

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid  
auf  $\alpha'$ -Nitramino-anabasin-Sulfat.

0.9 g Sulfat wurden mit 2 ccm Anhydrid übergossen und auf dem Drahtnetz über einer kleinen Flamme erhitzt. Die alsbald beginnende Reaktion verlief stürmisch unter Gasentwicklung (74.0 ccm bei 15° und 750 mm = 94.5% der berechneten Menge). Nach beendiger Reaktion wurde noch weitere 10 Min. bis zur völligen Lösung des Niederschlags erhitzt, dann in 25 ccm Wasser gegossen, die Lösung  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Drahtnetz gekocht und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Zur Abspaltung der Acetylgruppen wurde der Rückstand 20 Min. mit 5-proz. Natronlauge gekocht, die Lösung filtriert, mit Kohlendioxyd gesättigt, wieder auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der bei 110° getrocknete Rückstand wurde mit Alkohol behandelt und die von den ungelöst gebliebenen Mineral-salzen abfiltrierte Lösung mit überschüssiger alkohol. Pikrinsäure-Lösung unter Erwärmen gefällt; nach einigem Stehen hatten sich 1.65 g Pikrat-Krystalle abgesetzt, die nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser und Alkohol auch in einer Mischprobe mit dem Pikrat des durch Diazotieren des  $\alpha'$ -Amino-anabasins erhaltenen  $\alpha'$ -Oxy-anabasins bei 240° unt. Zers. schmolzen.

Die Untersuchung der Nitrierungsprodukte der Amino-anabasine wird fortgesetzt.

**249. Kurt Packendorff: Über katalytische Reduktions-Reaktionen (II. Mittel.).**

[Aus d. Zelinsky-Laborat. d. Universität Moskau.]  
(Eingegangen am 22. Mai 1935.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde über die katalytische Reduktion von Carbonylgruppen, insbesondere von Ketonen berichtet. Es konnte gezeigt werden, daß die Reaktion teilweise zur Entstehung von Kohlenwasserstoffen führt. Diese Entstehung von Kohlenwasserstoffen aus sauerstoff-haltigen Verbindungen, eine an sich schon bekannte Erscheinung, wurde an einer weiteren Reihe von Beispielen verfolgt.

Für einige Versuche wurde Hexahydro-resorcin benötigt. Sabatier und Mailhe erhielten bei der Hydrierung von Resorcin<sup>2)</sup> bei 180° über Nickel neben Cyclohexan, Phenol und anderen Produkten nur geringe Mengen des hexahydrierten Resorcins, weshalb von dieser Methode Abstand genommen werden mußte. Es wurde deshalb versucht, Resorcin bei Raum-Temperatur zu hydrieren. Hierbei nahm Resorcin in Essigester gelöst, mit Platinoxid als Katalysator, ziemlich schnell etwa 4.5 Mole Wasserstoff auf. Das erhaltene Reaktionsprodukt bestand aus einem Gemisch von Cyclohexan und Cyclohexanol. Diese Beobachtung veranlaßte eine weitere Versuchsreihe sowohl mit anderen Polyoxyverbindungen der Benzol-Reihe, als auch mit anderen Katalysatoren. Hierbei ergaben Brenzcatechin, Hydrochinon und Pyrogallol stets Gemische von Cyclohexan und Cyclohexanol. Die Ausbeute an Cyclohexan steigt mit der Aktivität des verwendeten Katalysators. Einen ähnlichen Reaktions-Verlauf nimmt die

<sup>1)</sup> B. 67, 905 [1934.]

<sup>2)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 146, 1195; Ann. Chim. [8] 16, 92.

Hydrierung von Salicylsäure-äthylester, aus dem ein Gemisch von Hexahydro-salicylsäure- und Hexahydro-benzoesäure-ester erhalten wurde.

