstanden offenbar, weil *ortho*-substituiertes Halogen nach Kelber (l. c.) schwer eliminiert wird.

Mit besonderen Erwartungen gingen wir an das Studium der Dihalogenbenzole; war doch hier die Möglichkeit zu weitgehenden Kernverkettungen gegeben. *o*-Dibrom-benzol verhielt sich normal wie ein *ortho*-substituiertes Halogen-benzol, d. h. es blieb unverändert oder bei energischer Behandlung wurde es zu Benzol reduziert; dagegen konnten wir beim Hydrieren von *p*-Dibrom-benzol als Reaktionsprodukte Terphenyl, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$, daneben Diphenyl und halogen-haltiges Quaterphenyl feststellen. Ähnlich verhält sich *p*-Dijod-benzol. Aus Brom- und Jod-

³⁾ B. 54, 425 [1929].

⁴⁾ vgl. in dieser Beziehung C. Kelber, B. 54, 2255 [1921].

diphenyl — namentlich aus letzterem — war reines Quaterphenyl in erheblichem Prozentsatz zu gewinnen. Die Neigung zur Bildung längerer Ringketten findet ihre Begrenzung in den physikalischen Eigenschaften der hochmolekularen Verbindungen. Schon das Quaterphenyl, bzw. dessen Halogen-Derivate sind in Alkohol so schwer löslich, daß sie sofort ausgeschieden und dadurch der weiteren Einwirkung des Wasserstoffs mehr oder weniger entzogen werden, andererseits legen sie sich an den Katalysator und beeinträchtigen dessen Wirksamkeit.

Versuche mit Benzylhalogeniden ergaben, daß auch Dibenzyle bei unserem Hydrierungsverfahren in erheblicher Menge anfallen. Die Alkylhalogenide sind inzwischen von H. Engelhard nach dieser Richtung hin eingehender untersucht worden.

Hinsichtlich des Verlaufs des Hydrierungs-Vorganges wird man zunächst an die intermediäre Bildung von Radikalen, also von Arylen denken müssen, die sich dann zu Diarylen zusammenlegen. Die Tatsache, daß aus einem Gemenge verschiedener Halogenide R.Hal und R'.Hal gemischte Diaryle, d. h. neben R.R und R'.R' auch R.R', entstehen, scheint für diese Annahme zu sprechen. Auch hinsichtlich der Tendenz zur Vereinigung zweier Radikale, die mit der Leichtigkeit der Eliminierung des Halogens Hand in Hand geht, erscheint unsere Auffassung durchaus plausibel insofern die höhere Konzentration der Lösung an Radikal der Dialkyl-Bildung Vorschub leisten wird.

Der Katalysator als solcher spielt aber bei dem Vorgang auch eine wesentliche Rolle, denn nach neueren Untersuchungen von C. Darboven im hiesigen Institut entstehen bei Verwendung von Platin oder Nickel Diaryle nicht oder nur in Spuren. Obwohl dieser Befund darauf hindeutet, daß die Vereinigung zweier Alkyle hier einer speziellen Funktion des Katalysators zuzuschreiben ist, der Vorgang sich also an der Oberfläche des Katalysators vollzieht, so ist doch nicht außer acht zu lassen, daß nach unseren Erfahrungen bei Platin wie Nickel die Eliminierung des Halogens sich viel träger vollzieht wie bei Palladium und somit wieder die Konzentrations-Verhältnisse, wie oben angedeutet, in Betracht zu ziehen sind. Wir hoffen, durch weitere Versuche auch der Lösung der Frage näher zu kommen, wie der Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Solvens auf den Vorgang der Diaryl-Bildung zu deuten.

Beschreibung der Versuche.

