

nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in Form farbloser Nadelchen vom Schmp. 134^o erhalten wurde. Ausbeute 3,8 g oder 68%.

0,2150 g Sbst.: 0,0486 g Se. — C₂₀H₁₄SeO. Ber. Se 22,63. Gef. Se 22,58.

β, β'-Dinaphthylselenon, C₁₀H₇.SeO₂.C₁₀H₇.

3 g β, β'-Dinaphthylselenoxyd wurden 1 Stde. mit einer Kaliumpermanganat-Lösung erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Oxydationsmittels mit etwas Alkohol wurde das ausgefällte Mangansuperoxyd abfiltriert, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten schied die eingeeengte alkohol. Lösung noch schwach braun gefärbte Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol farblos erhalten wurden. Schmp. 160—161^o. Ausbeute: 1,5 g oder 65%.

0,2056 g Sbst.: 0,0442 g Se. — C₂₀H₁₄SeO₂. Ber. Se 21,68. Gef. Se 21,5.

454. N. D. Zelinsky und M. B. Turowa-Pollak: Osmium als Hydrogenisations-Katalysator.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]
(Eingegangen am 10. Oktober 1929.)

Vor einigen Jahren¹⁾ wiesen wir darauf hin, daß Ni, Pt, Pd, Rh, Ru und Ir katalytische Aktivität in verschiedenem Grade aufweisen, wovon wir uns beim Studium der Prozesse der hydrogenisierenden Katalyse von Benzol und der dehydrogenisierenden Katalyse von Hexamethylen überzeugten. Hier möchten wir nunmehr auf die vorzugsweise Anwendung des Osmiums als Hydrierungs-Katalysator näher eingehen.

Die Reduktions-Reaktionen mit Hilfe von Osmium sind noch wenig studiert; man findet sogar Hinweise auf die nur schwach ausgeprägten aktiven Eigenschaften des Os bei den Reduktions-Prozessen²⁾. Ssadi³⁾ war der Ansicht, daß zur Reduktion des Pyridins im Apparat von Ipatjew unter hohem Druck die Gegenwart von Osmiumoxyd notwendig ist; er zweifelte sogar die Angaben von Zelinsky und Borissow über die Reduktion des Pyridins zu Piperidin in Gegenwart von Pd unter gewöhnlichem Druck an. Diese Zweifel stimmen aber mit der Wirklichkeit nicht überein, da man bei genauer Einhaltung unserer Methode Hunderte von Gramm Pyridin in 1—2 Arbeitstagen in Piperidin umwandeln kann. Spätere, noch nicht veröffentlichte Versuche von Zelinsky und Borissow bewiesen, daß die Reduktionsversuche ohne Anwendung von Druck mit den substituierten Pyridinen ebensowenig verlaufen.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, festzustellen, ob die katalytische Wirkung des Os tatsächlich schwach ist, und ob zur Erzielung eines positiven Resultates die Anwendung von hohem Druck notwendig erscheint.

Der Katalysator wurde wie folgt bereitet: Reiner Asbest, mit Alkali und dann mit HNO₃ gewaschen, wurde mit wäßriger Osmiumsäure und 35-proz. Formalin (2 g Formalin auf je 1 g Osmiumsäure) getränkt; alsdann wurde tropfenweise 50-proz. KOH-Lösung zugesetzt (2 g KOH auf je 1 g Formalin). Durch 1/2-stdg. Erwärmen auf

¹⁾ B. 58, 1298 [1925].

²⁾ Sabatier, Die Katalyse, 16, 168 [1927].

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 527 [1926].

dem Wasserbade bei 60° wurde die Reduktion bis zu Ende geführt. Der so mit Osmiumoxyd beladene Asbest wurde mit Wasser gewaschen, mit Essigsäure schwach angesäuert, wieder gewaschen, dann bei 120° getrocknet, in ein 40—45 cm langes, 10 mm weites Röhrchen gebracht und der vollständigen Reduktion in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei 150° unterworfen.

Im Kontakt mit diesem Katalysator (25-proz. Osmium-Asbest) wurde die Hydrogenisierung folgender Verbindungen untersucht:

I. Benzol ($n^{18} = 1.5030$) wurde 1-mal durch das Röhrchen mit Os im Wasserstoffstrom geleitet, und zwar bei verschiedenen Temperaturen mit der Geschwindigkeit von 10—12 Tropfen in der Minute. Die Änderung des Brechungsindex wies dann auf die vollständige Reduktion des Benzols hin:

	19°	35°	45°	50°	100°
n_D	1.4262	1.4260	1.4263	1.4261	1.4240

Nach dieser Vorprüfung wurde das Benzol bei höheren Temperaturen reduziert:

