

b) Schwelung von mit Nickel beladenem Salzsäurelignin im Alkohol-Dampfstrom (vergl. Tafel 9, Vers. 3): 50 g von mit Nickel, durch Zersetzung des Carbonyls bei 180° beladenem Salzsäurelignin, entspr. 42.2 g nickelfreies Lignin, werden in dem von K. Freudenberg und K. Adam⁹⁾ beschriebenen Schwelofen der hydrierenden Destruktion im Äthylalkohol-Dampfstrom unterworfen. Der Alkoholdampf wird durch die Wasserstoffzuführungen eingeleitet. Die bereits bei 120° beginnende Destillation der Phenole ist bei 250–270° besonders energisch, bei 300–320° geht der Rest der Phenole über. Diese werden in einer gekühlten Vorlage zusammen mit dem überschüssigen Alkohol kondensiert, während gasförmige Zersetzungsprodukte, die hauptsächlich aus Acetaldehyd, Kohlensäure, Äthylen und Äthan bestehen, entweichen. Aus dem Kondensat gewinnt man durch Verdampfen des Alkohols einen phenolischen Teer in einer Ausbeute von 9.2 g, entspr. 21.8% des Lignins. Das Phenolgemisch ist ähnlich zusammengesetzt, wie das durch Schwelung des Lignins im Wasserstoffstrom erhaltene.

Frl. A. Scheffer und Hrn. O. Schilling sind wir für ihre Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

73. Conrad Weygand und Werner Meusel: Über die Abstimmung der katalytischen Hydrierung, II. Mitteil.*): Einflüsse von Zusätzen, Lösungsmittel und Temperatur.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 23. März 1943.)

Die von C. Weygand und W. Lanzendorf¹⁾ beschriebenen homologen 1.2-Dibenzoyl-äthane mußten seinerzeit nach einem wenig befriedigenden Verfahren, mit Natriumhydrosulfit, aus den Dibenzoyläthylenen dargestellt werden, weil die katalytische Hydrierung, sowohl mit Platin wie mit Palladium in den verschiedensten Lösungsmitteln zu anderen Produkten führte. In der Absicht, diesen Fall aufzuklären, wurde die im folgenden geschilderte Untersuchung²⁾ vorgenommen.

In Anlehnung an die von C. Weygand und A. Werner*) gemachte Beobachtung, daß Eisen-III-chlorid in bestimmter Konzentration die katalytische Hydrierung zahlreicher ungesättigter Carbonylverbindungen abzustimmen vermag, wurde der Einfluß dieser Substanz auf die Reduktion von *trans*-1.2-Dibenzoyl-äthylen in Eisessig näher untersucht. Während das Dibenzoyläthylen mit Platin aus Platinoxyd in Alkohol sowohl im Mikroversuch (C. Weygand u. A. Werner*) als auch nach unseren jetzigen Feststellungen bei Ansätzen von 3 g fast genau 8 Mol. H₂ aufnimmt, erreichten wir in Äthanol bei Eisenchloridzusatz die theoretisch maximale Wasserstoffaufnahme von 11 Mol. Wenn sich dabei auch das Eisenchlorid eher als Promotor, nicht aber als Spezifikator erwies, so ließ sich aus dem Ergebnis doch bereits erkennen, wie der Zusatz offenbar dahin gewirkt hatte, eine Dimerisierung bei der Reduktion zu verhüten, denn das Minus von 3 Mol. Wasserstoff ließ nach Analogien einen dimerisierenden Verlauf der unbeeinflussten Hydrierung vermuten. Diese Vermutung wurde bestätigt; bricht man die Hydrierung des Dibenzoyläthylens in Alkohol oder Eisessig nach 1 Mol. Wasserstoffaufnahme ab, so erhält man eine im reinen Zustand bei 159° schmelzende, farblose Substanz, die mit Doppelbindungsindikatoren wie

*) I. Mitteilung: C. Weygand u. A. Werner, B. **71**, 2469 [1938].

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **151**, 213 [1938].

²⁾ W. Meusel, Dissertat. Leipzig 1940.

