

263. Walter Theilacker und Heinz-Günter Drössler: Die katalytische Hydrierung von Acetophenon mit Platin und Palladium. Ein Beitrag zur Selektivität der Edelmetallkatalysatoren

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover]

(Eingegangen am 7. September 1954)

Die katalytische Hydrierung von Acetophenon bei Zimmertemperatur ohne Überdruck mit Platin und Palladium aus den Edelmetalloxyden wurde eingehend untersucht und dabei gefunden, daß diese Katalysatoren durch Alkali in ihrer Aktivität selektiv gehemmt werden können. Da solche Edelmetallkatalysatoren von der Darstellung her Alkali enthalten können, erklären sich dadurch die widerspruchsvollen Angaben in der Literatur. Bei dem verwendeten Platinkatalysator liegen die Verhältnisse insofern komplizierter, als damit auch eine Kernhydrierung des Acetophenons stattfindet, die durch Alkali nicht gehemmt wird. Diese Beobachtung führte zur Entwicklung eines besonders aktiven Platinkatalysators.

Bei der Untersuchung der Frage, ob es generell möglich ist, Ketone katalytisch mit Hilfe von Edelmetallkatalysatoren zu Kohlenwasserstoffen zu hydrieren, haben wir uns mit der katalytischen Hydrierung des Acetophenons beschäftigt. Die Literatur darüber ist sehr umfangreich und teilweise sehr widerspruchsvoll.

F. Straus und H. Grindel¹⁾ haben Ketone vom Acetophenontyp mit Palladiummohr als Katalysator in Aceton zu den entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen reduziert, dasselbe gelang W. H. Hartung und F. S. Crossley²⁾ beim Propiophenon mit Palladium-Aktivkohle in Alkohol. Abweichend hiervon erreichten K. Kindler, E. Schärfe und P. Henrich³⁾ mit Palladium, das durch Reduktion von Palladiumchlorid mit Formaldehyd und Kalilauge hergestellt war⁴⁾, nur die Stufe des sekundären Alkohols; erst nach der Behandlung des Katalysators mit Säuren ging die Reduktion quantitativ bis zum Äthylbenzol. G. Vavon⁵⁾ hydrierte Acetophenon mit Platin-Mohr, das aus Platinchlorwasserstoffsäure durch Reduktion mit Formaldehyd und Natronlauge hergestellt war⁶⁾, in neutralem Medium bis zum Alkohol, in Eisessig bis zum Äthylbenzol. Mit analog hergestelltem Platin-Mohr⁴⁾ gelang es S. van Woerden⁷⁾ Acetophenon in Eisessig zu Äthylcyclohexan und α -Cyclohexyl-äthanol zu hydrieren. J. H. Brown, H. W. Durand und C. S. Marvel⁸⁾ endlich erhielten bei der Hydrierung von Acetophenon mit Platin aus Platinoxid nach Adams⁹⁾ in Alkohol-Salzsäure Äthylcyclohexan.

Vergleicht man die in der Literatur angeführten Ergebnisse, so läßt sich für die Hydrierung von Acetophenon mit Palladium oder Platin folgendes feststellen:

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **439**, 276 [1924].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **56**, 158 [1934].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. **565**, 51 [1949].

⁴⁾ R. Willstätter u. E. Waldschmidt-Leitz, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 123 [1921].

⁵⁾ Ann. Chimie (9) **1**, 167 [1914].

⁶⁾ O. Loew, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 289 [1890].

⁷⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **45**, 139 [1926].

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **58**, 1594 [1936].

⁹⁾ R. Adams und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **46**, 1685 [1924].