	1 Tropfen	4 Tropfen	6 Tropfen in d. Min.
100—110°	$n^{20} = 1.4260$	—	—
130—135°	„ = 1.4202	$n^{21} = 1.4211$	$n^{20} = 1.4290$
150—155°	„ = 1.4118	„ = 1.4216	„ = 1.4216
175—180°	Zersetzung	„ = 1.4236	„ = 1.4335
200—210°	„	„ = 1.4472	„ = 1.4540
250—260°	„	„ = 1.4720	„ = 1.4806
300°	„	„ = 1.4835	—

Aus den angeführten Daten folgt: 1. Daß vollständige Reduktion auch bei gewöhnlicher Temperatur erzielbar ist, und 2. daß bei geringer Geschwindigkeit des Überleitens von Benzol über Os im Wasserstoffstrom bei höherer Temperatur (130—300°) eine Zersetzung des entstandenen Hexamethylens stattfindet. Beim Steigern der Durchgangs-Geschwindigkeit (4 Tropfen in der Minute) kann man auch bei 180° eine vollständige Reduktion des Benzols beobachten, aber oberhalb dieser Temperatur wird der Reduktionsprozeß schwächer. Bei weiterer Steigerung der Geschwindigkeit bemerkt man, daß das Benzol bei 180° nicht mehr vollständig reduziert werden kann.

II. Cyclohexadien ($n^{18.5} = 1.4770$) gab bei einer Überleitungs-Geschwindigkeit von 5—6 Tropfen in der Minute bei 50—70° fast reines Hexamethylen ($n^{19} = 1.4280$).

III. *o*-Xylol, Sdp.₇₅₂ 144°, $n^{19} = 1.5060$, gab bei 50—60° und einer Geschwindigkeit von 4 Tropfen in der Minute ein Katalysat von $n^{21} = 1.4340$; bei 70—80° war $n^{20} = 1.4355$, bei 100—110° $n^{21} = 1.4372$, bei 150° $n^{20} = 1.4413$, bei 200° $n^{20} = 1.4680$. Das in den Temperatur-Grenzen 70—110° gewonnene Katalysat wurde mit rauchender Schwefelsäure (7%) behandelt und gab einen Kohlenwasserstoff vom Sdp.₇₅₈ 129—130° und $n^{20} = 1.4335$. Hexahydro-*o*-xylol hat nach Zelinsky⁴⁾ den Sdp. 127.5—128° (korr.) und das $n^{20} = 1.4321$.

IV. *p*-Xylol, Sdp.₇₇₀ 139—140°, $n^{20} = 1.4965$, gab bei einmaligem Überleiten über Os mit der Geschwindigkeit von 4 Tropfen pro Minute bei verschiedenen Temperaturen Kondensate mit folgendem Brechungsindex:

40—50°	100—110°	120—130°	150—160°	200—210°	250—260°
$n^{21} = 1.4260$	1.4250	1.4250	1.4250	1.4505	1.4800

4) B. 57, 50 [1924].

Hexahydro-*p*-xyloI, ein synthetisches Präparat von Zelinsky und Naumow⁵⁾, hatte $n^{20} = 1.4244$.

V. Mesitylen, Sdp. 165⁰, $n^{20} = 1.4952$, gab bei einmaligem Überleiten über Os Katalysate von folgenden Eigenschaften:

	4 Tropfen	6 Tropfen	15 Tropfen pro Min.
70—80 ⁰	$n^{20} = 1.4270$	1.4279	1.4310
100 ⁰	„ = 1.4290	—	—
160 ⁰	„ = 1.4620	—	—
200 ⁰	„ = 1.4775	—	—

Hexahydro-mesitylen hat $n^{25} = 1.4271$.

Diese Versuche überzeugten uns, daß man mit Hilfe des Os die Temperatur der Hydrogenisierung bedeutend herabsetzen kann; Os bewährt sich vortrefflich bei nicht zu hohen Temperaturen, doch fällt seine Aktivität etwas oberhalb 100—120⁰ merklich ab.

Des weiteren wurden etwas höher siedende Kohlenwasserstoffe, namentlich Inden und Naphthalin, reduziert.

VI. Inden, Sdp.⁷⁵⁴ 181—182⁰, $n^{22} = 1.5769$, gab beim Überleiten über Os folgende Katalysate:

80 ⁰ 4 Tropfen pro Min.	$n^{25} = 1.4770$	120 ⁰ 4 Tropfen pro Min.	$n^{24} = 1.5010$
90 ⁰ 4 „ „ „ „	„ = 1.4760	150 ⁰ 4 „ „ „ „	„ = 1.5235
100 ⁰ 4 „ „ „ „	$n^{24} = 1.4945$		

Schon bei 100⁰ verläuft die Hydrogenisation des Indens bedeutend schwächer, während sie unterhalb dieser Temperatur gut geht. Hydrindan siedet nach Zelinsky und Borissow⁶⁾ bei 163.5—164.5⁰ und hat bei 15.5⁰ das $n = 1.4711$. Man sieht also, daß einmaliges Überleiten des Indens über Os genügt, um dessen fast vollständige Reduktion zu erzielen.