Um bei der Hydrierung eine Eliminierung der Hydroxylgruppen zu vermeiden, wurde versucht, diese durch Äther-Bildung zu schützen. Resorcin- und Hydrochinon-dimethyläther gaben bei der Hydrierung ein Gemisch von Cyclohexan und Hexahydro-anisol. Es ist somit eine hydrogenolytische Äther-Spaltung eingetreten.

Charakteristisch für diese Art katalytischer Reduktions-Reaktionen ist die Entstehung eines Gemisches von unvollständig und vollständig hydriertem Reaktionsprodukt. Sämtliche Versuche, die Reaktion zu Ende zu führen, d. h. ein einheitliches und vollständig hydriertes Produkt zu erhalten, schlugen fehl. Weder Zusatz von frischem Katalysator, noch von Salzsäure<sup>1)</sup> vermochte die einmal zum Stillstand gekommene Reaktion wieder zu beleben. Es ist deshalb verständlich, daß die scheinbaren Zwischenprodukte, wie Cyclohexanol oder Chinit, katalytisch erregten Wasserstoff unter den gewählten Versuchs-Bedingungen nicht aufnehmen.

Der Verlauf dieser Hydrierungs-Reaktionen muß auf Grund dieser Tatsachen wie folgt gedeutet werden: 1) Unter den gewählten Versuchs-Bedingungen verläuft die Reaktion nicht stufenweise über Zwischenprodukte, z. B. Resorcin → Hexahydro-resorcin → Cyclohexanol → Cyclohexan. 2) Für die Entstehung von Kohlenwasserstoffen neben Monoxyderivaten aus Polyoxy-benzolen müssen selbständige, parallel verlaufende Reaktionen verantwortlich gemacht werden.

Wenn wir mit Aktivität die Anzahl aktiver Zentren des Katalysators, bezogen auf die Einheit seiner Oberfläche, bezeichnen, so müssen wir annehmen, daß die gegenseitigen Abstände der aktiven Zentren bei aktiven Katalysatoren gering sind.

Als Modell der oben beschriebenen Vorgänge kann man sich vorstellen, daß ein an einem aktiven Katalysator adsorbiertes Molekül (z. B. Hydrochinon) Gelegenheit findet, nicht nur die doppelten Bindungen mit Wasserstoff abzusättigen, sondern infolge der unmittelbaren Nähe weiterer wasserstoff-beladener Zentren auch andere Atomgruppierungen, die an sich nicht adsorbiert werden (Hydroxylgruppe), mit Wasserstoff in Reaktion zu bringen (Reduktion des Hydrochinons zu Cyclohexan). Ist der gegenseitige Abstand der aktiven Zentren so groß (wenig aktive Oberfläche), daß eine Reaktion des adsorbierten Moleküls mit der benachbarten wasserstoff-beladenen Stelle des Katalysators nicht stattfinden kann, so werden lediglich diejenigen Stellen des Moleküls abgesättigt, die Anlaß zur Adsorption gaben, also im Falle des Hydrochinons die Doppelbindungen des Benzolkerns, die Hydroxylgruppen aber reagieren mit Wasserstoff nicht.

Da unsere gebräuchlichen Katalysatoren durchaus nicht gleichmäßige Struktur der Oberfläche aufweisen, vielmehr (auf Grund der oben gegebenen Definition der Aktivität) als ein Gemisch verschieden wirksamer Katalysatoren betrachtet werden können, so wird auch der uneinheitliche Verlauf der Wasserstoff-Übertragung verständlich.

Die Anschauung, daß katalytische Reduktion einer Hydroxylgruppe nur dann möglich ist, wenn im Molekül Atomgruppierungen vorhanden sind, die an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert werden können, findet an einer Reihe von Beispielen eine Bestätigung. Während gesättigte aliphatische

Alkohole (z. B. Glycerin, Hexosen, *n*-Hexylalkohol) unter den genannten Bedingungen nicht reduziert werden, kann stets teilweise Eliminierung der Hydroxylgruppe bei olefinischen Alkoholen während der katalytischen Reduktion erreicht werden. Geraniol, Citronellol und Linalool<sup>\*)</sup> liefern stets neben den gesättigten Alkoholen auch den dazugehörigen Kohlenwasserstoff, ein Dimethyl-octan.