1. In neutralem Lösungsmittel mit Palladium-Katalysatoren, dargestellt durch Reduktion von
 - a) Palladiumchlorid mit Wasserstoff (als Mohr oder auf Kohle niedergeschlagen), entsteht aromatischer Kohlenwasserstoff;
 - b) Palladiumchlorid mit Formaldehyd und Alkalilauge, entsteht sekundärer Alkohol.
2. In saurem Lösungsmittel mit Palladiumkatalysatoren, dargestellt nach den unter 1. angeführten Verfahren, entsteht in jedem Falle aromatischer Kohlenwasserstoff.
3. In neutralem Lösungsmittel mit Platin-Katalysatoren, hergestellt durch Reduktion von Platinchlorwasserstoffsäure mit Formaldehyd und Alkalilauge, entsteht sekundärer Alkohol.
4. In saurem Lösungsmittel mit Platin-Katalysatoren verschiedener Darstellungsart geht die Hydrierung in allen Fällen über die Stufe des aromatischen Kohlenwasserstoffs hinaus; es tritt Kernhydrierung ein.

Um vergleichbare und definierte Bedingungen zu erhalten, haben wir uns auf 2 Katalysatoren beschränkt, Platin aus Platinoxid¹⁰⁾ und Palladium aus Palladium(II)-oxid¹¹⁾ nach Adams, und mit diesen Acetophenon bei Zimmertemperatur ohne Anwendung von Überdruck hydriert. Als neutrales Lösungsmittel kam reines Dioxan, als saures reiner Eisessig zur Anwendung.

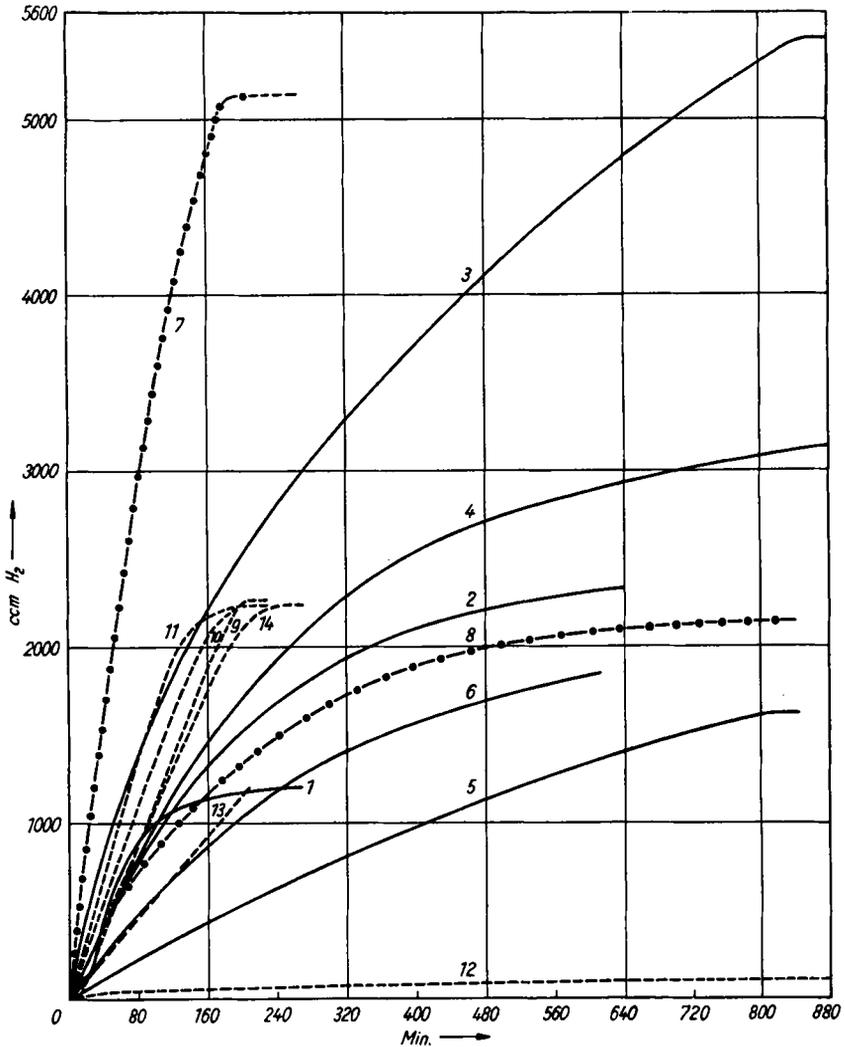
Den Verlauf der Hydrierung mit Platin gibt Abbild. 1, die Ergebnisse Tafel I wieder. Während Platin aus Platinoxid in Dioxan quantitativ α -Phenyl-äthanol ergibt (Versuch 1), wird die Selektivität des Katalysators durch Zusatz von Essigsäure grundlegend geändert. Schon der Zusatz einer geringen Menge Essigsäure (Versuch 2) gibt zur Entstehung von Äthylbenzol, Äthylcyclohexan und α -Cyclohexyl-äthanol Anlaß und in Eisessig als Lösungsmittel (Versuch 3) wird nur Äthylcyclohexan und α -Cyclohexyl-äthanol erhalten. Wäscht man die Säure aus dem Katalysator aus (Versuch 4), so tritt wieder Äthylbenzol auf, behandelt man ihn mit Natronlauge (Versuch 5), so treten die Kohlenwasserstoffe ganz zurück und es bildet sich nur α -Phenyl-äthanol. Ist aber der Katalysator einmal mit Säure in Berührung gewesen, so tritt, gleichgültig, ob der Katalysator nun mit Säure oder Alkali behandelt wird, stets ungefähr dieselbe Menge an α -Cyclohexyl-äthanol (im Mittel 12%) auf. Offenbar enthält das Platinoxid von seiner Darstellung her noch Alkali (vielleicht in Form von Plateaten), das den aus dem Oxid hergestellten Platinkatalysator in seiner Aktivität selektiv hemmt*). Ein derartiger Katalysator läßt sich durch Zusatz von Säure aktivieren, wobei außerdem noch die Hydrierungsgeschwindigkeit von der Säuremenge abhängig ist¹²⁾.

