

63. N. D. Zelinsky und M. W. Gawerdowskaja: Über die Verbrennung der aktivierten Kohle in den Dämpfen von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen.

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

(Eingegangen am 2. Januar 1931.)

In der I. Mitteilung¹⁾ zeigten wir, daß im Kontakt mit aktivierter Kohle bei Temperaturen nicht über 300° tertiäre Alkohole der aliphatischen, sowie der aliphatisch-aromatischen Reihe und selbst Phenol bis zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduziert werden, wobei der Kohlenstoff auf Kosten des Sauerstoffs der Alkohol-Funktion zu Kohlensäure verbrennt. In der vorliegenden Mitteilung soll diese Frage hinsichtlich der sekundären und primären Alkohole experimentell beleuchtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Für alle hier in Betracht kommenden Versuche wurde ein und dieselbe Kohle genommen, deren Aktivität 54.5%, auf Äther bezogen, betrug. Die Versuche wurden, wie früher, in einem bis zu 40 cm mit aktivierter Kohle gefüllten, schwer schmelzbaren Rohr ausgeführt, wobei der betreffende Teil des Rohres im elektrischen Ofen erwärmt wurde.

Nachdem das Kontaktmaterial im CO₂-Strom bei 180° getrocknet war, wurde mit dem Einleiten der Kohlensäure ganz aufgehört, oder es wurde nur noch ein schwacher Strom unterhalten. Dann wurde die Temperatur auf 300° erhöht und die Substanz langsam, 4–5 Tropfen pro Minute, in Kontakt mit der Kohle gebracht. Es wurden folgende Verbindungen geprüft:

Cyclohexanol (Sdp. 160°, $d_4^{20} = 0.9471$, $n_D^{25} = 1.4620$): Schon nach dem ersten Überleiten über die Kohle war eine lebhaftere CO₂-Entwicklung zu bemerken, während das gewonnene Kondensat den Brechungsindex $n_D^{25} = 1.4420$ besaß und zu einem bedeutenden Teil aus dem Kohlenwasserstoff bestand; mit Schwefelsäure behufs Entfernung von etwas unverändert gebliebenem Cyclohexanol behandelt, dann gewaschen und getrocknet, bestand das Reaktionsprodukt aus reinem Cyclohexan; Sdp. 80°, $n_D^{25} = 1.4226$. Aus 9.2 ccm Cyclohexanol wurden 8.4 ccm Cyclohexan erhalten. Ausbeute = 91%. Cyclohexanol wird unter diesen Bedingungen viel leichter bis zum Kohlenwasserstoff reduziert als Phenol²⁾.

o-Methyl-cyclohexanol (Sdp. 168–169°, $n_D^{18} = 1.4620$, $d_4^{18} = 0.9225$). Dieser Alkohol gab nach 1-maligem Überleiten über die Kohle eine 95-proz. Ausbeute an ganz reinem Methyl-cyclohexan; Sdp. 101–102°, $d_4^{20} = 0.7693$, $n_D^{18} = 1.4243$.

m-Methyl-cyclohexanol (Sdp. 173–174°, $d_4^{21} = 0.9137$, $n_D^{19} = 1.4571$) ergab nach 2-maligem Kontakt mit aktivierter Kohle ebenfalls in guter Ausbeute dasselbe Methyl-cyclohexan.

Cyclohexyl-äthanol (Sdp. 206–207°, $d_4^{27} = 0.9153$, $n_D^{20} = 1.4647$) lieferte nach 1-maligem Überleiten über Kohle quantitativ Äthyl-cyclohexan; Sdp. 131–132°, $d_4^{20} = 0.7975$.

Phenyl-äthanol (Sdp. 219°, $d_4^{20} = 1.0191$, $n_D^{20} = 1.5378$) ergab nach 2 Überleitungen über Kohle ebenfalls quantitativ Äthyl-benzol, Sdp. 131°.

¹⁾ B. 61, 1049 [1928].

