

benzo-xanthonen mit demjenigen, das durch Decarboxylierung der durch Oxydation von 4-Phenyl-benzanthron erhaltenen Säure gewonnen worden war. 1 g synthetisches 1,2,3,4-Dibenzo-xanthon, 2 g Alkohol und 2 g KOH wurden im geschlossenen Rohr 3—4 Stdn. auf 180° erhitzt und wie früher beschrieben<sup>7)</sup> aufgearbeitet. Man erhielt so das 9-Oxy-10-[2-oxy-benzoyl]-phenanthren in gelben Nadeln, Schmp. 152°.

4.712 mg Subst.: 13.880 mg CO<sub>2</sub>, 7.920 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.25, H 4.45. Gef. C 80.34, H 4.55.

Destilliert man ein Gemisch von 5 g 9-Oxy-phenanthren, 3.5 g Salicylsäure und 10 g Essigsäure-anhydrid zur Trockne, so erhält man nur geringe Mengen 1,2,3,4-Dibenzo-xanthon neben größeren Mengen Phenol und Phenanthren. Zur Darstellung von 1,2,3,4-Dibenzo-xanthon ist dieses Verfahren unbrauchbar.

Einwirkung des Kaliumsalzes der *o*-Chlor- oder *o*-Brom-benzoesäure auf Natrium-phenanthrolat-(9).

4 g Phenanthrol wurden mit 7 ccm Natriummethylat (aus 100 ccm Methanol + 4.6 g Natrium) behandelt. Die Hauptmenge des Alkohols wurde abgedampft und der Rückstand mit 1.5 g *o*-chlor-benzoesaurem Kalium und Spuren von Kupfer behandelt. Das Ganze wurde im Ölbade zuerst auf 150° und dann etwa 10 Min. lang auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten zog man mit Wasser aus. Der größere Teil der Substanz (6.3 g) ging nicht in Lösung und erwies sich als Gemisch von Substanzen, die durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt, aber bis jetzt noch nicht sicher charakterisiert werden konnten. Die wäbr. alkalische Lösung lieferte beim Ansäuern einen Niederschlag, der zum größten Teil aus unverändertem 9-Oxy-phenanthren und einer kleinen Menge eines in Natriumcarbonat löslichen sauren Produktes bestand, das mit HCl wieder ausgefällt werden konnte und als Diphensäure (Schmp. 228°) identifiziert wurde; durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure entstand Fluorenon-carbonsäure-(4). Gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 227°.

### 138. M. Busch und Wilhelm Weber: Elektrolytische Hydrierung von Brombenzol.

[Aus d. Institut für angew. Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. März 1937.)

Während bei der katalytischen Hydrierung von Arylhalogeniden mit Nickel und anderen Metallen das Halogen durch Wasserstoff ersetzt wird, führt Palladium außerdem zur Verkettung von Benzolkernen, ein Vorgang, den man zur Hauptreaktion gestalten kann<sup>1)</sup>. Wir haben weiterhin das Verhalten von Brombenzol gegen kathodisch entwickelten Wasserstoff geprüft, wobei wir — wie bei den oben genannten Arbeiten — als Elektrolyten alkalisch-alkoholische Lösung anwandten und als Kathodenmaterial sowohl Palladium als auch Kupfer, Blei und Quecksilber. Näher verfolgt wurde der Verlauf der Hydrierung bei Palladium und Blei, und es zeigte sich, daß bei hinlänglicher

<sup>7)</sup> B. **69**, 2231 [1936].

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **146**, 1—55 [1936].

