

wurden mit 10 ccm verd. Ammoniaklösung in absol. Alkohol erwärmt und abfiltriert. Aus dem Filtrat schieden sich nach dem Erkalten gelbe Nadeln aus; aus Benzol umkrystallisiert, hatten sie den Schmelzpunkt 152—153°. Löslich in Alkohol und Benzin.



2-Äthoxy-7-nitro-9-amino-acridin.

2 g der vorher genannten Verbindung wurden in 10 ccm mit Ammoniak gesättigtem Alkohol 3 Stdn. auf 125—130° erwärmt. Die erhaltenen roten Nadeln wurden abgetrennt, mit Benzol ausgewaschen und aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Schmp. über 300°. Wenig löslich in Alkohol, Benzol, unlöslich in Ligroin, beim Erwärmen löslich in Nitro-benzol und Eisessig.



181. N. D. Zelinsky, Kurt Packendorff und L. Leder-Packendorff: Über die selektive katalytische Reduktion von Ketonen.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Chem. Instituts d. Universität Moskau.]
(Eingegangen am 20. Mai 1933.)

Bei der Acetylierung von Benzin-Fractionen nach Friedel und Crafts entstehen Gemische von gesättigten und ungesättigten cyclischen Ketonen¹⁾, die bei der katalytischen Hydrierung in der Kälte gesättigte Ketone liefern²⁾.

Als zu diesem Zweck ein Katalysator verwendet wurde, der aus 10-proz. platinierter Aktivkohle bestand, und dem zu Beginn der Hydrierung eine Palladiumchlorid-Lösung zugesetzt wurde (um die Aktivität des Katalysators zu steigern), erhielt man neben vollständig hydrierten Ketonen einen aromatischen Kohlenwasserstoff³⁾. Dieses überraschende Resultat gab Veranlassung, uns eingehender mit der katalytischen Reduktion von Ketonen unter normalen Druck- und Temperatur-Verhältnissen zu befassen, obwohl die ähnliche Reduktion eines aromatischen Ketons bei 180° in Gegenwart von Platin-Kohle schon bei einem früheren Versuch beobachtet worden war. So konnte unter diesen Bedingungen aus reinem Acetophenon Äthyl-benzol neben unangegriffenem Keton erhalten werden. Dieser Versuch bezweckte die Darstellung reinen Hexahydro-acetophenons, dessen Konstanten wir mit denjenigen des aus Erdöl-Fractionen bzw. aus synthetisch dargestelltem Hexahydro-acetophenon⁴⁾ vergleichen wollten. Die Hydrierung erfolgte aber zunächst an der Carbonylgruppe, und erst bei wiederholter Reduktion entstand aus Äthyl-benzol das kernhydrierte Hexahydro-äthylbenzol.

1) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 341 [1898], **31**, 402 [1899], **34**, 846 [1902]; vergl. hierzu Nenitzescu u. Jonescu, A. **491**, 189—208 [1931]; Hopf, B. **64**, 2739, **65**, 482 [1932]; Unger, B. **65**, 467 [1932].

2) Zelinsky u. Tarassowa, B. **65**, 1249 [1932].

3) Verwendet wurde ein Benzin (Maikop-Benzin), das von aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht befreit worden war.

4) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 632 [1905].

Als wir dann zur Hydrierung von Ketonen unter Normalbedingungen mit dem oben erwähnten Katalysator übergingen, zeigte es sich sogleich, daß bei sehr großer Hydrierungs-Geschwindigkeit Ketone vom Typus des Acetophenons, also dieses selbst und seine Homologen, mit Leichtigkeit und quantitativ in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergehen. Unangegriffen blieb die Carbonylgruppe bei isocyclischen Ketonen, wie Cyclopentanon und Cyclohexanon, bei alicyclischen Ketonen, wie Hexahydro-acetophenon und dessen Homologen, und bei Ketonen, deren Carbonylgruppe vom Benzolring durch mindestens eine Methylengruppe getrennt war.

Diese selektive Hydrierung gestattet es, wie ein Versuch zeigte, aromatische Ketone von cyclischen bzw. von Ketonen mit nicht zum Benzolring α -ständiger Carbonylgruppe zu trennen, allerdings unter Verzicht auf die hydrierbaren Ketone, die in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergehen. Diese Methode kann unter Umständen bei der Untersuchung von natürlichen Erdöl-Kohlenwasserstoffen große Bedeutung erlangen.

Die Vermutung, daß die Anhäufung sogenannter negativer Gruppen in der Nachbarschaft zur Carbonylgruppe die Reduzierbarkeit eines solchen Carbonyls begünstigen würde, konnte nicht bestätigt werden, denn Benzophenon wird nicht hydriert; möglich ist allerdings, daß gerade dieses Keton insofern eine Ausnahme-Stellung einnimmt, als hier zwei Benzolreste an einer Carbonylgruppe haften. Dagegen konnte gezeigt werden, daß die Hydrierung der Carbonylgruppe über den sekundären Alkohol hinweg zur Methylengruppe fortschreitet: Ein mit Benzoin angesetzter Reduktionsversuch, der frühzeitig abgebrochen wurde, ergab, neben *symm.* Diphenyläthan, erhebliche Mengen Hydrobenzoin. Hydriert man letzteres für sich weiter, so geht es vollständig in Diphenyläthan über. Benzil wird ebenfalls sehr leicht zu Diphenyläthan hydriert.

