

Zum Zwecke der Isolierung eines Farbstoffes wurde eine Kuppelung von Diazo-uracil-anhydrid mit α -Naphthol nach folgender Vorschrift ausgeführt: Eine in der früher beschriebenen Weise aus Amino-uracil hergestellte Diazo-uracil-Lösung wurde, ohne zu filtrieren, in eine Lösung von 1.44 g α -Naphthol ($\frac{1}{100}$ Mol.) in 20 ccm *n*-NaOH gegossen. Die noch schwach alkalische Lösung wurde nach und nach tief dunkelrot, und es schied sich ein rotbraunes, amorphes Produkt ab. Zum Zwecke der Reinigung wurde es in verd. Natronlauge gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Trotz wiederholter Reinigung blieb der Farbstoff amorph. Er ist in Alkohol, *n*- und *i*-Butylalkohol, ferner in Pyridin löslich; es gelang jedoch nicht, ein einheitliches, krystallisiertes Produkt zu gewinnen. Das Präparat schmolz unscharf unter Aufschäumen bei 270°. In konz. Schwefelsäure war es mit violetter Farbe löslich. Natürliche Seide wurde in schwach alkalischer Lösung hellrot angefärbt.

Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

430. N. A. Orlow: Berginisierung einiger heterocyclischer Verbindungen.

[Aus d. Institut für Kohlen-Forschung, Leningrad.]

(Eingegangen am 25. Juli 1931.)

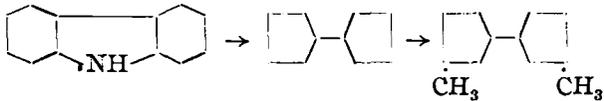
Wie vom Verfasser und seinen Mitarbeitern in einer Reihe von Arbeiten festgestellt wurde, umfaßt die Berginisierung einen verwickelten Komplex von Reaktionen, die sich mit dem Molekül einer organischen Substanz bei hoher Temperatur unter hohem Wasserstoff-Druck vollziehen. Die größere oder geringere Leichtigkeit, mit der der Prozeß abläuft, hängt vom Bau des Ausgangsmaterials ab. Als wesentliches Mittel zur Beschleunigung der Reaktion erweist sich die Auswahl des passenden Katalysators. Ein für gewisse Verbindungen wirksamer Katalysator kann für andere zu schwach sein. So erwies sich Carbazol sogar nach 18-stdg. Erhitzen mit Eisen-Tonerde-Katalysator als fast unverändert. Diphenylenoxyd zeigte unter analogen Bedingungen auch eine solche Beständigkeit¹⁾. Diese außerordentliche Beständigkeit des Carbazols dient sogar als Mittel zu seiner Anreicherung und Isolierung aus Roh-Anthracen. Durch dessen Berginisierung lassen sich die das Carbazol begleitenden Beimengungen in flüssige Öle überführen, während Carbazol unverändert bleibt²⁾. Es erschien uns verlockend, durch Auswahl einer geeigneten Kontaksubstanz die Berginisierung auch der übrigen Verbindungen zu verwirklichen und nach Möglichkeit den Reaktions-Mechanismus zu verfolgen. In den früheren Arbeiten über die Berginisierung von Kohle und Teer³⁾ wurde die hohe Wirksamkeit der Molybdän-Katalysatoren, insbesondere des Molybdänsulfids, festgestellt. Die mit Carbazol angestellten Versuche bestätigten dies völlig und zeigten, daß Molybdänsulfid als Katalysator genügend aktiv ist, um aus dem Carbazol-Molekül Stickstoff in Form von Ammoniak abzuspalten. Der zurückbleibende

¹⁾ B. 62, 596 [1929]; vergl. a. Ztschr. angew. Chem. 39, 1138—1143 [1926].

²⁾ I.-G. Farbenind., Franz. Pat. 687957; vergl. C. 1931, I 3400.

³⁾ Russ. Journ. angew. Chem. 3, 669 [1930]; C. 1931, I 391; Chemie fest. Brennstoffe 1931, Heft 1.