VII. Reines Naphthalin wurde in das Röhrchen mit dem Katalysator aus einem Würtzschen Kolben bei 100—120⁰ im Wasserstoffstrom eingeführt, wobei der Katalysator auf verschiedene Temperaturen erwärmt wurde und sich folgende Katalysate im flüssigen Zustand ergaben:

80 ⁰ $n^{24} = 1.4800$	120 ⁰ $n^{20} = 1.5250$
100 ⁰ $n^{20} = 1.4950$	160 ⁰ $n^{20} = 1.5420$

Jedes dieser Katalysate wurde nochmals über Os geleitet, und zwar mit der Geschwindigkeit von 3—4 Tropfen pro Minute, wobei als Reduktionsprodukt lediglich *cis*-Dekalin erhalten wurde: Sdp. 193⁰, $n^{17} = 1.4775$.

Verwandelt man Naphthalin in Tetrahydro-naphthalin und reduziert letzteres über Pd, so erhält man Dekalin⁷⁾ mit vorwiegendem Gehalt an der *cis*-Form: Sdp. 189—190⁰, $n^{16} = 1.4744$.

Bei der Reduktion des Indens und des Naphthalins zeigte sich auch die Umständlichkeit der Verwendung des Osmium-Katalysators namentlich bei hochsiedenden Kohlenwasserstoffen. Beim Überleiten von letzteren über Os bei niederen Temperaturen geht die Reduktion mit Erfolg nur 3—4 Stdn., d. h. solange die Oberfläche des Katalysators noch nicht ganz mit Inden oder Naphthalin bedeckt ist. Sobald dies eingetreten ist, fällt die Aktivität des Katalysators, und die Reduktion läßt sich nicht bis zu Ende

⁵⁾ B. 31, 3206 [1898].

⁶⁾ B. 57, 2060 [1924].

⁷⁾ Zelinsky, B. 56, 1723 [1923].

führen. Steigert man aber die Temperatur des Ofens und entfernt im Wasserstoffstrom den adsorbierten Kohlenwasserstoff, so beginnt der Katalysator von neuem mit der ursprünglichen Aktivität bei niedrigerer Temperatur zu arbeiten.

Die Gewinnung des ganz reinen individuellen *cis*-Dekalins spricht dafür, daß auch in den anderen Fällen bei der Reduktion der ungesättigten Kohlenwasserstoffe lediglich *cis*-Formen entstehen werden.

VIII. Thujen, Sdp. 148.5–151°, $n^{20} = 1.4491$, wurde bei 100° mit der Geschwindigkeit von 5–6 Tropfen pro Minute durch das Rohr geleitet und gab ein Katalysat, das sich als Thujan erwies: Sdp. 158–159°, $n^{20} = 1.4399$. Thujan aus Thujon-Hydraxon hat das $n^{18.5} = 1.4408$. Somit bewirkt Os nur die Reduktion der Doppelbindung ohne Sprengung des Methylenringes. Bekanntlich kam Tschugajew⁸⁾ zum gleichen Resultat, als er die Reduktion des Thujens bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Wasserstoff-Druck von 25–50 Atm. durchführte.

Alsdann gingen wir zur Reduktion von Ketonen unter dem Einfluß von Os über.

IX. Reines Aceton gab beim Überleiten über Os bei 50–70° (je 4 Tropfen pro Minute) Isopropylalkohol: Sdp. 82–83°, $n^{24} = 1.3769$. Bei der Reduktion entstanden weder höher, noch niedriger siedende Produkte.

X. Methyl-äthyl-keton ($n^{24} = 1.3750$) gab beim Überleiten über Os bei 70° (je 5–6 Tropfen pro Minute) ein Katalysat vom Sdp. 75.6 99–99.5° und $n^{25} = 1.3954$, d. h. *sek.*-Isobutylalkohol.

Mit Rücksicht auf die mit aliphatischen Ketonen gewonnenen positiven Resultate versuchten wir nunmehr auch die Reduktion von cyclischen Ketonen.