Leider ist es zurzeit noch nicht möglich, etwas über den absoluten gegenseitigen Abstand der aktiven Zentren auf der Oberfläche von Katalysatoren auszusagen, so daß man keine Angaben über den für das Eintreten einer katalytischen Eliminierung von Hydroxylgruppen aus Benzol-Derivaten erforderlichen Minimalabstand machen kann.

### Beschreibung der Versuche.

5 g Resorcin, in 30 ccm Essigester gelöst, wurden mit 0.2 g Platinoxyd in einer Wasserstoff-Atmosphäre unter normalem Druck geschüttelt. Innerhalb der ersten Stunden war die Wasserstoff-Aufnahme ziemlich lebhaft, ließ jedoch bald nach. Als sie nach etwa 24 Stdn. ganz aufhörte, wurde das erhaltene Produkt fraktioniert. Es wurden wenige Tropfen Vorlauf erhalten, der nach Cyclohexan roch. Die Hauptfraktion (3.5 g) bildete Cyclohexanol, Sdp. 160°,  $n_D^{20} = 1.4660$ .

Nachstehende Versuche wurden sämtlich bei einem Überdruck von 1.75 Atmosphären ausgeführt, um die einzelnen Versuche in kürzerer Zeit ausführen zu können.

Der Versuch wurde wie oben wiederholt, wobei die Wasserstoff-Aufnahme nach 6 Stdn. beendet war. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurden 1.2 g Cyclohexan ( $n_D^{20} = 1.4242$ ) und 3.0 g Cyclohexanol, Sdp. 160°,  $n_D^{20} = 1.4638$ , erhalten. Bei einem weiteren Versuch wurden nach Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme weitere 0.2 g Platinoxyd und 0.5 ccm HCl zugesetzt. Es fand keine nennenswerte Wasserstoff-Aufnahme statt. Bei der Fraktionierung des Reaktionsproduktes wurden 1.1 g Cyclohexan und 2.8 g Cyclohexanol erhalten.

5 g Hydrochinon und 0.2 g Platinoxyd, in 30 ccm Essigester, nahmen in 8 Stdn. etwa 4.5 Mole Wasserstoff auf, wonach die Reaktion beendet war. Die Fraktionierung ergab 0.8 g Cyclohexan und 3.8 g Cyclohexanol.

Der Versuch wurde wiederholt, jedoch unter Zusatz von 0.5 ccm HCl. Die Wasserstoff-Aufnahme war nach 5 Stdn. beendet. Es wurden 1.5 g Cyclohexan und 2.5 g Cyclohexanol erhalten.

5 g Pyrogallol, in 30 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 0.5 g platinierter Kohle (10% Pt) und 0.5 ccm einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure (entspr. 0.05 g Pt) hydriert. Nach 10 Stdn. war die Wasserstoff-Aufnahme beendet. Es wurden 0.5 g Cyclohexan und 1.5 g Cyclohexanol erhalten. Der Rückstand war verharzt.

5 g Brenzcatechin, mit 0.5 g Platinoxyd in 30 ccm Alkohol hydriert, lieferten nach 5 Stdn. 0.8 g Cyclohexan und 3.5 g Cyclohexanol.

Bei einem weiteren Versuch wurde mit platinierter Kohle und Platinchlorwasserstoffsäure als Katalysator hydriert. Nach 8 Stdn. wurden 0.6 g Cyclohexan und 3.8 g Cyclohexanol erhalten.

5 g Salicylsäure-äthylester wurden mit 0.5 g Platinoxyd in 30 ccm Alkohol hydriert. Nach 10 Stdn. kam die Reaktion zum Stillstand. Die

<sup>\*)</sup> Nach unveröffentlichten Versuchen.

