

hinzugefügt und bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme in der Schüttelente hydriert. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die äther. Lösung mit Sodalösung und mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Durch Krystallisation des farblosen, kryst. Rückstandes aus Alkohol wurden 0.35 g vom Schmp. 127° und aus der Mutterlauge weitere 0.05 g (Schmp. 111--115°) erhalten, Gesamtausb. an Rohprodukt: 85% d. Theorie. — Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol lange, farblose Nadeln vom Schmp. 134°, die mit durch Reduktion von Pyren erhaltenem Hexahdropyren vom Schmp. 133°²⁾ ³⁾ ⁴⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.

$C_{16}H_{16}$ (208). Ber. C 92.30, H 7.70. Gef. C 92.02, H 7.87.

Pyren: 1 g Hexahdropyren (III) wurde mit 0.1 g Palladiumkohle¹⁸⁾ (11% Pd) vermischt und in einem Kölbchen mit Steigrohr und angeschlossener Gasbürette in einem Metallbad allmählich auf 300° erhitzt, wobei sich etwa 370 ccm Wasserstoff abspalteten. Nach dem Erkalten wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht; die vereinigten Auszüge wurden mit einer gesättigten alkohol. Lösung von 1.1 g Pikrinsäure versetzt, wobei 1.9 g rote Nadeln von Pyrenpikrat, Schmp. 222°¹⁹⁾, ausfielen. Durch Zersetzung mit Ammoniak wurden aus der Pikrinsäureverbindung 0.85 g Pyren vom Schmp. 150° erhalten, d. s. 87.5% d. Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Pyren schließlich in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmp. 153 bis 154° erhalten, die mit farblosem Pyren aus Steinkohlenteer²⁰⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten. Ein Versuch zur Dehydrierung des Hexahdropyrens mit Chloranil²¹⁾ hatte keinen Erfolg.

55. Gunther Lock und Kurt Stach: Über die katalytische Zersetzung der Hydrazone, II. Mitteil.:*) Hydrazone der Acetophenonreihe.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]
(Eingegangen am 23. Februar 1944.)

In der vorliegenden Arbeit werden die Versuche auf die Herstellung der Azine und Hydrazone von Acetophenonen und deren katalytische Zersetzung mittels Kaliumhydroxyds ausgedehnt. Acetophenonazin wird durch andauerndes Erhitzen von Acetophenon¹⁾ oder dessen Hydrazon²⁾ mit Hydrazinhydrat erhalten, ein Zusatz von Säuren beschleunigt diese Umsetzung³⁾. Einfacher können Azine der Acetophenonreihe ähnlich denen

¹⁸⁾ O. Diels u. W. Gädke, B. **58**, 1231 [1925].

¹⁹⁾ Hintz, B. **10**, 2143 [1877].

²⁰⁾ Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich.

²¹⁾ E. Clar u. F. John, B. **63**, 2975 [1930]; R. F. Arnold u. Mitarbb., Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 1407 [1939]; **62**, 983 [1940]; E. Clar, B. **75**, 1273 [1942]; E. Clar, Chemie **56**, 204 [1943]; Schirm, Chemie **56**, 151 [1943].

*) I. Mitteil.: B. **76**, 1252 [1943].

¹⁾ Th. Curtius u. K. Thun, Journ. prakt. Chem. [2] **44**, 167 [1891].

²⁾ Th. Curtius u. L. Pflug, Journ. prakt. Chem. [2] **44**, 542 [1891].

³⁾ W. Bruining, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 655 [1922]; K. A. Taipale, B. **63**, 243 [1930].

der Benzaldehyde mittels Hydrazinsalzen in wäbr.-alkohol. Lösung⁴⁾ schon bei Raumtemperatur erhalten werden, zweckmäßig wird das Äquivalent Soda zugesetzt und kurz gekocht.

Über die Herstellung von Hydrazone der Acetophenonreihe liegen nur vereinzelte, qualitative Angaben vor. Acetophenonhydrazon ist bisher nur durch 3-tägiges Kochen von Acetophenon mit Hydrazinhydrat bei Gegenwart von Bariumoxyd bzw. durch 30-stdg. Erhitzen von Acetophenonazin mit Hydrazinhydrat erhalten worden⁵⁾. Nach unseren Versuchen erfolgt die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acetophenon hingegen sehr leicht, selbst nach nur 1-stdg. Kochen des Gemisches am Rückflußkühler werden über 90% d. Th. an Acetophenonhydrazon erhalten, Acetophenonazin wird nur in ganz geringen Mengen gebildet. Ein Zusatz von Bariumoxyd ist unnötig.

Die Ursache, warum Th. Curtius und L. Pflug 3 Tage langes Erhitzen vorschreiben, scheint darin zu liegen, daß sie das Gemisch auf dem Wasserbad erhitzen, wobei die in 2 Schichten vorliegenden Komponenten nur geringe Möglichkeit haben, sich miteinander umzusetzen.