²⁾ l. c., S. 1053.

Diphenyl-carbinol (Sdp.⁷⁴⁰ 297⁰) lieferte bei 2-maligem Überleiten über Kohle einen krystallinen Kohlenwasserstoff von charakteristischem, angenehmem Geruch, dem Sdp. 264⁰ und dem Schmp. 27⁰; es handelte sich mithin um Diphenyl-methan.

Wir sehen somit, daß nicht nur tertiäre, wie wir früher feststellten, sondern auch primäre und sekundäre Alkohole im Kontakt mit aktivierter Kohle unter den beschriebenen Bedingungen leicht reduziert werden.

Die CO₂-Bildung beim Kontakt der aktivierten Kohle mit den Alkoholen ist eine Verbrennungs-Erscheinung in den Dämpfen der Alkohole, die auf diese Weise leicht und rasch reduziert werden. Der Sauerstoff der Alkohol-Funktion oxydiert energischer und bei niedrigerer Temperatur die aktive Kohle, als dies bei der Verbrennung der gewöhnlichen Kohle im molaren Sauerstoff der Fall ist. Moissan³⁾ stellte für Holzkohle eine intensive Verbrennung erst bei 350—450⁰ fest. Das Verhalten der aktivierten Kohle bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur gegen Sauerstoff haben Zelinsky und Turowa-Pollak⁴⁾ bereits studiert.

Die Reduktion der Alkohole durch Kohle ist den Reduktionen der nicht besonders beständigen Metalloxyde, z. B. Kupfer- und Bleioxyd, durch Kohle analog, die keine sehr hohe Temperatur erfordern, wobei der Sauerstoff dieser Oxyde sich ebenfalls in Form von Kohlensäure und nicht von Kohlenoxyd abscheidet.

Unter den von uns bisher untersuchten Alkoholen bildet nur das Cyclohexyl-methanol eine Ausnahme, das unter den angegebenen Bedingungen seinen Sauerstoff nicht an die Kohle abgibt.

Etwas anders als die oben erwähnten Alkohole verhält sich, wie folgender Versuch zeigt, auch das Phenyl-methanol (Benzylalkohol). Bringt man diesen Alkohol (Sdp. 205⁰, $d_4^{20} = 1.0451$, $n_D^{20} = 1.5375$) bei 300⁰ in den Kontakt mit Kohle, so erhält man ein Kondensat in Form einer beweglichen Flüssigkeit, die stark nach Benzaldehyd riecht. Je 10 g Benzylalkohol gaben 8—9 g Kondensat. Durch fraktionierte Destillation wurde letzteres in Toluol und Benzaldehyd (1:2) zerlegt. Einige Tropfen dieses Benzaldehyds gaben mit Phenyl-hydrazin das Hydrazon vom Schmp. 156⁰.

Die Wirkung der aktivierten Kohle auf den Benzylalkohol zeichnet sich auch durch eine reichlichere Entwicklung von Gasen aus. Nach Absorption der Kohlensäure wurden die rückständigen Gase analysiert, und zwar mit folgendem Ergebnis: Sauerstoff 1.8%, Kohlenoxyd 69.8%, Wasserstoff 2.2%, Methan 25.6%.

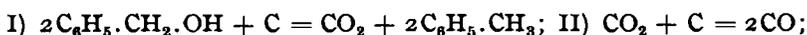
Die Bildung einer so bedeutenden Kohlenoxyd-Menge läßt sich durch Reduktion der Kohlensäure durch aktivierte Kohle erklären, wovon wir uns auch dadurch überzeugten, daß wir Kohlensäure, die durch Glühen einer bestimmten Menge Magnesit gewonnen war, bei 300⁰ über die Kohle leiteten. Das gewonnene Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxyd enthielt 52.7% CO, woraus man ersieht, wie leicht bei keineswegs hoher Temperatur die Reduktion der Kohlensäure durch aktivierte Kohle vor sich geht, während Kohle als Brennstoff für den Beginn der endothermischen Reaktion: $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$, wie bekannt, eines Erhitzens auf 550⁰ bedarf, und eine energische Einwirkung der gewöhnlichen Holzkohle auf Kohlensäure erst beim Glühen der Kohlenmasse (800—900⁰) vor sich geht. Somit