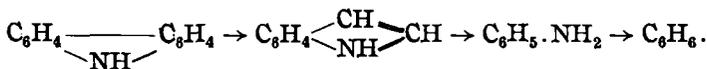
Kohlenwasserstoff-Teil des Moleküls hätte Diphenyl liefern müssen, welches jedoch unter den Reaktionsprodukten nicht entdeckt werden konnte, da es anscheinend in statu nascendi größtenteils sogleich zu Di-cyclohexyl hydriert wird. Di-cyclohexyl seinerseits erleidet dann weitere Umwandlungen, wobei es u. a. in Dimethyl-di-cyclopentyl umgelagert wird:



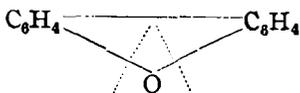
Gleichzeitig entstehen leichte aromatische und Naphthen-Kohlenwasserstoffe unter Spaltung des bicyclischen Systems. Als Endprodukt der Reaktion erscheint also ein Gemisch flüssiger Kohlenwasserstoffe, und zwar aromatischer und naphthen-artiger, in dem die hochsiedenden bicyclischen Kohlenwasserstoffe überwiegen.

Allgemein gesprochen, hat die Berginisierung der organischen Verbindungen viel Gemeinsames mit der Einwirkung von Jodwasserstoff auf sie. Schmidt und Sigwart⁴⁾ erhielten bei der Reduktion des Carbazols durch Jodwasserstoff Dimethyl-di-cyclopentyl. Später zeigte Zelinsky⁵⁾, daß der genannte Kohlenwasserstoff in Wahrheit andere Eigenschaften besitzt, und daß immer, wenn seine Bildung zu erwarten wäre, das isomere Dimethyl-di-cyclodecan entsteht. Dieser Autor nimmt an, daß Schmidt und Sigwart das letztere in Händen hatten. Dagegen weisen die Eigenschaften des aus Carbazol durch Berginisierung mittels Molybdänsulfids erhaltenen Produktes darauf hin, daß in Wirklichkeit Dimethyl-di-cyclopentyl darin enthalten ist. In den niedrigeren Fraktionen finden sich: Benzol (entstanden durch Spaltung des Diphenylen-Systems), Naphthene, Methyl-cyclopentan und Cyclohexan.

Ersetzte man das reine Molybdäntrisulfid durch Ammoniummolybdat, das oberflächlich mit Schwefelwasserstoff behandelt war, so verlief die Reaktion in anderer Richtung: Durch Hydrierung und darauffolgende Spaltung eines der endständigen alicyclischen Ringe des Carbazols bildet sich Indol, dessen Heteroring bei weiterer Spaltung primäre Amine und endlich Benzol-Kohlenwasserstoffe liefert:



Die erste Stufe der Reaktion entspricht also deutlich der, die bei der Berginisierung des Fluorens eintritt, die zweite der bei der Berginisierung des Anthracens beobachteten. Viel einfacher und leichter verläuft die Berginisierung des Diphenylenoxyds; aus diesem erhält man, außer Wasser, nur ein Gemisch aromatischer und naphthen-artiger Kohlenwasserstoffe, hierunter anscheinend Di-cyclohexyl:



In der Absicht, die Berginisierung von Schwefelverbindungen systematisch zu studieren, die in dieser Richtung noch gar nicht untersucht waren, wurde auch ein Versuch gemacht mit der Berginisierung des Thio-

⁴⁾ B. 45, 1779 [1912].

⁵⁾ B. 59, 2580 [1926].

diphenylamins in Gegenwart von Molybdänoxid. Eine derartige Untersuchung ist sehr wichtig zum Verständnis der an verschiedenen Erdölen und Teeren nachgewiesenen Entschwefelung des flüssigen Rohstoffs bei der destruktiven Hydrierung. Es zeigte sich, daß beim Thio-diphenylamin, dessen Heteroring aus dem des Carbazols durch Eintritt eines Schwefelatoms hervorgegangen ist, die Reaktion äußerst leicht vor sich geht und zur Entfernung des Schwefels aus dem Molekül führt:



Die Reaktion ist im allgemeinen analog der, die bei Einwirkung von Zinkstaub auf Thio-diphenylamin beobachtet wird⁶⁾.