Wie frühere Arbeiten gelehrt haben, vollzieht sich die Katalyse des Hydrazins in alkoholischem Kali bei Gegenwart von Palladium vorwiegend nach der Gleichung: $N_2H_4 = N_2 + 2H_2$, während die Bildung von Ammoniak ganz zurücktritt. Nach Gutbier und Neundlinger⁵⁾ nimmt der Zerfall im Sinne obiger Gleichung mit der Zurückdrängung der Dissoziation des Hydrazins zu; in Übereinstimmung hiermit fanden wir, daß die Zerlegung in alkohol. Kali mit zunehmender Konzentration steigt und sich bei 12% KOH mit ca. 60% zerlegten Hydrazins ihrem Maximum nähert (bei 20% KOH: 64%).

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß 3 g Hydrazin mit 3 g Katalysator (1-proz. palladiertes Calciumcarbonat) in 50 ccm des alkoholischen Kalis 1 Stde. zum Sieden erhitzt und dann das unveränderte Hydrazin als Sulfat bestimmt wurde; das Resultat wurde auch durch weitere Zugabe von Katalysator nicht merkbar verändert, ein Zeichen, daß die angegebene Menge zur Zerlegung des Hydrazins aus-

⁵⁾ Dissertat. Neundlinger, Erlangen.

reichte. Hinsichtlich der Konzentration des alkohol. Kalis erwies sich ein Gehalt von 5% KOH als der für unsere Versuche geeignete.

Versuche mit Brom-benzol.

Um die der Diaryl-Bildung günstigen Bedingungen zu ermitteln, haben wir sowohl mit Hydrazin als Wasserstoff-Quelle als auch mit molekularem Wasserstoff gearbeitet, und zwar wurden die Versuche in beiden Fällen in Äthylalkohol wie in Methylalkohol ohne und mit Zusatz von Wasser bei Siedetemperatur unter Rückfluß ausgeführt. Nachdem der Hydrierungsprozeß abgebrochen, wurde der Alkohol zum größten Teil (bis auf $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$) abdestilliert, wobei wir uns des Widmerschen Aufsatzes bedienten, um mit Alkohol flüchtige Bestandteile nach Möglichkeit zurückzuhalten; das Überdestillieren des bei den einfachen Halogen-benzolen stets entstehenden Benzols konnte natürlich nicht vermieden werden. Aus dem Destillations-Rückstand wurde dann das Reduktionsprodukt mit Wasser gefällt.

In den folgenden Tabellen sind die unter Variation der Versuchs-Bedingungen bei Brom-benzol gewonnenen Ergebnisse niedergelegt:

A. Versuche in Äthylalkohol (96%) mit Hydrazin-Hydrat.

C ₆ H ₅ . Br	Lösung	Katalysator	Hydrazin-Hydrat	Versuchsdauer in Stdn.	Ausbeute an Diphenyl	
					in g	in %
1.) 5 g	100 ccm mit 5 % KOH	5 g	6 g	$\frac{1}{2}$	0.15	6
2.) 5 g	„	5 g	6 g	1	0.47	19
3.) 5 g	„	5 g	6 g	$1\frac{1}{2}$	0.40	16
4.) 5 g	200 ccm mit 5 % KOH	5 g	6 g	1	0.47	19
5.) 5 g	100 ccm mit 20 % KOH	6.5 g	6 g	$1\frac{1}{2}$	—	minimal
6.) 5 g	250 ccm mit 1 % KOH	5 g	6 g	2	0.45	18