¹⁰⁾ W. F. Bruce, J. Amer. chem. Soc. 58, 687 [1936].

¹¹⁾ Analog dem Bruceschen Verfahren.

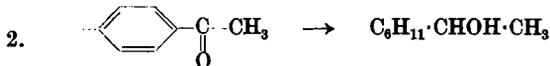
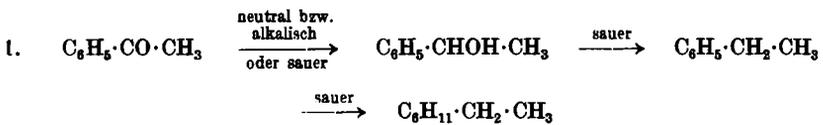
*) Anm. b. d. Korr.: Zu einem ähnlichen Schluß kamen C. W. Keenan, B. W. Giesemann u. H. A. Smith (J. Amer. chem. Soc. 76, 229 [1954]) bei der Hydrierung von Benzol mit demselben Katalysator.

¹²⁾ Dies geht aus den Versuchen 2, 3, 4 und 6 hervor, von denen 2, 4 und 6 nicht vollständig verlaufen sind, sondern vor Erreichung des Endwertes abgebrochen wurden.



Abbild. 1. Hydrierung von Acetophenon mit Platin aus Platinoxyd (—) bzw. Natriumplateat (•-•-•) und Palladium aus Palladiumoxyd (----)

Die durch die Säure freigelegten aktiven Zentren lassen sich aber nur teilweise, soweit sie für die Bildung von α -Phenyl-äthanol bzw. von Äthylbenzol



Tafel 1. Hydrierung von Acetophenon mit Pt aus PtO₂ nach Adams

Versuch	1	2	3	4	5	6
Katalysator	frisch	aus 1, mit Dioxan gewaschen	aus 2, mit Dioxan gewaschen	aus 3, mit Dioxan und Wasser gewaschen	aus 4, mit Dioxan, Wasser und n/10 NaOH gewaschen	aus 5, mit Dioxan, Wasser, Eisessig und Wasser gewaschen
Lösungsmittel	Dioxan	Dioxan + 0.3% Eisessig	Eisessig	Dioxan	Dioxan	Dioxan
α -Phenyl-äthanol	100	53.0	0	0	86.5	58.2
Äthylbenzol	0	29.6	0	67.7	0	29.3
Äthylcyclohexan	0	7.0	89.4	20.8	0	0
α -Cyclohexyl-äthanol	0	10.4	10.6	11.5	13.5	12.5

Gesamtausbeute an Hydrierungsprodukten 97-99% d. Theorie.