Beschreibung der Versuche⁷⁾.

Berginisierung des Carbazols.

(Nach Versuchen von E. I. Prokopez und I. I. Jeru.)

In einem 3 l fassenden, rotierenden Autoklaven wurden 146 g reines Carbazol 4 Stdn. auf 430—440° erhitzt und mit komprimiertem Wasserstoff (Anfangsdruck 100 Atm.) behandelt. Als Katalysator dienten 7 g frisch gefälltes Molybdäntrisulfid. Nach dem Abkühlen wurden dem Autoklaven 36.5 g flüssiges Berginisolat entnommen, worauf der Druck durch Einleiten frischen Wasserstoffs wieder auf 100 Atm. gebracht wurde. Dann wurde noch 3 Stdn. auf 420—440° erhitzt. Darauf wurden 89.6 g Berginisolat entleert, zusammen mit der ersten Entnahme also 126.1 g. Das aus dem Autoklaven abgelassene Gas enthielt 9.7 g Ammoniak. Danach entfallen auf Verluste und Vergasung (nach Abzug des Ammoniaks) im ganzen 10.2 g. Das flüssige Berginisolat sonderte beim Stehen 10 g eines krystallinen Niederschlags ab, der aus unverändertem Carbazol bestand. Aus dem flüssigen Öl wurden durch Waschen mit Säure 0.8 g der Base isoliert. Das gewaschene und getrocknete Öl (113.5 g) wurde durch Destillation in folgende Fraktionen zerlegt:

1) 75—150°: 22 g; 2) 150—200°: 1.5 g; 3) 200—240°: 50.7 g; 4) oberhalb 240°: 36 g.

Die erste Fraktion enthielt ungefähr 20% an aromatischen Kohlenwasserstoffen, die mit rauchender Schwefelsäure ausgezogen wurden. Nach dieser Behandlung ging der Rückstand fast ganz zwischen 79° und 100° über und zeigte $d_{20}^{20} = 0.7629$. Die dritte Fraktion gab nach mehrfachem Auswaschen mit Schwefelsäure an diese etwa 27% aromatischer Kohlenwasserstoffe ab. Der völlig farblose Rückstand (36.7 g) von starkem Geruch nach Kerosin wurde in sorgfältiger Destillation in folgende Fraktionen zerlegt:

			d_{20}^{20}	n_D^{20}	C%	H%	Molgew.
I.	bis 200° ...	2.5 g	—	—	—	—	—
II.	200—212° ...	2.0 g	0.8307	1.4480	—	—	146.6
III.	212—219° ...	3.5 g	0.8371	1.4498	85.96	13.96	166.5
IV.	219—226° ...	14.8 g	0.8460	1.4553	86.33	13.82	168.2
V.	226—240° ...	6.0 g	0.8729	1.4670	86.85	13.49	167.9

⁶⁾ Bernthsen, A. 230, 85 [1885].

⁷⁾ Die ausführliche Beschreibung der Versuche wird von den Bearbeitern selbst an anderer Stelle gegeben werden.

Für bicyclische Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{22}$ ergibt sich: C 86.66, H 13.34, Molgew. 166.17.

Die Konstanten für die 4. Fraktion liegen ziemlich nahe denen, die Zelinsky für das nach zwei Methoden bereitete Dimethyl-di-cyclopentyl anführt:

$$\begin{aligned} \text{Zelinsky: I. } d_4^{20} &= 0.8451, n_D^{20} = 1.4570, \text{ Sdp. } 215\text{--}216^\circ. \\ \text{II. } d_4^{20} &= 0.8483, n_D^{20} = 1.4582, \text{ Sdp. } 213\text{--}215^\circ. \end{aligned}$$

Der tiefere Siedepunkt kann durch andere Methylstellung bedingt sein. Die 5. Fraktion muß als Di-cyclohexyl angesprochen werden. Die 4. Fraktion des Berginisates enthält stickstoff-haltige Verbindungen und ein Kondensationsprodukt.