XI. Cyclopentanon, Sdp. 77.0 132°, $n^{20} = 1.4371$, wurde bei folgenden Temperaturen mit der Geschwindigkeit von 6 Tropfen pro Minute reduziert:

70–80°	$n^{22} = 1.4479$	135°	$n^{20} = 1.4478$
80–100°	$n^{20} = 1.4480$	190°	$n^{21} = 1.4487$
100–130°	„		$= 1.4500$

Das bei diesen Temperaturen aufgesammelte Katalysat ging in seiner Hauptmenge bei 140–141° über, wobei $n^{20} = 1.4520$ war. Die etwas niedriger siedende Fraktion repräsentierte ein Gemisch von Cyclopentanol mit Cyclopentanon, welch letztere Beimengung durch die Reaktion mit Semicarbazid-Hydrochlorid nachgewiesen wurde. Bei langsamerem Überleiten des Ketons über den Katalysator bei nicht mehr als 150° entsteht nur Cyclopentanol. Kondensationsprodukte aus 2 Mol. des Cyclopentanons, zu deren Bildung dieses Keton so befähigt ist, konnten nicht nachgewiesen werden.

XII. Um uns zu überzeugen, wie gut die Reduktion der cyclischen Ketone geht, leiteten wir 1-mal über Os 150 g β -Methyl-cyclopentanon, Sdp. 142–144°, mit der Geschwindigkeit von 3 Tropfen pro Minute bei 130°. Das gewonnene Katalysat ($n^{23} = 1.4429$) ging bei 147–150° über; hierbei blieben nicht mehr als 5% des Ketons unreduziert, die in Form des Semicarbazons ausgeschieden wurden. Diese Tatsache ist insofern beachtenswert, als es bisher an guten Reduktions-Methoden für das Cyclo-

⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 151. 1058 [1910].

pentanon und Methyl-cyclopentanon gefehlt hat, da diese Ketone eine außerordentlich große Neigung zur Bildung von Kondensationsprodukten untereinander aufweisen.

Die angeführten Daten führen zu folgenden Schlüssen:

1. Osmium stellt einen sehr aktiven Katalysator von Reduktions-Reaktionen dar.
2. Die Reduktion verläuft bei viel niedrigeren Temperaturen als bei Pt und Pd und erst recht bei Ni.
3. Bei der Reduktion von hochsiedenden Verbindungen muß man den Katalysator von Zeit zu Zeit durch Waschen mit reinem Benzol oder Hexamethylen im Wasserstoffstrom reaktivieren, wodurch die adsorbierten Produkte der Katalyse beseitigt werden; auch muß man nötigenfalls die Temperatur bis auf 250—300° steigern.
4. Osmium-Asbest vermag die Arbeit der Reduktion im Laufe von einigen Monaten zu verrichten, ohne seine Aktivität zu verlieren.
5. Bei längerer Berührung mit den zu katalysierenden Substanzen bei Temperaturen über 150° beginnt Os, dieselben zu zerstören (vergl. Vers. I).
6. Die dehydrogenisierende Aktivität des Os ist schwächer ausgedrückt als beim Pd und Pt, weshalb Os vorzugsweise als hydrogenisierender Katalysator anzuwenden ist.

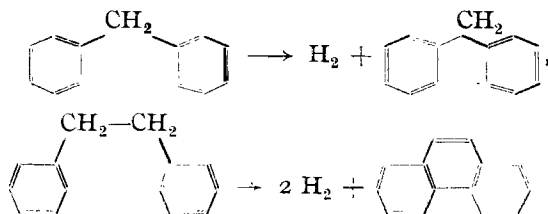
Wie die Reaktionen der Dehydrogenisation mit Os verlaufen und welchen Charakter sie haben, werden wir in einem späteren Bericht mitteilen.

455. N. D. Zelinsky und I. N. Titz: Über die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei der Dehydrogenisations-Katalyse.

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

(Eingegangen am 10. Oktober 1929.)

In der vorigen Arbeit¹⁾ zeigten wir, daß Diphenyl-methan beim Überleiten über Pt-Kohle bei 300° 2 H-Atome verliert und in Fluoren verwandelt wird, während 1,2-Diphenyl-äthan unter Ausscheidung von 4 H-Atomen Phenanthren gibt:



Wir gingen nun zum 1,3-Diphenyl-propan über. Würde auch in diesem Fall ein Ringschluß der Brücke stattfinden, so würde ein kondensiertes System mit einem inneren 7-gliedrigen Ring entstehen. Diese wichtige Frage wollten wir besonders aus dem Grunde entscheiden, weil in diesem Fall das negative Ergebnis ebensogut wie das positive Resultat beachtenswert ist, da es das notwendige Licht in die Mechanik der Bildung von komplizierten Kohlenwasserstoffen hineinbringen würde.

Das 1,3-Diphenyl-propan bereiteten wir aus Trimethylenchlorobromid im Überschuß von Benzol durch Einwirkung von AlCl_3 . Der gewonnene Kohlenwasserstoff wies

¹⁾ B. 59, 2591 [1926].