Brom oder Permanganat nicht mehr reagiert, dem Ausgangsprodukt gegenüber das doppelte Molekulargewicht besitzt und vermutlich als 1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-4.5-dibenzoyl-cyclohexan anzusehen ist; wegen der Einzelheiten kann auf die Dissertation des einen von uns²⁾ verwiesen werden. Als jetzt wieder mit Eisessig, mit Eisenchloridzusatz hydriert und nach Aufnahme von 1 Mol. H₂ abgebrochen wurde, war in der Tat das gewünschte Dibenzoyläthan entstanden, es ließ sich in einer Ausbeute von 85% d. Th. rein gewinnen, die fehlenden 15% sind vermutlich nur auf Rechnung der Verluste beim Umkrystallisieren zu setzen.

Da jedoch das Verfahren noch nicht befriedigen konnte, weil die geeignete Eisenchloridmenge empirisch festgestellt werden muß und immer noch ein Wasserstoffüberschuß zu vermeiden ist, wurden weitere Versuche angestellt. Bekanntlich haben K. W. Rosenmund und F. Zetzsche³⁾ vor längerer Zeit aus Säurechloriden durch katalytische Hydrierung die Aldehyde gewonnen; sie arbeiteten dabei in siedenden Lösungsmitteln und mit strömendem Wasserstoff, um den bei der Reaktion entstandenen Chlorwasserstoff laufend fortzuführen. Es scheint bisher nicht danach gefragt worden zu sein, welche Rolle bei dem günstigen Verlauf dieser Methode der Temperaturfaktor spielt.

Als nun Dibenzoyläthylen in siedendem Eisessig hydriert wurde, entstand auch ohne Eisenchlorid glatt und ausschließlich Dibenzoyläthan, selbst wenn über die benötigte Wasserstoffmenge hinaus deren Vielfaches zugeführt wurde. Ein ähnliches, wenn auch nicht ganz so günstiges Ergebnis zeigte ein Versuch mit dem von K. W. Rosenmund und F. Zetzsche vorgeschlagenen Aldehyd-Spezifikator Chinolin-S (man vergleiche dazu auch die folgende Abhandlung); in siedendem Toluol entstand auch bei großem Wasserstoffüberschuß in einer Ausbeute von 90% d. Th. Dibenzoyläthan, daneben jedoch ein höhermolekulares Produkt vom Schmp. 203°, vermutlich 1.2.3.4-Tetrabenzoyl-butan. Wurde in siedendem Toluol ohne Zusatz hydriert, so bildete das Produkt vom Schmp. 203° die Hauptmenge, Dibenzoyläthan entstand nur in einer Ausbeute von 12% d. Theorie.

Zu einem sehr überraschenden Ergebnis führte schließlich der Versuch, Dibenzoyläthylen in kaltem Toluol zu hydrieren; die Reaktion blieb stehen, nachdem 1 Mol. H₂ aufgenommen war, das Reaktionsprodukt war reines Dibenzoyläthan in theoretischer Ausbeute.

Diese Erfahrungen wurden nun am Benzalacetophenon nachgeprüft. Benzalacetophenon neigt nicht dazu, bei der katalytischen Hydrierung Dimere zu bilden, wohl aber nimmt es nach C. Weygand und A. Werner^{*)} 8 statt der maximal möglichen 9 Mol. H₂ auf. Bricht man nach Aufnahme von 1 Mol. H₂ ab, so erhält man nach R. Adams⁴⁾ in ausgezeichneter Ausbeute und Reinheit Benzylacetophenon. Die Wasserstoffaufnahme läßt sich durch Eisenchloridzusatz, durch Hydrieren in siedendem Eisessig und in kaltem Benzol oder Toluol genau wie beim Dibenzoyläthylen bei 1 Mol. H₂ zum Stillstand bringen. Dadurch wird die Absättigung der Äthylenbindung in diesen und vermutlich noch vielen anderen β -ungesättigten Ketonen zu einer sehr einfachen und sicheren Operation; man hat die Wahl, entweder nach H. Weidlich u. M. Meier-Delius⁵⁾ in alkalisiertem Äthanol, oder

²⁾ B. **54**, 425, 638, 2038, 2888 [1921]; **55**, 609 [1922]; **56**, 1481 [1923]; *Helv. chim. Acta* **9**, 177 [1926].