Ganz anders verläuft die Berginisierung des Carbazols in Gegenwart von Ammoniummolybdat, das auf Bimsstein aufgetragen ist. Im gleichen rotierenden Autoklaven wurden 291 g Carbazol und 25 g mit Ammoniummolybdat durchtränkter Bimsstein, der oberflächlich mit H_2S behandelt war, 30 Stdn. auf $450\text{--}470^\circ$ erhitzt. Der Versuch wurde 6-mal unterbrochen, um die flüssigen Reaktionsprodukte zu entfernen, die gasförmigen durch frischen Wasserstoff zu ersetzen und frischen Katalysator (22 g) zuzufügen. Schließlich wurden 101.5 g flüssiges Berginisat erhalten, das beim Stehen 20 g krystallinisches Produkt ausschied; dieses wurde vereinigt mit dem Rückstand, der aus dem Autoklaven extrahiert wurde (75 g + 52 g Katalysator). Dieser Rückstand besteht hauptsächlich aus Carbazol, vermengt mit seinen Hydriden. Hier werden also 115.5 g in Gase übergeführt, wobei das Gas 11.8 g Stickstoff als Ammoniak enthält. Das ursprünglich angewandte Carbazol enthielt 24.38 g Stickstoff. Aus dem flüssigen Öl extrahierte Schwefelsäure 7 g Basen, die in folgende Fraktionen zerlegt wurden:

1. $190\text{--}205^\circ$: 2.5 g; 2. $205\text{--}240^\circ$: 3.2 g; 3. Über 240° : 1.3 g.

Durch Einwirkung von Essigsäure auf die 1. Fraktion wurde eine bei 109.5° schmelzende Acetylverbindung erhalten. Aus der 2. Fraktion wurde ein bei ca. 170° (unt. Zers.) schmelzendes Pikrat erhalten. Die regenerierte Base gab eine starke Isonitril-Reaktion. Man kann also die Bildung primärer Amine, wahrscheinlich *o*-Toluidin und *o*-Äthyl-anilin, als festgestellt ansehen. Das restliche Öl (65 g) wurde mit verd. Schwefelsäure ausgewaschen und durch Destillation in mehrere Fraktionen zerlegt:

1. $65\text{--}150^\circ$: 28 g; 2. $150\text{--}205^\circ$: 2.5 g; 3. $205\text{--}235^\circ$: 2.7 g; 4. $235\text{--}260^\circ$: 3.3 g; 5. $260\text{--}290^\circ$: 4.9 g; 6. Rückstand: 23.5 g.

Aus der 1. Fraktion entfernt man durch rauchende Schwefelsäure etwa 60% an aromatischen Kohlenwasserstoffen, in den zwei folgenden sind neben aromatischen auch naphthen-artige enthalten; die Naphthene aus der 3. Fraktion liefern, mit Salpetersäure oxydiert, Buttersäure, was nach Schmidt und Sigwart als Beweis für die Gegenwart von Dimethyl-di-cyclopentyl dient. Die 4. Fraktion, die eine starke Fichtenspan-Reaktion lieferte, wurde nach Weißgerber⁸⁾ bei $190\text{--}200^\circ$ mit Ätzkali behandelt. Der feste Rückstand wurde nach Entfernung des Öles durch Benzol mit Wasser zersetzt, mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Äther extrahiert; das so erhaltene Öl lieferte ein Pikrat: glänzende rote Nadelchen, die, aus Benzol umkrystallisiert, bei 174° schmolzen. Durch dessen Zersetzung mit Ammoniak wurde Indol frei gemacht (himbeerrote Farbe des Fichten-

⁸⁾ B. 43, 3520 [1910].

spans in Salzsäure-Dampf). Die 5. Fraktion gab nach der gleichen Aufarbeitung eine weitere Menge Indol, jedoch begleitet von irgend einer anderen Verbindung, vielleicht einem Indol-Homologen.