Dauer des Stromdurchganges eine quantitative Abspaltung des Halogens zu erreichen ist. Neben Stromdichte und Temperatur spielt in markanter Weise die Überspannung des Kathodenmetalls eine Hauptrolle, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit geht proportional der Überspannung des betreffenden Metalls. Während bei Palladium mit der Überspannung 0.0 V die Ionisierung des Broms erst nach 30 Stunden erreicht war, erbrachte Blei mit der Überspannung 0.36 V unter gleichen Bedingungen den gewünschten Effekt schon nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden. Kupfer (mit 0.15 V) brauchte längere, Quecksilber (0.44 V) etwas kürzere Zeit als Blei für die Abspaltung des Halogens. Als Reaktionsprodukt wurde Benzol, in keinem Falle aber Diphenyl gefunden. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der l. c. entwickelten Anschauung über den bei der katalytischen Hydrierung zur Verkettung von Benzolkernen führenden Vorgang, der spezifisch für Palladium ist; er bleibt hier aus, da an der Kathode eine zu hohe Konzentration an Wasserstoff herrscht; andererseits ist auch anzunehmen, daß das Palladium als Kathode derart mit Wasserstoff beladen ist, daß es seine spezifischen, katalytischen Fähigkeiten, Absorptions- und Aktivierungsvermögen, mehr oder weniger eingebüßt hat.

### Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden in einem Kolben mit gut schließendem Stopfen vorgenommen. Der Stopfen erhielt Bohrungen für Stromzuleitung und Rückflußkühler, letzteren, da beim Stromdurchgang die Temperatur je nach der Stromstärke bis zum Siedepunkt des Alkohols ansteigt. Als Anode verwendeten wir Naturgraphit aus Ceylon<sup>2)</sup>; künstliche Graphite riefen in dem alkalisch-alkoholischen Medium dunkle Färbung und schließlich Verschmierung des Elektrolyten hervor. Auch ist für den Elektrolyten Methylalkohol vorzuziehen, da Äthylalkohol bei längerem Stromdurchgang durch anodische Oxydation reichlich Acetaldehyd und dann in der alkalischen Lösung Aldehydharz bildet. Die Schaltung war die bekannte mit Voltmeter im Nebenstromkreis.

#### I) Versuche mit Palladium-Kathode.

a) Kathode: Palladium-Drahtnetz. Elektrolyt: 90 ccm 5-proz. methylalkohol. Kali und 50 ccm Wasser. 2.97 g Brombenzol.  $J = 2.4$  A;  $E = 6.5$  V. Nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn. waren durch Titration 6.76% des organ. gebundenen Broms als Br' in der Lösung festzustellen, nach 8 Stdn. 34%.

b) Um das Hydrierungsprodukt untersuchen zu können, wurde eine größere Menge Brombenzol verwendet. Kathode: Das gleiche Pd-Drahtnetz. Elektrolyt: 160 ccm 5-proz. methylalkohol. KOH mit 50 ccm Wasser. 12.76 g Brombenzol. 2.35 A; 5 V. Nach 22 Stdn. waren 87.2%, nach  $26\frac{1}{2}$  Stdn. 94.9% und nach  $30\frac{1}{2}$  Stdn. 99.8% des Broms als Bromid in der Lösung. Im Destillat des Elektrolyten war Benzol nicht mehr nachzuweisen; es hatte sich bei der langen Versuchsdauer durch den mit Leitungswasser durchflossenen Rückflußkühler verflüchtigt. Bei dem folgenden Versuch wurde deshalb an den Rückflußkühler eine Vorlage geschaltet, die sich in einem Dewar-Gefäß mit Eismischung befand; im übrigen blieben die Versuchsbedingungen die gleichen.

<sup>2)</sup> Dieser Graphit wurde uns in liebenswürdiger Weise von Hrn. Dr. Kreutzer (Mars-Bleistiftfabrik in Nürnberg) zur Verfügung gestellt.

c) 19.94 g Brombenzol. Die Brom-Abspaltung war nach  $30\frac{1}{2}$  Stdn. quantitativ. In der Vorlage befanden sich 7 ccm einer Flüssigkeit, die unterhalb  $-5^{\circ}$  teilweise erstarrte und bei 57 bis  $61^{\circ}$  siedete; sie wurde als ein Gemisch von Benzol mit wenig Methylalkohol erkannt. Das Benzol wurde durch Waschen mit Wasser von Alkohol befreit und lieferte beim Nitrieren mit Salpeter-Schwefelsäure reines *m*-Dinitro-benzol. Diphenyl war in dem Hydrierungsprodukt nicht nachzuweisen.