⁴⁾ *Org. Syntheses*, Coll. Vol. **1932**, 95.

⁵⁾ B. **74**, 1195 [1941].

aber in kaltem Benzol bzw. Toluol und schließlich in siedendem Eisessig zu arbeiten. In jedem Falle erübrigt sich die Messung der Wasserstoffaufnahme, da die Reaktion von selbst im gewünschten Stadium völlig zum Stillstand kommt.

Was die Deutung dieser Beobachtungen anlangt, so wäre es denkbar, daß Zusätze, wechselnde Temperatur und chemische Natur des Lösungsmittels vorzugsweise in der Weise wirken, daß sie dem Hydrierkontakt, der ja in topochemischer Reaktion aus PtO_2 gebildet wird, eine spezifische morphologische Beschaffenheit verleihen. Dann sollte etwa ein unter Benzol oder Toluol aus PtO_2 gewonnener Kontakt auch nach Verdrängung des Lösungsmittels z. B. durch Eisessig seine Eigentümlichkeit bewahrt haben und Benzalacetophenon nur bis zur Benzylacetophenonstufe hydrieren. Das ist nicht der Fall, die Reduktion geht vielmehr glatt bis zur Diphenylpropanstufe weiter. Wurde umgekehrt der Kontakt unter Eisessig gewonnen und der Eisessig mit Toluol verdrängt, so nahm bei der anschließenden Hydrierung Benzalacetophenon auch in diesem System 3 Mol. H_2 auf: Es entstand wieder Diphenylpropan. Das ist jedoch höchstwahrscheinlich nicht so zu deuten, als wäre dem Platinkatalysator unter Eisessig eine spezifische Struktur aufgeprägt worden, vielmehr sind es annehmbar nicht zu verdrängende Spuren von Eisessig, welche die hemmende Wirkung des Pt/Benzol-Systems aufheben bzw. sie nicht zur Entwicklung kommen lassen. Setzt man nämlich dem System PtO_2 -Benzol-Benzalacetophenon von Anfang an eine geringe Menge Eisessig zu, so tritt keine Hemmung auf und man erhält bei der Hydrierung ebenso wie in reinem Eisessig Diphenylpropan.

Bei dieser Gelegenheit wurde, wenn Eisessig und Toluol gleichzeitig zugegen waren, gelegentlich eine über die theoretisch hinausgehende Wasserstoffaufnahme festgestellt. Es zeigte sich, daß nicht nur, wie schon R. Willstätter⁶⁾ beobachtete, Benzol und Toluol in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur Wasserstoff aufnehmen, sondern, daß schon ein Tropfen Eisessig auf 20 ccm der Benzolkohlenwasserstoffe genügt, um die Hydrierung einzuleiten. Wenn hiernach eine morphologische Spezifizierung des Platinkontaktes nicht als erwiesen gelten kann und der Einfluß der Lösungsmittelmoleküle erheblicher erscheint, so sind doch auch deutliche morphologische Unterschiede zu bemerken: In Eisessig setzt sich nach Aussetzen des Schüttelns der Katalysator am Boden ab, in Toluol bleibt er leicht an den Gefäßwandungen haften. Es ist zu vermuten, daß dies an der Unlöslichkeit des bei der Überführung von PtO_2 in Pt gebildeten Wassers in Toluol liegt, indem der Kontakt derart von Wasser benetzt wäre. Dieser Umstand allein kann aber für die hemmende Wirkung des Systems Pt/Benzol nicht verantwortlich gemacht werden, denn auf Zusatz von Alkohol wird zwar die Wasserbenetzung sichtlich aufgehoben, indem der Kontakt sich danach gut absetzt, nicht aber die hemmende Wirkung, indem auch in Alkohol-Toluol-Gemischen das Benzalacetophenon nur 1 Mol. H_2 aufnimmt, während in reinem Äthanol die Hydrierung weitergeht.