B. In Äthylalkohol (96%) durch Einleiten von Wasserstoff.

C ₆ H ₅ . Br	Lösung	Katalysator	Versuchsdauer in Stdn.	Ausbeute an Diphenyl		Bemerk.
				in g	in %	
1.) 3 g	150 ccm Alk. ohne KOH	3 g	3	—	—	Katalysator in kleinen Portionen zugegeben.
2.) 5 g	250 ccm Alk. mit 1 % KOH	5 g	3	0.45	18	
3.) 5 g	250 ccm Alk. mit 5 % KOH	5 g	3	0.5	21	
4.) 3 g	150 ccm Alk. mit 10 % KOH	3 g	3	0.15	10	
5.) 3 g	150 ccm Alk. mit 5 % KOH	3 g	$1\frac{1}{3}$	0.25	17	
6.) 3 g	„	3 g	5	0.45	31	
7.) 3 g	„	6 g	$1\frac{1}{2}$	0.4	27	
8.) 3 g	„	3 g	3	0.5	34	
9.) 3 g	100 ccm Alk. + 50 ccm W. mit 5 % KOH ..	3 g	$1\frac{1}{2}$	0.35	24	
10.) 3 g	120 ccm Alk. + 100 ccm W. mit 5 % KOH ..	3 g	$1\frac{1}{2}$	0.15	10	

C. In Methylalkohol mit Hydrazin-Hydrat.

C ₆ H ₅ .Br	Lösung	Katalysator	Hydrazin-Hydrat	Versuchsdauer in Stdn.	Ausbeute an Diphenyl		Bemerk.
					in g	in % der berechneten Menge	
1.) 5 g	100 ccm Methanol mit 5 % KOH	5 g	6 g	1	1.05	40	bei Gegenwart von KJ.
2.) 5 g	„	5 g	6 g	1	minimal	—	
3.) 5 g	350 ccm mit 5 % KOH	6.5 g	6 g	1½	1.25	50	
4.) 5 g	100 ccm Isopropylalkohol mit 5 % KOH	5 g	6 g	1	ganz gering		

D. In Methylalkohol durch Einleiten von Wasserstoff.

C ₆ H ₅ .Br	Lösung	Katalysator	Versuchsdauer in Stdn.	Ausbeute an Diphenyl		Bemerk.
				in g	in %	
1.) 3 g	150 ccm mit 5 % KOH	3 g	1½	0.9	61	viel Brombenzol unverändert.
2.) 3 g	„	6.5 g	1½	0.9	61	
3.) 3 g	„	3 g	5	0.8	55	
4.) 3 g	135 ccm Methanol, 15 ccm Wasser mit 7.5 g KOH	3 g	1½	0.9	61	
5.) 3 g	120 ccm Methanol, 30 ccm Wasser mit 7.5 g KOH	3 g	1½	0.6	41	
6.) 10 g	150 ccm mit 5 % KOH	3 g	1½	1.7	34	

Tabelle A zeigt, daß bei hoher Alkali-Konzentration (A 5) die Diphenyl-Bildung ganz zurückgeht; im übrigen ist der Prozeß nach 1 Stde. beendet, d. h. Brombenzol ist nicht mehr bzw. nur noch in Spuren vorhanden. Erheblich längere Zeit erfordert dieser Vorgang bei Einleiten von Wasserstoff (B 5—6), doch wird er auch durch größere Mengen Katalysator oder durch allmähliches Einbringen des letzteren beschleunigt (B 7 und 8). Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen, durch je eine Waschflasche mit angesäuerter Permanganat-Lösung und konz. Schwefelsäure gereinigt und durch ein Glasrohr von 3 mm lichter Weite, das zweckmäßig fast den Boden des Reaktionsgefäßes berührte, in das auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzte Reaktionsgemisch in lebhaftem Strom eingeleitet. Zusatz von Wasser begünstigt den Prozeß bis etwa 50 ccm Wasser auf 100 ccm Alkohol; darüber hinaus sinkt die Ausbeute an Diphenyl, wesentlich wohl deshalb, weil jetzt das Lösungsvermögen der Mischung für die organische Substanz zu stark herabgesetzt wird (B 9 und 10).

Tabelle C läßt den starken Anstieg der Diphenyl-Bildung in Methylalkohol deutlich erkennen, während bei Isopropylalkohol nur ganz geringe Ausbeute an Diphenyl erzielt wurde (C 4). Die Gegenwart von Kaliumjodid wirkt stark lähmend (C 2), während Verringerung der Konzentration an Brom-benzol vorteilhaft erscheint (C 3).