## II) Versuche mit Blei-Kathode.

Zur Verwendung kam eine dünne Bleiplatte mit einer Gesamtoberfläche von etwa 15 qcm. Da wie beim Palladium immer die gleiche Elektrode benutzt wurde, war die Stromdichte proportional der Stromstärke. Zum Vergleich mit der Wirkung der Pd-Kathode wurde die Stromstärke in den gleichen Grenzen gehalten.

1) 3.01 g Brombenzol in 90 ccm 5-proz. methylalkohol. Kali mit 70 ccm Wasser. 2.35 A; 12.5 V. Die Temperatur des Elektrolyten stieg bis zum Siedepunkt. Nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn. betrug die Brom-Abspaltung 99.5%.

2) Um den Einfluß der Temperatur festzustellen, wurde die Flüssigkeit bei  $20^{\circ}$  gehalten. Jetzt erreichte die Brom-Abspaltung innerhalb  $1\frac{1}{2}$  Stdn. nur 39.5% der berechneten.

3) 2.91 g  $C_6H_5Br$  in 90 ccm 5-proz. methylalkohol. Kali und 50 ccm Wasser. 2.4 A; 11 V. Nach  $1\frac{1}{4}$  Stdn. 96% Brom-Abspaltung, nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn. 99% Brom-Abspaltung. Im Destillat des Elektrolyten befand sich nur Benzol, das als solches durch Überführen in Anilin nachgewiesen wurde.

4) Versuch bei geringer Stromdichte. 0.6 A; 6 V. Nach  $4\frac{1}{2}$  Stdn. waren erst 70.2%, nach  $7\frac{1}{2}$  Stdn. 89.8%, nach  $8\frac{1}{2}$  Stdn. 91.6% Brom abgespalten.

5) Hydrierung von *p*-Brom-nitrobenzol: 4.47 g Brom-nitrobenzol in 140 ccm 5-proz. alkohol. Kali und 10 ccm Wasser.  $J = 2.2$  A.

Nach 2 Stdn. hatten sich in der Flüssigkeit orangegelbe Nadeln abgeschieden. Eine herausgenommene Probe war bromhaltig, schmolz unscharf gegen  $200^{\circ}$  und war aller Wahrscheinlichkeit nach 4.4'-Dibrom-azobenzol. Bei weiterem Stromdurchgang gingen die Krystalle wieder in Lösung. Nach 7 Stdn. hatte sich der Elektrolyt sehr dunkel gefärbt, und die Anode war mit einer braunschwarzen Masse (Oxydationsprodukt von Anilin) überzogen. Die Reaktionsflüssigkeit wurde nun mit Tierkohle aufgeköcht und lieferte nach entsprechendem Einengen einen orangefarbenen Krystallbrei. Nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz das Produkt bei  $68^{\circ}$  und erwies sich identisch mit Azobenzol; es ist das Hauptprodukt der kathodischen Hydrierung des Brom-nitro-benzols. Der Versuch lehrt, daß der kathodisch entwickelte Wasserstoff zunächst bei der Nitrogruppe angreift.

## III) Versuch mit Kupferkathode.

Verwendet wurde Kupferdrahtnetz. Elektrolyt: 4.08 g  $C_6H_5Br$  in 100 ccm Methanol, 70 ccm Wasser, 5 g KOH.  $J = 2.3$  A. Nach 2 Stdn. waren 37.4% Brom abgespalten. Der Versuch wurde nicht zu Ende geführt, nachdem sich gezeigt hatte, daß die Reaktionsfähigkeit des entwickelten Wasserstoffs entsprechend der Überspannung des Kupfers (0.16 V) unterhalb der des Bleis, aber weit oberhalb der des Palladiums liegt.