Zusammensetzung des Hydrationsproduktes in %

und Äthylcyclohexan verantwortlich sind, wieder mit Alkalilauge vergiften; die durch Säure ausgelöste Bildung von α -Cyclohexyl-äthanol ist irreversibel. Dies führt zwangsläufig zu der Annahme, daß die letztere Substanz auf einem anderen Wege entsteht und demnach bei der Hydrierung des Acetophenons unter diesen Bedingungen zwei Reaktionen sich abspielen (s. S. 1678).

Damit stimmt überein, daß α -Phenyl-äthanol bei der Hydrierung mit Platin aus Platin-oxid in Eisessig bei Zimmertemperatur ohne Druck quantitativ Äthylcyclohexan liefert¹³⁾, während α -Cyclohexyl-äthanol unter diesen Bedingungen unverändert bleibt. Bei der Bildung des kernhydrierten Alkohols muß danach der Kern entweder gleichzeitig mit der Ketogruppe (Addition in 1.4- oder 1.6-Stellung) oder vor dieser hydriert werden. Damit ist die eingangs gestellte Frage nach der Möglichkeit der Hydrierung von Ketonen zu Kohlenwasserstoffen schon beantwortet. Nur dann, wenn die Ketogruppe in Nachbarschaft zu einem aromatischen Ringsystem (oder evtl. einer

¹³⁾ Führt man die Hydrierung in Eisessig unter Druck aus, so bildet sich ein Gemisch von Kohlenwasserstoff und α -Cyclohexyl-äthanol; P. A. Levene und Mitarbb., J. biol. Chemistry 89, 471 [1930]; 115, 275 [1936].

Kohlenstoffdoppelbindung) steht, ist dies bei Zimmertemperatur und Normaldruck möglich. Nimmt man an, daß die direkte Kernhydrierung, die zum α -Cyclohexyl-äthanol führt, durch ein besonders aktives Platin hervorgerufen wird, das aus – dem Platinoxid noch beigemengtem – Natriumplateat erst in essigsäurem Medium entstehen kann¹⁴), dann müßte ein aus Natriumplateat hergestellter Platinkatalysator in dieser Richtung noch wirksamer sein. Ein nach J. W. Döbereiner¹⁵) aus einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure mit überschüssigem Natriumcarbonat durch Erhitzen und Eindampfen auf dem Wasserbad dargestelltes Natriumplateat von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PtO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ergibt beim Schütteln mit Wasserstoff in Eisessig in der Tat einen besonders wirksamen Katalysator (s. Abbild. 1). Acetophenon wird damit in Essigsäure unter analogen Bedingungen zu einem Gemisch von 46 % Äthylcyclohexan und 54 % α -Cyclohexyl-äthanol hydriert (Versuch 7). Auch dieser Katalysator läßt sich durch Alkali hemmen. Das in analoger Weise mit $n/_{10}$ NaOH behandelte Platin ergibt bei der Hydrierung von Acetophenon in Dioxan (Versuch 8) ein Gemisch von 70 % α -Phenyl-äthanol und 30 % α -Cyclohexyl-äthanol. Die weitere Hydrierung des als Zwischenprodukt entstehenden α -Phenyläthanol wird auch in diesem Falle vollständig unterbunden; zum Unterschied von dem Platinkatalysator aus Platinoxid wird jedoch auch die Hydrierung zum Cyclohexyläthanol – wenn auch nur teilweise – gehemmt. Der neue Katalysator ist, soweit das bis jetzt zu beurteilen ist, dem Platinkatalysator aus Platinoxid nach Adams in der Aktivität, besonders was die Kernhydrierung anbelangt, noch überlegen.