Nach Tabelle D erhält man durch Einleiten von Wasserstoff noch etwas günstigere Resultate hinsichtlich der Diphenyl-Bildung als mittels Hydrazins. Hier sei eine Beobachtung erwähnt, die einen Beitrag zu der bekannten Empfindlichkeit des Katalysators gegen bestimmte Agenzien liefert. Um den Wasserstoff in möglichst feiner Verteilung in die Flüssigkeit zu bringen, verwendeten wir einmal eine fein gelochte Kupfer-Brause mit dem Ergebnis, daß die Reduktionswirkung auf ein Minimum herabsank; Spuren gelösten Kupfers bewirkten also schon eine Vergiftung des Katalysators. Im übrigen haben wir bei Zuführung des Wasserstoffs in feinsten oder grober Verteilung einen Unterschied in der Wirkung nicht erkennen können. Ein Zusatz von Wasser zu Methanol (D 4 und 5) beeinflußt die Reaktion nicht oder nur nach der negativen Seite. Bei sehr viel Brom-benzol steigt die absolute Menge Diphenyl zwar erheblich, doch bleibt ein großer Teil Halogen-benzol unangegriffen. Bei den Versuchen D haben wir der Lösung immer einen Tropfen Hydrazin-Hydrat zugefügt, nachdem sich gezeigt, daß die Reduktion des Palladiumhydroxyds in Methanol im Gegensatz zu seinem Verhalten in Äthylalkohol erst nach längerem Einleiten von Wasserstoff einsetzt.

Bei der praktischen Durchführung der Hydrierungsversuche genügt es im allgemeinen, wenn man auf 1 g Substanz 20 ccm 5-proz. alkohol. Kali und 1 g 1-proz. palladiertes Calciumcarbonat, sowie 1 g Hydrazin-Hydrat verwendet. Geringere Konzentration an Halogenid wirkt nicht nachteilig, was für schwer lösliche Substanzen von Bedeutung ist.

Beim Vergleich der drei Halogen-benzole erhielten wir folgende Ausbeuten an Diphenyl:

	bei Chlor-	Brom-	Jod-benzol
In Äthylalkohol mit Hydrazin	4.5 %	22 %	61 %
„ „ „ Wasserstoff	7 %	20 %	56 %
In Methylalkohol mit Hydrazin	—	53 %	69 %
„ „ „ Wasserstoff	5 %	61 %	70 %

Der Anstieg der Diphenyl-Bildung beim Übergang von Äthyl- zu Methylalkohol tritt beim Brom-benzol besonders in Erscheinung.

Versuche mit kern-substituierten Halogen-benzolen.

Von *o*-Brom-, *m*-Chlor- und *p*-Brom-toluol lieferte in Äthylalkohol mit Hydrazin-Hydrat nur das letzte *p*, *p'*-Ditolyol, und zwar in einer Ausbeute von 13%, daneben Toluol, während die beiden Isomeren nur Toluol ergaben. Das analoge Resultat zeitigten Versuche mit den drei isomeren Chlor-anilinen; bei der *p*-Verbindung war Benzidin (5%) nachzuweisen, im übrigen nur Anilin. Beim *p*-Jod-anilin stieg — im Einklang mit den Erfahrungen bezüglich der Diaryl-Bildung beim Jod-benzol — die Ausbeute an Benzidin auf 43% der berechneten.