Als Beispiel eines β -Diketons wurde Benzoyl-aceton hydriert. Dieses gab ausschließlich Benzyl-aceton.

Weitere Versuche, insbesondere die Untersuchung von Polyketonen, werden zurzeit ausgeführt.

Beschreibung der Versuche.

Sämtliche Versuche wurden so ausgeführt, daß das zu untersuchende Keton in einem mit Schliffen und Quecksilber-Verschluß versehenen Gefäß mit dem Katalysator in Alkohol als Lösungsmittel kräftig durchgerührt wurde. Das Keton wurde in die Apparatur eingebracht, nachdem aus letzterer die Luft durch Wasserstoff vollständig verdrängt war. Als Katalysator wurde 10-proz. platinierter Aktivkohle verwendet, die durch Zusatz von alkohol. Palladiumchlorid-Lösung zu Beginn des Versuches aktiviert worden war. Die als Katalysator verwendete Platin-Kohle wurde vor jedem Versuch sorgfältig zerrieben. Auf das Messen des Wasserstoff-Verbrauches wurde bei sämtlichen Versuchen verzichtet. Die Hydrierungs-Geschwindigkeit wurde behelfsmäßig durch Zählen der durch einen Blasen-Zähler perlenden Gasblasen in der Zeit-Einheit bestimmt.

50 g Acetophenon, in 100 ccm Methanol gelöst, wurden mit 1 g platinierter Kohle und 4 ccm Palladiumchlorid-Lösung (= 0.1 g Pd) hydriert.

Die Hydrierung verlief anfangs sehr rasch, hörte aber nach 24 Stdn. vollständig auf. Nachdem der Katalysator abfiltriert war, wurde das Lösungsmittel an einem Dephlegmator abdestilliert. Nach dem Trocknen über Natrium siedete der Kohlenwasserstoff bei $133.5-134.5^{\circ}$ (730 mm); $d_4^{16} = 0.874$; $n_D^{18} = 1.4952$; es handelte sich demnach um Äthyl-benzol.

25 g *p*-Methyl-acetophenon wurden in 50 ccm Methanol mit 0.5 g platinierter Kohle und 2 ccm Palladiumchlorid-Lösung hydriert; sie ergaben nach 18-stdg. Versuchsdauer ein Produkt, das, wie oben aufgearbeitet, bei 162° (755 mm) siedete; $d_4^{20} = 0.8626$; $n_D^{21} = 1.4951$; demnach lag *p*-Äthyl-toluol vor.

10 g synthetisches Hexahydro-acetophenon wurden in 50 ccm Methanol mit 0.5 g Pt-Kohle und 2 ccm Pd-Lösung angesetzt. Nach 20 Min. hörte die Wasserstoff-Aufnahme ganz auf (der Wasserstoff wurde nur zur Reduktion des Palladiums verbraucht), und der Versuch wurde unterbrochen. Das Keton wurde unverändert zurückgewonnen.

5 g Acetophenon und 5 g Hexahydro-acetophenon wurden wie oben in 50 ccm Methanol zur Hydrierung angesetzt. Nach 3 Stdn. war die Wasserstoff-Aufnahme beendet. Das vom Katalysator befreite Filtrat wurde mit einem Überschuß an Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat versetzt und nach dem Verdünnen mit der doppelten Menge Wasser über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und dann getrocknet, hiernach mit Äther ausgewaschen und nochmals getrocknet. Ausbeute an Hexahydro-acetophenon-Semicarbazon 6.95 g, ber. 7.14 g. Demnach war die Trennung des Hexahydro-acetophenons vom Acetophenon quantitativ gelungen; letzteres wurde zu Äthyl-benzol reduziert.

Cyclopentanon, Cyclohexanon und Benzyl-aceton, unter den gleichen Versuchs-Bedingungen zur Hydrierung angesetzt, wurden nicht hydriert. Benzal-aceton wurde bis zu Benzyl-aceton reduziert. Benzophenon blieb vollständig unangegriffen.

5 g Benzil wurden unter denselben Bedingungen in 50 ccm Methanol zur Hydrierung angesetzt. Die sehr lebhaft Wasserstoff-Aufnahme war nach 2 Stdn. beendet. Nach einer weiteren Stunde wurde der Versuch unterbrochen und die vom Katalysator abfiltrierte Lösung zur Krystallisation gebracht. Nach 2-maligem Umkrystallisieren schmolz das ganz reine Produkt bei 53° ; es war *symm.* Diphenyl-äthan.

5 g Benzoin, wie oben hydriert, nahmen sehr rasch Wasserstoff auf. Nach 3 Stdn. wurde aufgearbeitet. Es resultierte Diphenyl-äthan vom Schmp. 53° . Als ein Versuch mit 5 g Benzoin jedoch schon nach 1.5 Stdn. abgebrochen wurde, ließen sich, neben Diphenyl-äthan, 2 g Hydro-benzoin isolieren, das scharf bei 137° schmolz. Mit Benzoin gemischt, starke Schmelzpunkts-Depression. 5 g Hydro-benzoin wurden in 5 Stdn. vollständig zu Diphenyl-äthan (Schmp. 53°) reduziert.

2 g Benzoyl-aceton gaben nach 2-stdg. Hydrieren Benzyl-aceton, das als Semicarbazon (Schmp. 45°) identifiziert wurde. Der Misch-Schmp. mit einer Probe Benzyl-aceton-Semicarbazon, die auf anderem Wege dargestellt worden war, ergab keine Depression.