R. Adams und R. L. Shriner¹⁶) haben die Aktivität von Platinkatalysatoren aus ihrem Platinoxid und einer Reihe von Platinoxiden, die in der Literatur beschrieben sind, durch die Wirksamkeit bei der Hydrierung von Maleinsäure bzw. Benzaldehyd in Alkohol als Lösungsmittel verglichen. Da alle diese Oxyde von ihrer Darstellung her vermutlich mehr oder weniger Alkali enthalten, sind die daraus hergestellten Platinkatalysatoren gehemmt und können ihre volle Aktivität erst in essigsäurem Medium entfalten. Der so durchgeführte Vergleich ergibt somit kein Maß für die wahre Aktivität dieser Katalysatoren. Wie sehr die Aktivität bei der Hydrierung in Alkohol von dem Alkaligehalt des angewandten Platinoxids abhängt, ergibt sich aus den Resultaten von Adams und Shriner selbst. Das bei 500° hergestellte Oxyd besitzt den geringsten Alkaligehalt und ergibt andererseits den aktivsten Platinkatalysator in alkoholischem Medium.

Verwendet man Palladium aus Palladium(II)-oxyd als Katalysator, so erhält man ein ganz anderes Bild (s. Abbild. 1). Der frische Katalysator besitzt bereits in Dioxan eine große Aktivität (Versuch 9), die sich durch Zusatz von etwas Essigsäure (Versuch 10) bzw. in Essigsäure selbst (Versuch 11) verhältnismäßig wenig steigern läßt. Die Hydrierung führt in allen Fällen quantitativ zum Äthylbenzol. Danach enthält dieser Katalysator von seiner Darstellung her kein Alkali. Daß er aber ebenfalls gegen Alkali empfindlich

¹⁴) Aus Natriumplateaten entsteht durch Einwirkung von Essigsäure ein Platinoxid $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, s. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Platin, Teil C, Seite 50.

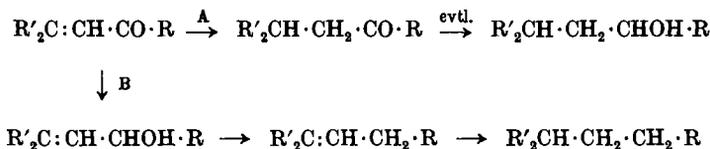
¹⁵) Liebigs Ann. Chem. 14, 20 [1835]; s. auch J. W. Döbereiner, Ann. Physik u. Chem. 28, 180 [1833].

¹⁶) J. Amer. chem. Soc. 45. 2171 [1923].

ist, zeigt der Versuch 12 mit Palladium aus Versuch 9, das mit n_{10} NaOH behandelt und dann mit Wasser gewaschen wurde. Der Katalysator ist in seiner Aktivität so stark gehemmt, daß in Dioxan praktisch kaum noch Hydrierung stattfindet¹⁷⁾. Läßt man das Palladium aus Versuch 9 nur ganz kurze Zeit (2 Min.) in Berührung mit n_{10} NaOH, so kann man damit Acetophenon in Dioxan noch hydrieren (Versuch 13). Unterbricht man die Hydrierung nach Aufnahme von ungefähr 1 Mol. Wasserstoff (1.07 Mol.), so erhält man ein Gemisch von 64.3 % α -Phenyl-äthanol, 21.4 % Äthylbenzol und 14.3 % unverändertem Acetophenon. Eine selektive Hemmung analog dem Platin ist demnach so nicht zu erreichen. Mit Essigsäure lassen sich diese durch Alkali hervorgerufenen Hemmungen wieder beseitigen (Versuch 14).

Analoge Hemmungen beobachteten K. Kindler, E. Schärfe und P. Henrich³⁾ bei der Hydrierung von Acetophenon mit Palladium bei Zimmertemperatur und erhöhtem Druck (2.5 atü), wenn bei der Hydrierung Natronlauge oder organische Basen zugesetzt oder der Katalysator vorher mit Natronlauge behandelt wurde. Das von diesen Autoren durch Reduktion von Palladiumchlorid mit Formaldehyd und Kalilauge hergestellte Palladium⁴⁾ wurde durch Behandeln mit Säure aktiviert. Da dieses Palladium von seiner Darstellung her zweifellos noch Alkali enthielt, beruht die Aktivierung durch Säuren im wesentlichen auf der Herausnahme des Alkalis. Palladium aus Palladium(II)-oxyd besitzt, obwohl es nie mit Säure in Berührung gekommen ist, dieselbe Aktivität wie der Kindlersche S-Katalysator.