Auf ähnliche Weise ist das Hydrazon von 4-Methyl-acetophenon hergestellt worden. R. Sorge⁶⁾ beschreibt ein 4-Methyl-acetophenonhydrazon vom Schmp. 131—132°, das gelbe Krystalle bildet, während unser Produkt eine farblose Flüssigkeit ist, die beim Ausfrieren erstarrt und nach Krystallisation aus Petroläther den Schmp. 34° zeigt. Sorges Verbindung schmilzt nach mehrmaliger Krystallisation bei 138°, ihre analytischen Daten stimmen mit denen eines Methyl-acetophenonazins überein. Die Konstitution unseres 4-Methyl-acetophenonhydrazons ist außer durch die Analyse noch durch die Umsetzung mit Kaliumhydroxyd zu Stickstoff und 4-Methyl-äthylbenzol bewiesen worden, Sorges Verbindung bleibt als Azin beim Erwärmen mit Kaliumhydroxyd auf 100° unverändert.

Auf gleiche Weise wie die Hydrazone des Acetophenons und des 4-Methyl-acetophenons sind auch die noch nicht beschriebenen Hydrazone von 4-Chlor-, 2-Oxy- und 4-Oxy-acetophenon hergestellt worden. Die Hydrazone von Acetophenon und 4-Methyl-acetophenon zersetzen sich bei Raumtemperatur allmählich, beim Aufbewahren im Kühlschrank bei —8° sind sie lange unverändert haltbar. Die höherschmelzenden Hydrazone des 4-Chlor-, 2-Oxy- und 4-Oxy-acetophenons sind bei Raumtemperatur wesentlich beständiger.

Die katalytische Zersetzung der genannten Hydrazone mit Kaliumhydroxyd ist entweder durch einfaches Erhitzen des Gemisches im Kölbchen oder durch abschnittsweises Erhitzen in einem waagrecht liegenden, einseitig geschlossenen Rohr vorgenommen worden. Die erhaltenen Ausbeuten an Äthylbenzol bzw. dessen Derivaten sind in einer Tafel im Versuchsteil wiedergegeben, sie betragen 70—90% d. Theorie. Diese Umsetzungen der vielfach sehr leicht zugänglichen Acetophenonabkömmlinge können daher zur präparativen Herstellung von Äthylbenzolderivaten dienen.

⁴⁾ N. Schapiro, B. **66**, 1103 [1933], hat auf diese Weise einige besonders reaktionsfähige Diketone und Ketonalkohole umgesetzt, vergl. W. A. Schulze u. H. L. Lochte, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1030 [1926].

⁵⁾ Siehe Fußn. 2; H. Staudinger u. A. Gaule, B. **49**, 1907 [1916].

⁶⁾ B. **35**, 1070 [1902].

Beschreibung der Versuche.

Herstellung der Ketazine.

Acetophenon wurde in Alkohol gelöst und unter Rühren zu einer heißen, wäßr. Lösung von Hydrazinhydrochlorid oder Hydrazinsulfat zugegeben. Nach 2-stdg. Rühren wurde das gebildete Azin abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert: Acetophenonazin vom Schmp. 121° (82% d. Theorie). Die analoge Umsetzung mit 4-Methyl-acetophenon ergab nur etwa 50% d. Th. an 4-Methyl-acetophenonazin vom Schmp. 138° (aus Alkohol). Die Ketazine der substituierten Acetophenone wurden daher durch längeres Kochen, gegebenenfalls unter Zusatz der äquiv. Menge Natriumcarbonat durchgeführt.

4-Methyl-acetophenonazin: Goldgelbe Stäbchen vom Schmp. 138° (korr., aus Alkohol oder Essigsäure), die beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 100° unverändert blieben. Ausb.: 94% d. Theorie.

$C_{16}H_{20}N_2$ (264). Ber. C 81.81, H 7.57, N 10.67. Gef. C 80.97, H 7.55, N 11.39.

4-Chlor-acetophenonazin: Farblose Plättchen vom Schmp. 151° (korr., aus Alkohol). Ausb. 93% d. Theorie.

$C_{16}H_{14}N_2Cl_2$ (305). Ber. N 9.21. Gef. N 8.88.

2-Oxy-acetophenonazin: Aus Alkohol verfilzte, gelblich glänzende Nadelchen vom Schmp. 197° (korr.). Ausb. 92% d. Theorie.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268). Ber. N 10.46. Gef. N 10.45.

4-Oxy-acetophenonazin: Schwefelgelbe Krystalle vom Schmp. 221° (korr., aus Alkohol).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268). Ber. N 10.46. Gef. N 10.45.

Herstellung der Ketonhydrazone.

Acetophenonhydrazon: 10 g Acetophenon wurden mit 20 g Hydrazinhydrat 1 Stde. am Rückflußkühler so lebhaft gekocht, daß ständige Durchmischung der beiden Phasen erfolgte. Dann wurde mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit gepulvertem Kaliumhydroxyd getrocknet und im Vak. destilliert. Ausb. 10.4 g Acetophenonhydrazon vom Sdp.₁₃ 148° (korr.), d. s. 93% d. Theorie. Als Rückstand verblieben geringe Mengen Acetophenonazin (Schmp. 121°, aus Alkohol). Weitere Versuche, bei denen 20 bzw. 40 Stdn. gekocht wurde, ergaben 83 bzw. 70% d. Th. an Hydrazon und steigende Mengen Azin (4 bzw. 15% d. Theorie).