Ist danach das Augenmerk vor allem auf die chemische Natur der Lösungsmittel zu lenken, so fragt es sich, ob unsere Feststellungen mit den von H. Weidlich und M. Meier-Delius entwickelten Vorstellungen verträglich sind.

⁶⁾ R. Willstätter u. D. Hatt, B. 45, 1471 [1912].

Die genannten Autoren meinen, daß die Dimerisierung an das Vorliegen alkalischer Reaktion deshalb gebunden sein sollte, weil sie das zeitweilige Auftreten eines radikalartigen Zwischenprodukts voraussetze. Da nach ihren Beobachtungen ferner im alkalischen Medium die Hydrierung merklich langsamer verläuft als im sauren, soll das Radikal unter diesen Umständen Zeit haben, sich zu assoziieren, ehe es durch ein zweites H-Atom in ein Carbinol $R_2 \cdot CH : CH(OH) \cdot R$ oder in ein Enol $R_2 \cdot CH : CH : C(R) \cdot OH$ übergeführt werden kann. Offenbar trifft diese Voraussetzung auf den Fall der dimerisierenden Hydrierung des Dibenzoyläthylens nicht zu, da dieses nicht nur in neutraler, sondern auch in Eisessiglösung dimerisiert wird. Nach W. Schneidewind⁷⁾ tritt ferner bei der Reduktion mit Eisessig-Zinkstaub, wofür man wieder einen atomaren Chemismus vermuten sollte, auch das Benzalacetophenon zu einem Dimeren zusammen, ein anderes dimeres Reduktionsprodukt bildet sich nach C. Harries und F. Hübner⁸⁾ mit Natriumamalgam in Alkohol. Man kann also kaum von bevorzugter Dimerisation in alkalischer Lösung reden.

Es ist nicht unsere Absicht, die theoretischen Überlegungen von H. Weidlich und M. Meier-Delius im einzelnen zu diskutieren. Der praktische Erfolg einer Abstimmung der katalytischen Reduktion von ungesättigten Ketonen zu gesättigten läßt sich erfreulicherweise nicht nur auf einem Wege erreichen, eine theoretische Deutung aller zu beobachtenden Einflüsse scheint jedoch mit so einfachen Annahmen wie denen der sauren und alkalischen Reaktion auf keinen Fall möglich zu sein.

Beschreibung der Versuche.

1) Apparaturen. Zur Hydrierung bei gewöhnlicher Temperatur wurde die übliche Schüttelente benutzt. In der Siedehitze wurde ein schmales, nach unten spitz zulaufendes Gefäß mit Rückflußkühler verwendet, der durchgeleitete Wasserstoff besorgte derart das Aufwirbeln des Katalysators und das Rühren des Reaktionsgemischs. Wasserstoff wurde mit solcher Blasenfrequenz eingeleitet, daß nach Testversuchen je Stde. etwa 1000 ccm durchströmten.

2) Katalysator. Platinoxid nach W. Bruce⁹⁾ wurde unter möglichst gleichartigen Bedingungen bei 520° hergestellt. Für unmittelbare Vergleichsversuche werden stets Portionen aus dem gleichen Ansatz verwendet.

3) a) Aus kristallisiertem $FeCl_3 + 6H_2O$ wurde eine 0.5 mol. wäbr. Lösung bereitet. — b) 6 Tle. Chinolin wurden mit 1 Tl. Schwefel 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Je 10 mg der schwarzbraunen Flüssigkeit wurden in 1 ccm Toluol gelöst. Das Präparat wurde frisch verwendet, beim Altern läßt die Wirksamkeit nach.

4) Lösungsmittel: Eisessig, Alkohol und Essigester wurden ausfraktioniert; Benzol und Toluol über Natrium getrocknet und destilliert.