Die Ergebnisse bei der Hydrierung des Acetophenons mit dem Palladiumkatalysator erlauben auch eine Deutung der katalytischen Hydrierung α,β -ungesättigter Ketone mit Palladium, die nicht eine wahlweise 1.2- oder 1.4-Addition und einen verschiedenen Mechanismus der Wasserstoffanlagerung, wie sie H. A. Weidlich¹⁸⁾ annimmt, erfordert.



Mit normalem, aktivem Katalysator tritt primär die Hydrierung sowohl der C=C- (A) wie der C=O-Doppelbindung (B) ein. B führt zu einem α,β -ungesättigten Alkohol, der rasch über den ungesättigten zu dem gesättigten Kohlenwasserstoff reduziert wird (die Doppelbindung hat denselben Einfluß wie der aromatische Ring im Acetophenon). A liefert das gesättigte Keton, das gegebenenfalls noch zu dem gesättigten Alkohol reduziert werden kann¹⁹⁾.

¹⁷⁾ Das besagt nicht, daß ein derartiger Katalysator gegenüber C=C-Doppelbindungen inaktiv ist. So läßt sich damit Benzalacetophenon glatt zu Benzylacetophenon hydrieren, entsprechend den Erfahrungen von H. A. Weidlich u. M. Meyer-Delius, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1195 [1941].

¹⁸⁾ H. A. Weidlich u. M. Meyer-Delius, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1195 [1941]; H. A. Weidlich, Chemie 58, 33 [1945].

¹⁹⁾ Ist R ein aromatischer Rest, so entsteht auch aus dem gesättigten Alkohol durch Reduktion der gesättigte Kohlenwasserstoff, so daß der letztere das einzige Hydrierungsprodukt wird, wenn Katalysator von normaler Aktivität zur Anwendung kommt.

Ist der Palladiumkatalysator durch Alkali partiell inaktiviert, so wird B stark gehemmt, so daß sich praktisch nur über A das gesättigte Keton bilden kann. Auch für die sterische Lenkung besteht kein Grund, von den bewährten Vorstellungen von Ott²⁰⁾ und Skita²¹⁾ abzugehen, nach denen im Sinne der Ostwaldschen Stufenregel im allgemeinen um so mehr von dem energiereichen, labilen Isomeren entsteht, je größer die Hydrierungsgeschwindigkeit ist. Da die Hydrierungsgeschwindigkeit in saurem Medium weit größer ist als in alkalischem, ist es verständlich, warum in ersterem bevorzugt das labile, in letzterem bevorzugt das stabile Isomere gebildet wird.

Das gelegentlich für die Aktivierung von Platin aus Platinoxyd benutzte Eisen(III)-chlorid^{22,23)} wird im wesentlichen als „Säure“ wirken, doch kann auch das bei der Hydrierung daraus entstehende Eisen(II)-chlorid eine spezifische Wirkung entfalten. Das letztere wäre denkbar bei der Hydrierung von Aldehyden²²⁾, die durch geringe Mengen von Eisen(II)-chlorid beschleunigt wird, was vielleicht auf der Zerstörung von Peroxyden beruht. Haben wir doch gefunden, daß peroxydhaltiges Dioxan auf Platinkatalysatoren vergiftend wirkt.

Um die Verhältnisse nicht zu sehr zu komplizieren, haben wir uns bewußt auf ein Beispiel, das Acetophenon, beschränkt. Wenn auch nicht anzunehmen ist, daß die Hydrierungsergebnisse bei diesem einfachen aromatisch-aliphatischen Keton sich ohne weiteres auf andere Verbindungen übertragen lassen, so zeigt das Beispiel doch, daß es durch Variation des Platinmetalls und des Lösungsmittels bzw. durch Vorbehandlung des Katalysators gelingt, die Hydrierung auf verschiedenen Stufen festzuhalten und so nach Wunsch verschiedene Reduktionsprodukte darzustellen.