Das durch Destillation erhaltene Acetophenonhydrazon erstarrt in der Kälte zu einer farblosen Krystallmasse, die sich bei 24—25° verflüssigt. Aus einem Gemisch von Ligroin und wenig Benzol können durch Tiefkühlung große farblose Krystalle vom Schmp. 26° erhalten werden⁷⁾. Bei Berührung mit Acetophenonkrystallen tritt Verflüssigung ein.

4-Methyl-acetophenonhydrazon: Farblose Krystalle vom Schmp. 34° (aus Ligroin-Benzol). Sdp.₁₆ 166—168°. Ausb. 88% d. Theorie.

$C_9H_{12}N_2$ (148). Ber. N 18.9. Gef. N 18.4.

4-Chlor-acetophenonhydrazon: Aus Cyclohexan gelbliche verfilzte Nadelchen vom Schmp. 55°. Sdp.₁₃ 178—180°. Ausb. 63% d. Theorie.

$C_8H_8N_2Cl$ (168.5). Ber. N 16.67. Gef. N 16.82.

2-Oxy-acetophenonhydrazon: 3 g 2-Oxy-acetophenonazin wurden mit 2 g Hydrazinhydrat 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Das

⁷⁾ Staudinger u. Gaule finden den Schmp. 22°.

beim Erkalten erstarrende Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol und aus Cyclohexan umkrystallisiert, wobei 2.6 g 2-Oxy-acetophenonhydrazon in farblosen Nadeln vom Schmp. 84° erhalten wurden, d. s. 77% d. Theorie. Auf gleiche Weise wurde das Hydrazon auch aus dem Keton selbst erhalten.

$C_8H_{10}ON_2$ (150). Ber. N 18.66. Gef. N 18.83.

4-Oxy-acetophenon-hydrazon: Farblose Plättchen vom Schmp. 155° (aus Alkohol). Ausb. 73% d. Theorie.

$C_8H_{10}ON_2$ (150). Ber. N 18.66. Gef. N 18.37.

Zersetzung der Ketonhydrazone.

Die Acetophenonhydrazone wurden mit Kaliumhydroxyd auf gleiche Weise zersetzt wie in der I. Mitteil bei den Benzaldehydhydrazonen beschrieben wurde. Die angewendeten Mengen waren jeweils 5 g Hydrazon und 2 g Kaliumhydroxyd, bei den Oxyderivaten wurden 3.5 g Kaliumhydroxyd angewendet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tafel zusammengestellt:

Hydrazon von ..	Acetophenon	4-Methyl-acetophenon	4-Chlor-acetophenon	2-Oxy-acetophenon	4-Oxy-acetophenon
Ausb. an KW.-Stoff bzw. Derivat in % d. Th.	Äthylbenzol 91	4-Methyl-äthylbenzol 80	4-Chlor-äthylbenzol 90	2-Oxy-äthylbenzol 71	4-Oxy-äthylbenzol 91
Sdp. des KW.-Stoffderivats als Reinheitskriterium	132—134° (746 mm)	157—160° (750 mm)	178—180° (748 mm)	192—195° (749 mm)	217°*) (750 mm)

56. Georg-Maria Schwab und Dimitrios Photiadis: Zur Vergiftung der Hydrierung.

[Aus d. Institut für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos“, Abteilung für anorg., physikal. u. katalyt. Chemie, Piräus (Griechenland).]

(Eingegangen am 11. Februar 1944.)

Nachdem für alle Regelfälle die Lokalisierung der Katalysatorwirkung an bestimmten aktiven Zentren sichergestellt ist, konzentriert sich das Interesse auf die Frage, ob diese Zentren untereinander qualitativ und daher auch energetisch gleichwertig sind. Die Frage ist deshalb von Wichtigkeit, weil eine Bestimmung der energetischen Verteilung der Zentren im Sinne ihrer Gleichsetzung mit kristallographischen Strukturelementen nach Schwab und Pietsch eine Verknüpfung mit der Theorie des Krystallwachstums von Kossel, Stranski und Volmer erlauben und damit den Weg zu einer rationalen Theorie der heterogenen Aktivierungswärmen eröffnen würde.

Die experimentellen Befunde sind aber keineswegs eindeutig: Die direkte Sondierung der Katalysator-Oberfläche durch Messung differentieller Adsorptionswärmern ebenso wie alle älteren Erfahrungen über progressive Vergiftung sprechen zugunsten einer kontinuierlichen Energieverteilung der Zentren; der Verlauf der Abreaktion unimolekularer Schichten hingegen

*) Das Destillat erstarrte und wurde durch Krystallisation aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp. 45° erhalten.