Nunmehr wurden weitere *para*-substituierte Halogen-benzole herangezogen. In 5-proz. methylalkohol. Kali entstanden neben den entsprechenden enthalogenierten Produkten aus:

<i>p</i> -Brom-phenol	19 %	<i>p,p'</i> -Dioxy-diphenyl
<i>p</i> -Brom-anisol	33 %	Dianisol
<i>p</i> -Jod-anisol	64 %	Dianisol
<i>p</i> -Brom- <i>N</i> -dimethyl-anilin	20 %	<i>N,N'</i> -Tetramethyl-benzidin
<i>p</i> -Jod-nitro-benzol	16 %	Benzidin
<i>p</i> -Brom-benzoesäure	7 %	Diphenyl- <i>p,p'</i> -dicarbonsäure
<i>p</i> -Brom-acetophenon	11 %	<i>p,p'</i> -Diacetyl-diphenyl
<i>p</i> -Brom-benzophenon	28 %	<i>p,p'</i> -Dibenzoyl-diphenyl

p-Chlor-*m*-kresol („Raschit“), dessen Methyläther, sowie *p*-Chlor-*m*-xylenol, $C_6H_2(OH)^1(CH_3)_2^{2-6}(Cl)^4$, wurden weder in Äthyl-, noch in Methylalkohol merklich angegriffen, gleichviel ob Hydrazin oder Wasserstoff bei den Versuchen zur Anwendung kam.

Dihalogen-benzole.

o-Dibrom-benzol (3 g Substanz, 3 g 1-proz. Katalysator, 150 ccm 5-proz. alkohol. Kalilauge) blieb sowohl bei Verwendung von Hydrazin-Hydrat als auch von molekularem Wasserstoff unverändert, während unter den Bedingungen der quantitativen Halogen-Bestimmung (Busch-Staritz) das Halogen restlos herausgenommen, aber nur Benzol als Reaktionsprodukt gefunden wurde.

p-Dibrom-benzol: Der Versuch wurde mit Wasserstoff in Methylalkohol ausgeführt (3 g Substanz, 3 g Katalysator, 150 ccm 5-proz. methylalkoholische Kalilauge, 1½ Stdn. bei Siedetemperatur). Man erhielt aus dem Filtrat vom Katalysator neben Diphenyl 0.005 g Terphenyl⁶⁾ = 5.3% Ausbeute, Schmp. 206°, das durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol vom Diphenyl getrennt werden konnte. Dem Katalysator wurde durch siedendes Benzol 0.05 g halogen-haltiges Quaterphenyl (Schmp. 325–330°) entzogen. Dieses brom-haltige Produkt fiel auch bei einer Reihe weiterer Versuche stets in größerer oder geringerer Menge an.

Eine Halogen-Bestimmung ergab einen Bromgehalt von 21.28%, der zwischen dem eines Monobrom- und Dibrom-quaterphenyls liegt. Es handelt sich vermutlich um ein Gemisch beider Derivate, deren Trennung angesichts der Schwerlöslichkeit der Substanz wenig Aussicht auf Erfolg bot.

Reines Quaterphenyl von Schmp. 310° bekamen wir dagegen bei der Hydrierung (in methylalkoholischem Kali mit Hydrazin) von *p*-Brom-diphenyl und zwar in einer Ausbeute von 15% der berechneten.

p,p'-Dibrom-diphenyl: Arbeitete man unter den üblichen Bedingungen (3 g Substanz, 3 g Katalysator, 150 ccm 5-proz. methylalkoholische Kalilauge, 1½ Stdn.) mit molekularem Wasserstoff, so fanden sich als Hydrierungsprodukte: neben 0.9 g unverändertem Dibrom-diphenyl, 0.5 g Diphenyl, 0.1 g halogen-haltiges Quaterphenyl, Schmp. 325°.

Bei erhöhter Katalysator-Menge und längerer Reaktionsdauer (auf 2 g Dibrom-diphenyl 6 g Katalysator, 2 Stdn.) konnte dem Katalysator mittels Benzols die 3-fache Menge Quaterphenyl entzogen werden; es fiel aus Benzol in feinen, flimmernden Blättchen an, die bei 325° schmolzen und sich wieder brom-haltig erwiesen.

⁶⁾ A. 203, 124.