Fraktionierung ergab 0.8 g Hexahydro-benzoesäure-äthylester, Sdp.<sub>12</sub> 82—83°,  $n_D^{20} = 1.4500$ , und 3.6 g Hexahydro-salicylsäure-äthylester, Sdp.<sub>12</sub> 110°.

10 g Hydrochinon-dimethyläther, in 50 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 0.5 g Platinoxid hydriert. Nach 10 Stdn. war die Wasserstoff-Aufnahme beendet. Es wurden 2.5 g Cyclohexan und 6.5 g Hexahydro-anisol, Sdp. 135.5°, erhalten.

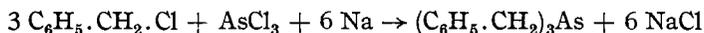
10 g Resorcin-dimethyläther wurden wie oben der Hydrierung unterworfen. Es konnten 3 g Cyclohexan und 6 g Hexahydro-anisol erhalten werden.

Versuche zur Reduktion von *trans*-Chinit, Cyclohexanol und Hexahydro-anisol blieben unter den beschriebenen Versuchs-Bedingungen erfolglos. Weder Zusatz von etwas Salzsäure, noch von frischem Katalysator konnte die Reaktion in Gang bringen.

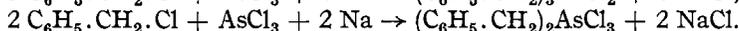
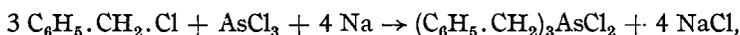
## 250. Jakob Dodonow und Hermann Medox: Mechanismus der bei der Darstellung von Tribenzylarsin nach dem Verfahren von A. Michaelis und U. Paetow stattfindenden Reaktionen.

[Aus d. Laborat. für anorgan. u. organ. Chemie am Landwirtschaftl. Institut zu Saratow.]  
(Eingegangen am 17. Mai 1934.)

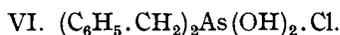
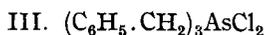
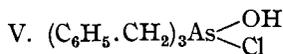
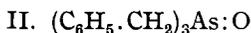
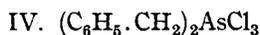
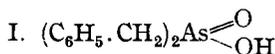
Vor mehr als 40 Jahren haben A. Michaelis und U. Paetow<sup>1)</sup> als erste durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung eines Gemisches von Benzylchlorid und Arsen-trichlorid das Tribenzylarsin erhalten. Bei dieser Darstellung entstanden in beträchtlicher Menge als Nebenprodukte: Dibenzylarsinsäure (I) und Tribenzylarsin-oxyd (II). Die Ursache der Entstehung dieser Verbindungen sahen Michaelis und Paetow darin, daß neben dem in der gewünschten Richtung verlaufenden Prozeß:



sich noch die folgenden Reaktionen<sup>2)</sup> abspielten:



Sie schrieben: „Man kann sich hier den Vorgang so denken, daß die durch das Natrium abgespaltenen Benzyle sich direkt mit dem Arsenchlorür, das ja zwei freie Valenzen besitzt, verbinden“<sup>3)</sup>. Nach der Meinung von Michaelis und Paetow erleiden das Tribenzylarsin-dichlorid (III) und das Dibenzylarsin-trichlorid (IV) bei der dann folgenden Behandlung mit wasserhaltigem Äther und Alkohol eine Hydrolyse, so daß sie Tribenzylarsin-oxychlorid (V) bzw. Dibenzylarsin-oxychlorid (VI) liefern, die bei der folgenden Einwirkung von Alkali sich ihrerseits in Tribenzylarsin-oxyd bzw. dibenzylarsinsaures Salz verwandeln:



<sup>1)</sup> A. 233, 60 [1886].

<sup>2)</sup> *ibid.*, S. 66 u. 67.

<sup>3)</sup> *ibid.*