5) Aufarbeitung. a) Eisessig und Alkohol wurden nach dem Abfiltrieren des Katalysators mit Wasser verdünnt, wobei Eisenchlorid in Lösung bleibt. Die ausgefällten Reaktionsprodukte wurden aus Essigester umkristallisiert. Das Produkt vom Schmp. 159° trat stets allein auf. b) Essigester, Benzol und Toluol wurden durch Filtrieren vom Katalysator befreit. War bei gewöhnlicher Temperatur hydriert worden, so wurden die Lösungsmittel verdampft und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert.

⁷⁾ B. 21, 1325 [1888].

⁸⁾ A. 296, 325 [1897].

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 58, 687 [1936].

Bei Hitzehydrierungen schied sich, nachdem der Katalysator abfiltriert war, das Produkt vom Schmp. 203° beim Erkalten aus, es wurde abfiltriert und aus Essigester umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde wie oben behandelt. c) Diphenylpropan aus Benzalacetophenon wurde durch Destillation gereinigt. Der Siedepunkt lag bei 293°, wie von F. Strauß und H. Grindel¹⁰⁾ angegeben. Das Produkt vom Schmp. 200° fiel aus Toluol und Alkohol spontan aus.

6) Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen.

a) Sbst. vom Schmp. 159°.

$C_{32}H_{28}O_4$. Ber. C 80.6, H 5.9, Mol.-Gew. 476.

Gef. „ 81.4, „ 5.7, „ 481 (ebullioskop. in Bzl.).

b) Sbst. vom Schmp. 203°.

$C_{32}H_{26}O_4$. Ber. C 81.0, H 5.5. Gef. C 80.9, 81.1, H 5.7, 5.5.

A) Hydrierung von *trans*-1.2-Dibenzoyl-äthylen.

1) Gewöhnliche Temperatur, Katalysator und Zusätze mit der Hälfte des Lösungsmittels für sich hydriert.

Sbst. g	Lösungsm. ccm	Katal. g	FeCl ₃ ccm	Mol. H ₂ aufgen.	Art der Beendig.	Reaktionsprodukt
3	100 Äthanol	0.2	0	8	Stillst.	Öl
1	100 Äthanol	0.15	30	11	Stillst.	Öl
2	50 Eisessig	0.1	0	1	Abbruch	Schmp. 159°
3	50 Essigester	0.1	0	1	Abbruch	Schmp. 159°
1	100 Eisessig	0.15	6	1	Abbruch	Dibenzoyläthan
1	100 Eisessig	0.15	30	1	Abbruch	Dibenzoyläthan
1	100 Eisessig	0.15	50	0.93	Stillst.	Dibenzoyläthan
2	50 Toluol	0.1	0	1	Stillst.	Dibenzoyläthan

2) In siedenden Lösungsmitteln; Katalysator und Zusätze mit der Substanz zusammen hydriert. Lösungsmittel stets 20 ccm; je Stde. etwa 1000 ccm Wasserstoff.

Sbst. g	Lösungsm.	Katal. g	Zusatz	Dauer in Stdn.	Temp.	Reaktionsprodukt
2	Eisessig	0.1	0	2	118°	Dibenzoyläthan
2	Eisessig	0.1	0	5	118°	Dibenzoyläthan
2	Toluol	0.1	0.1 ccm Chin.-S.	4	111°	Dibenzoyläthan + 10% Schmp. 203°
2	Toluol	3 × 0.1	0	20	111°	Schmp. 203° + 15% Dibenzoyläthan

B) Hydrierung von Benzalacetophenon.

1) Gewöhnliche Temperatur, stets 20 ccm Lösungsmittel, 0.1 g Katalysator. Katalysator mit der halben Lösungsmittelmenge zusammen hydriert.

Sbst. g	Lösungsmittel	Mol. H ₂	Art d. Beendig.	Reaktionsprodukt
2	Essigester	3	Abbruch	1.3-Diphenylpropan
2	Essigester	1	Abbruch	Dihydrochalkon
2	Benzol	1.05	Stillstand	Dihydrochalkon
2	Benzol pro anal.	1.08	Stillstand	Dihydrochalkon

¹⁰⁾ A. 489, 276 [1924].