Bei sehr energischer Hydrierung (nach Busch-Staritz) entstand als Hauptprodukt Diphenyl und nur geringe Mengen halogen-freies Quaterphenyl, die wieder dem Katalysator entzogen werden mußten.

p-Dijod-benzol: Gab bei verschiedenen Hydrierungsversuchen, neben Jod-diphenyl vom Schmp. 111°, ein am Katalysator haftendes, sehr schwer lösliches Produkt, das bei 360° noch nicht geschmolzen war und außer Jod auch geringe Mengen Calcium enthielt. Dagegen entstand aus *p*-Jod-diphenyl⁷⁾ (1 g Substanz in 50 ccm 5-proz. methylalkoholischem Kali, 3 g Katalysator, 3 g Hydrazin in 1½ Stdn.) neben Diphenyl (27%) reines Quaterphenyl in einer Ausbeute bis zu 41%; letzteres haftete dem Katalysator an, dem es durch Auskochen mit Anilin entzogen wurde. Durch Lösen des Anilins in verd. Salzsäure konnte das Quaterphenyl leicht isoliert werden.

p, p'-Dijod-diphenyl⁷⁾: Die Hydrierung führte vorwiegend zu Diphenyl; daneben wurden geringe Mengen von halogen-haltigem Quaterphenyl gefunden. Ein Versuch unter den Bedingungen der quantitativen Halogen-Bestimmung lieferte etwa 15% halogen-freies Quaterphenyl vom Schmp. 315°.

Hydrierung von Gemischen zweier Halogen-benzole.

Zu diesen Versuchen wählten wir Halogen-benzole, die einerseits nach unseren Erfahrungen eine gute Ausbeute an Diarylverbindungen liefern und bei denen andererseits die Trennung der zu erwartenden verschiedenen Reaktionsprodukte nicht allzu große Schwierigkeiten zu bieten versprach.

Jod-benzol und *p*-Jod-anisol.

6 g Jod-benzol und 7 g Jod-anisol wurden in 600 ccm Methanol mit 30 g Ätzkali, 16 g Hydrazin-Hydrat und 12 g Katalysator (1-proz. Pd-CaCO₃) 1½ Stdn. unter Rückfluß beim Sieden erhalten. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde der Alkohol unter Verwendung eines Widmer-Aufsatzes zum größten Teil abdestilliert. Aus der konzentrierten Lösung ließen sich durch Verdünnen mit Wasser insgesamt 3.5 g eines weißen, halogen-freien Produktes isolieren, das beim Ausziehen mit Petroläther 1 g schwer löslichen Anteil hinterließ; dieser erwies sich als Dianisol (Schmp. 175°). Beim Einengen des Petroläther-Auszuges kamen noch weitere 0.25 g Dianisol zur Abscheidung, während aus dem Filtrat beim Verdunsten glänzende Krystallblättchen zurückblieben, die sich durch ihren unscharfen Schmelzpunkt (40–80°) als Gemenge zu erkennen gaben. Durch sehr häufiges fraktioniertes Lösen und Krystallisieren mittels Petroläthers konnte schließlich ein schwerer löslicher Anteil vom Schmp. 82–84° gewonnen werden, während in den Mutterlaugen Produkte zurückblieben, deren Schmelzpunkte zwischen 40–54° lagen und deren Hauptbestandteil Diphenyl bildete. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des hoch schmelzenden Anteils aus verd. Methylalkohol bekamen wir schließlich farblose Blättchen, die konstant bei 89° schmolzen und sich identisch erwiesen mit *p*-Methoxy-diphenyl, C₆H₅·C₆H₄·OCH₃, das wir zum Vergleich aus *p*-Amino-diphenyl durch Diazotieren, Verkothen und Methylieren des Phenols bereiteten. Der Misch-Schmelzpunkt zeigte keine Depression. Der Menge nach bestand das Hydrierungsprodukt (3.5 g) aus: 1.25 g Dianisol, 1.1 g Methoxy-diphenyl, 1.1 g Diphenyl.

⁷⁾ Nach Versuchen von Hans Engelhardt.