Schon der eigentliche Gang der Berginisierung, ihre Dauer und der erhebliche Anteil an gasförmigen Produkten, aber auch der allgemeine Charakter der erhaltenen Produkte läßt darauf schließen, daß die Reaktion einen ganz anderen Verlauf nimmt, als wenn als Katalysator reines Molybdänsulfid angewandt wurde.

Berginisierung des *o*-Diphenylenoxyds.

(Nach Versuchen von G. M. Max und W. N. Chadshinow.)

Bei 4-stdg. Berginisierung reinen Diphenylenoxyds in Gegenwart von Molybdänsulfid bei 450–470° entsteht ein flüssiges Produkt in einer Menge von 95% des Ausgangsmaterials. Aus der Menge des entstandenen Wassers ergibt sich eine Umwandlung von 80% des Diphenylenoxyds in Kohlenwasserstoffe. Die Gase enthalten hauptsächlich Wasserstoff und in unbedeutender Menge Grenz-Kohlenwasserstoffe. Alkali extrahiert aus dem Berginisat nur eine unbedeutende Menge (0.3%) Phenol. Dieselben Resultate werden schon bei niedrigerer Temperatur (400–410°) erhalten. Ersetzt man das Molybdänsulfid durch Molybdänoxyd, so ist die Umwandlung bei 450–465° bedeutend weniger weitgehend: Die Umwandlung des Ausgangsmaterials in Kohlenwasserstoffe erreicht nur 45%.

Der aus Kohlenwasserstoffen bestehende Teil des Berginisats stellt eine Mischung vor von Benzol (charakterisiert als *m*-Dinitro-benzol, Schmp. 89–90°), einem nicht getrennten Gemisch von Methyl-cyclopentan und Cyclohexan (Sdp. 75–77°; $d_4^{18} = 0.7564$), bicyclischen Naphthenen (Sdp. 220–227°; $d_4^{18} = 0.8655$; $n_D^{18} = 1.4695$) und höheren, aromatischen, in Schwefelsäure löslichen Kohlenwasserstoffen, darunter anscheinend Phenyl-cyclohexan.

Berginisierung des Thio-diphenylamins.

(Nach Versuchen von N. I. Burd und W. D. Ssukatschewa.)

Mit Thio-diphenylamin wurden 2 Versuche unter den gleichen Bedingungen wie im Vorangehenden angestellt, und zwar diente als Katalysator Molybdänoxyd. Beim Versuch I wurde die Menge des Katalysators so bemessen, daß aller Schwefel als Trisulfid gebunden werden konnte, während beim Versuch II nur $\frac{1}{5}$ dieser Menge angewandt wurde. Beidemale wurden 150 g Thio-diphenylamin genommen; der anfängliche Druck des Wasserstoffs betrug 100 Atm., Versuchsdauer 3 Stdn. Der Autoklav wurde nach erfolgter Abkühlung mit frischem Wasserstoff beschickt und nochmals 3 Stdn. erhitzt. Die Gase enthielten außer Wasserstoff nur wenig Ammoniak und Schwefelwasserstoff, da diese beiden ja größtenteils als Ammoniumsulfid im Autoklaven zurückbleiben. Im Versuch I hatte sich der Katalysator völlig zu Molybdänsulfid umgesetzt, im Versuch II war der überschüssige Schwefel mit den stählernen Wandungen des Apparates unter Bildung von Schwefeleisen in Reaktion getreten. Besonders stark zeigte sich die Korrosion an den kupfernen Teilen des Apparates, die förmlich zerfressen waren. Die Berginierungsprodukte waren bei beiden Versuchen die gleichen, doch waren die relativen Mengen der einzelnen Fraktionen verschieden.

Die Destillation von je 90 g lieferte: 70–180° Versuch I: 62 g, Versuch II: 30 g; 180–280° I.: 21.5 g, II.: 11 g; 280–310° I.: 4.5 g, II.: 47 g.