³⁾ Le Chatelier, Leçons sur le carbone, S. 87 [1926]. ⁴⁾ B. 59, 157 [1926].

erscheint Kohlenoxyd als normales sekundäres Reaktionsprodukt bei der Einwirkung der aktivierten Kohle auf Alkohole.

Das Auftreten von Methan bei der Einwirkung von aktivierter Kohle auf Benzylalkohol schien uns wenig wahrscheinlich, doch war kein Grund vorhanden, hieran zu zweifeln.

Die Reaktion zwischen aktivierter Kohle und Benzylalkohol verläuft, wie man sieht, komplizierter als bei den anderen Alkoholen, und zwar nach folgendem Schema:



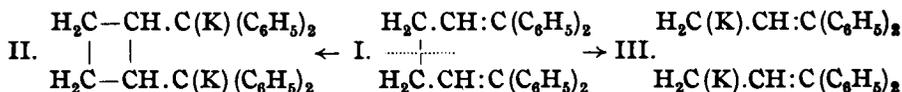
Die Bildung des Methans ist vielleicht durch eine partielle Dehydrogenisation dieses Alkohols in Gegenwart der Kohle zu erklären, wobei der freiwerdende Wasserstoff sich mit dem Kohlenstoff der aktivierten Kohle zu Methan verbindet.

Wir setzen unsere Arbeiten über die Verbrennung der aktivierten Kohle in den Dämpfen von sauerstoff-haltigen organischen Verbindungen fort; vor allem ist notwendig, diejenige Mindest-Temperatur festzustellen, bei der aktivierte Kohle in den Dämpfen von Alkoholen noch brennt.

64. G. Wittig: Zur Polarisierbarkeit der Äthylen-Bindung. (Zugleich eine Erwiderung auf eine Bemerkung von E. Bergmann¹⁾.)

(Eingegangen am 29. Dezember 1930.)

Wie Wittig und Leo²⁾ feststellten, führt die Einwirkung von Kalium auf das 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadien-(1,5) (I) nicht zu dem Cyclobutan-Derivat II, dessen Darstellung auf diesem Wege angestrebt wurde, sondern unter Molekül-Spaltung zu dem Diphenyl-propenyl-kalium (III)³⁾:



Die nächstliegende Vermutung, daß zwar das Cyclobutan-Derivat II — in Analogie zu der bekannten, von Schlenk⁴⁾ aufgefundenen Metall-Addition an *asymm.* Diphenyl-äthylen — primär entsteht, aber anschließend unter Ringsprengung in die Spaltstücke III zerfällt, wurde aus mehreren Gründen aufgegeben. Auch das 1.2-Di-biphenyl-äthan (IV), für das eine intermediäre Metall-Addition⁵⁾ nicht in Frage kommt, wird sehr leicht von Kalium im Sinne des Schemas:



¹⁾ B. 63, 2593 [1930].

²⁾ B. 63, 943 [1930].

³⁾ In die in diesem Zusammenhang nebensächliche Streitfrage nach der Konstitution dieser Substanz (vergl. A. 479, 63, 165 ff. [1930]) soll hier nicht eingegriffen werden.

⁴⁾ B. 47, 477 [1914].

⁵⁾ Sofern normale Valenz-Verbindungen gemeint sind und nicht etwa „Vorstufen“, deren Bildungs-Möglichkeit nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen ist. Vergl. hierzu die katalytische Wirkung des Kaliums bei der Umlagerung von Maleinsäure- in Fumarsäure-ester nach H. Meerwein, B. 58, 1266 [1926].