Brom-benzol und *p*-Brom-*N*-dimethyl-anilin.

3 g Brom-benzol und 4 g *p*-Brom-*N*-dimethyl-anilin in 300 ccm 5-proz. methylalkoholischem Kali mit 8 g Hydrazin-Hydrat und 6 g Katalysator 1 $\frac{1}{2}$ Std. bei Siedetemperatur. Nachdem der Alkohol dann zum größten Teil abdestilliert worden war, wurde das Reduktionsprodukt durch Wasser gefällt, mit Äther aufgenommen und der basische Anteil durch Einleiten von Salzsäure abgeschieden; im Äther verblieb Diphenyl. Aus dem salzsäuren Salz wurden die Basen in Freiheit gesetzt und ihre Trennung durch fraktioniertes Krystallisieren aus Methylalkohol vorgenommen, wobei *N*, *N'*-Tetramethyl-benzidin als die schwerer lösliche Base bald in reinem Zustand gewonnen werden konnte, während das in der Mutterlauge verbleibende *p*-Dimethylamino-diphenyl sich nur schwer von den letzten Anteilen Tetramethyl-Base befreien ließ. Das schließlich in farblosen Blättchen vom Schmp. 113–114° erhaltene Produkt wies den dem Dimethylamino-diphenyl entsprechenden Stickstoffgehalt auf (ber. für C₁₄H₁₅N: 7.11; gef.: 7.4% N). Die nach Keller⁸⁾ durch Methylieren von *p*-Amino-diphenyl erhaltene Base zeigte jedoch den Schmp. 124–125°, der Misch-Schmelzpunkt mit unserem Reduktionsprodukt lag bei 121°; in Krystallform und Löslichkeit war ein Unterschied zwischen beiden Substanzen nicht zu erkennen.

Um sicher zu gehen, haben wir schließlich noch die von Keller l. c. als charakteristisch beschriebene Nitroverbindung dargestellt, wobei wir gleich Keller zunächst das Auftreten einer gelben, instabilen Form beobachten konnten, die bald in eine rote, stabile Form übergeht. Die rohen Nitroverbindungen aus beiden Produkten (unserem Reduktionsprodukt und dem nach Keller dargestellten) schmolzen bei 79–80° (Keller gibt 84° an) und erwiesen sich identisch.

Bei obigem Ansatz konnten wir aus der Reduktionsflüssigkeit isolieren: 0.1 g Diphenyl, 0.22 g Tetramethyl-benzidin und 0.3 g Dimethylamino-diphenyl.

415. Rudolf Pummerer und Herbert Kranz: Über *n*-Hen-triakonten.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 18. September 1929.)

Bei der Konstitutions-Ermittlung des Kautschuks und der Guttapercha spielt bekanntlich die Frage eine Rolle, ob ein großes Ring-system oder eine offene Kette aus Isopren-Resten vorliegt. Im letzteren Falle wäre eine überzählige Doppelbindung am Ende der langen Kette zu erwarten. Uns hat die Frage interessiert, ob eine solche endständige Doppelbindung in einer langen, rein aliphatischen Kette besondere Eigenschaften, z. B. die einer gesteigerten Polymerisations-Fähigkeit, Cyclisierungs- oder Anlagerungs-Fähigkeit besitzt.

Bei der Durchsicht der Literatur schienen für unsere Zwecke vor allem Kohlenwasserstoffe in Frage zu kommen, die durch Destillation von Bienenwachs entstehen, und die unter dem Namen Melen¹⁾ beschrieben sind. Die

⁸⁾ Dissertat., München 1911; vergl. ferner Vorländer, B. 58, 1893 [1925].

¹⁾ Beilstein, 4. Aufl., I, 227 u. Ergbd. I, 99. Dort wird angegeben, daß Melen nur bei 0.5 mm (nicht bei 15 mm) unzersetzt destillierbar sei (Sdp. 218°).