Die Erhöhung der Menge des Katalysators vergrößert also die Ausbeute an leichten Fraktionen. Durch nochmalige Destillation der 1. Fraktion mit Hilfe eines Dephlegmators wurden die Siedepunkts-Grenzen einander sehr genähert; es ging fast alles zwischen 79° und 83° über. Beim Behandeln mit Schwefelsäure bleibt etwa $\frac{1}{3}$ unangegriffen als leichte ölige Schicht, Sdp. $80-81^{\circ}$; $d_{18}^{18} = 0.7776$; diese ist augenscheinlich Cyclohexan. Der aromatische Kohlenwasserstoff erwies sich als Benzol, charakterisiert als *m*-Dinitro-benzol (Schmp. 90°). Die zweite Fraktion besteht fast ganz aus Anilin, das durch weitere Destillation als Öl, $d_{18}^{18} = 1.0123$, abgeschieden wurde und in Acetanilid, Schmp. $114-115^{\circ}$, übergeführt wurde. In der 2. Fraktion wurde neben Anilin ein sich mit diesem nicht mischendes Öl aufgefunden, welches sich als ein mit Schwefelsäure nicht reagierender Kohlenwasserstoff erwies und nach Behandlung mit Schwefelsäure bei $228-230^{\circ}$ siedete. Seine unbedeutende Menge (beim Versuch II nur Spuren) erlaubten keine nähere Kennzeichnung; vielleicht handelte es sich um Di-cyclohexyl. Der schwere Rückstand von der Destillation der 2. Fraktion sowie die ganze 3. Fraktion zeigten nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 54° .

Die Analyse ergab: C 85.0, H 6.49; ber. für $C_{12}H_{11}N$ C 85.15, H 6.49.

Die Substanz stellte also Diphenylamin dar, das zur weiteren Identifizierung durch Verschmelzen mit Schwefel in Thiodiphenylamin, Schmp. 180° , zurückverwandelt wurde.

431. J. Houben und Walter Fischer: Alkoholytische, phenolytische und hydrolytische Spaltung organischer Verbindungen durch Katalysatoren (II. Mitteil.)¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Biolog. Reichsanstalt Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 17. August 1931.)

Wie letzthin gezeigt¹⁾, lassen sich [Trihalogen-methyl]-ketone nicht nur stöchiometrisch mit wäßrigem Alkali zu Alkalisalzen von Carbonsäuren und Chloroform umsetzen, sondern sie unterliegen noch einer zweiten, weit mannigfaltigeren, rein katalytischen Reaktion: Sie gehen mit Alkoholen schon bei Eiskälte in Carbonsäure-ester und Chloroform über nach der allgemeinen Gleichung: $R.CO.CCl_3 + R'.OH = R.COOR' + HCCl_3$. Als Katalysator war uns bis dahin ein Alkoholat als unerläßlich erschienen und demzufolge ein möglichst vollständiger Ausschluß von Wasser in der Erwägung, daß andernfalls die zuerst erwähnte stöchiometrische Umsetzung mit dem durch den Wasser-Gehalt erzeugten Alkali einsetzen und dieses, durch Salzbildung neutralisiert, die Veresterung nicht mehr auslösen werde. Theoretische — alsbald praktisch bestätigte — Überlegungen ließen aber erkennen, daß jene Voraussetzung irrtümlich ist und die Katalysator-Rolle ohne weiteres auch von gewissen Salzen, so von Alkali-acetaten, -formiaten, -benzoaten usw., aber auch von rein anorganischen Carbonaten, Bicarbonaten, Sulfiten, Nitriten usw. mit größtem Erfolge gespielt, der umständliche Ausschluß von Wasser somit entbehrt und die Veresterung sogar mit ziem-

¹⁾ I. Mitteil.: B. 64, 240 [1931]. Die Erweiterung des Verfahrens zwang zur Umänderung der Überschrift.
Houben.