2) In siedenden Lösungsmitteln, stets 20 ccm Lösungsmittel, 0,1 g Katalysator. Katalysator und Substanz zusammen hydriert.

Sbst. g	Lösungsmittel	Dauer in Stdn.	Temperatur	Reaktionsprodukt
2	Eisessig	4	118°	Dihydrochalkon
2	Toluol	4	111°	Dihydrochalkon + 10 % Schmp. 266°

C) Hydrierung von Toluol bei gewöhnlicher Temp. mit Eisessig als Promotor.

20 ccm Toluol, 0,1 g Katalysator, 1 Tropfen Eisessig, bei 1500 ccm H₂-Aufnahme abgebrochen.

74. Conrad Weygand und Werner Meusel: Über die Abstimmung der katalytischen Hydrierung, III. Mitteil.*): Thioharnstoff als Spezifikator bei der Bildung von Benzaldehyd aus Benzoylchlorid.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 23. März 1943.)

In einer Reihe von Mitteilungen haben vor längerer Zeit K. W. Rosenmund und F. Zetzsche¹⁾ mit anderen Mitarbeitern die Überführung von Carbonsäurechloriden in Aldehyde behandelt. Sie erhielten bei der katalytischen Hydrierung mit Platinmetallen in Benzolkohlenwasserstoffen nach Zusatz von gewissen Substanzen, vor allem mit geschwefeltem Chinolin, Chinolin-S genannt, aus Säurechloriden die Aldehyde u. U. in theoretischer Ausbeute. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Überschuß von Wasserstoff das Hydriersystem durchströmt und daß der gebildete Chlorwasserstoff auf diese Weise ständig entfernt wird. Obwohl nach Mitteilung von befreundeter Seite nach diesem Verfahren vorübergehend sogar praktisch gearbeitet worden ist, hat es sich nicht durchgesetzt und ist verschiedentlich als nicht reproduzierbar bezeichnet worden, so von H. Schiewinsky²⁾ und von N. Fröschl und A. Maier³⁾. Neuerdings hat R. Escourrou⁴⁾ die Säurechloridhydrierung wieder aufgegriffen; auch er lehnt das Verfahren von Rosenmund und Zetzsche in seiner älteren Form ab, er arbeitet mit einem Platin-Bimstein-Kontakt in der Gasphase bei 300° und 170—180 mm und erhält z. B. aus Laurinsäurechlorid 50 % d. Th. an Laurinaldehyd.

Wir konnten zunächst die Angaben von Rosenmund und Zetzsche am Benzoylchlorid durchaus bestätigen. Unser Interesse war dahin gerichtet, an Stelle des undefinierten Spezifikators Chinolin-S eine Substanz ausfindig zu machen, die den gleichen Dienst leistet, aber einheitlich und übersichtlich gebaut ist. Den von Rosenmund und Zetzsche¹⁾ angegebenen Spezifikatoren ist es gemeinsam, daß sie meistens Schwefel und Stickstoff enthalten. Wir prüften zahlreiche einfache Schwefel- und Stickstoffverbindungen wie Schwefelwasserstoff, Schwefelblume, N₄S₄, Ammoniak, Anilin, Ammoniumsulfid ohne jeden Erfolg. Dagegen wurden auf Zusatz von 7 mg Ammoniumrhodanid zu 6 g Benzoylchlorid in 30 ccm siedendem

*) II. Mitteilung voranstehend.

¹⁾ K. W. Rosenmund, B. **51**, 578, 585, 594 [1918]; K. W. Rosenmund u. F. Zetzsche, B. **54**, 425, 638 [1921]; K. W. Rosenmund, F. Zetzsche u. Mitarbb., B. **54**, 2038, 2888 [1921]; **55**, 609 [1922]; **56**, 1481 [1923]; Helv. chim. Acta **9**, 177 [1926].

²⁾ Ztschr. angew. Chem. **35**, 483 [1922].

³⁾ Monatsh. Chem. **59**, 256 [1932].

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [5] **6**, 1173 [1939].