Beschreibung der Versuche

Hydrierung des Acetophenons: $\frac{1}{20}$ Mol (6.0 g) durch Fraktionieren und Ausfrieren sorgfältig gereinigtes Acetophenon wird jeweils in 30 ccm reinem Dioxan, 30 ccm reinem Dioxan + 2 Tropfen Eisessig bzw. 30 ccm durch Destillation über Chromsäure gereinigtem Eisessig gelöst und die Lösung nach Zusatz von 0.2 g Platin- oder Palladiumoxyd bzw. des aus dieser Oxydmenge entstandenen Metalls bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck mit Wasserstoff geschüttelt.

Darstellung der Katalysatoren

Platinoxyd: Die Darstellung erfolgte aus Ammoniumhexachloroplatinat(IV) nach den Angaben von W. F. Bruce¹⁰⁾.

Palladiumoxyd: In Anlehnung an die Angaben von R. L. Shriner und R. Adams²⁴⁾ werden 2.4 g Ammoniumhexachloropalladat(IV) mit 30 g Natriumnitrat p. a. sorgfältig verrieben, in einem Porzellantiegel zusammengesmolzen und auf 350–370° erhitzt, bis keine Stickoxyde mehr entweichen (30 Min.) und Kaliumjodidstärkepapier von den Gasen nur noch wenig gebläut wird. Zum Schluß steigert man die Temperatur möglichst schnell auf 550–570° und hält sie 1 Min. lang inne. Die abgekühlte Schmelze wird mit 200 ccm Wasser extrahiert, das Palladiumoxyd auf dem Filter gesammelt, mit wenig Wasser nitratfrei gewaschen und über Calciumchlorid i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.77 g (93% d. Th.) schwarzes, kristallines Pulver.

²⁰⁾ E. Ott u. R. Schröter, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 624 [1927].

²¹⁾ A. Skita u. W. Faust, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2878 [1931].

²²⁾ W. H. Carothers u. R. Adams, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1071 [1923]; **46**, 1675 [1924].

²³⁾ C. Weygand u. Mitarbb., Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2469 [1938]; **76**, 498 [1943].

²⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **46**, 1685 [1924].

Das Palladiumoxyd ist möglichst frisch zu verwenden, da altes Oxyd unter Atmosphärendruck mitunter etwas erhöhte Temperatur (50–60°) zur Reduktion erfordert.

Natriumplateat: Man versetzt eine konz. Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure in einer Porzellanschale langsam mit festem Natriumcarbonat p.a. in ungefähr zehnfachem Überschuß und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Rückstand wird einige Stdn. im Trockenschrank auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten solange mit Wasser digeriert, bis im Filtrat keine Chlorionen mehr nachzuweisen sind. Der ocker-gelbe Rückstand wird dann abgesaugt und noch schwach feucht benutzt, da er beim Trocknen zusammenbackt.

An Stelle von 0.2 g Platinoxid ($\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) wurden 0.25 g (ber. 0.23 g) Natriumplateat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{PtO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) angewandt und diese bei der Hydrierung in Eisessig zunächst durch kurze Steigerung der Temperatur auf 35–40° zu Platin reduziert.

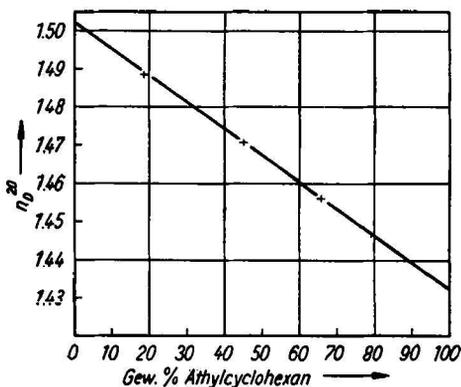
Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte

1. **Abtrennung vom Lösungsmittel:** Die Abtrennung des als Lösungsmittel verwendeten Dioxans läßt sich am besten mit Hilfe einer Drehbandkolonne durchführen. Es gelingt, das Lösungsmittel restlos abzudestillieren, wenn die Lösung vorher ausreichend mit Natriumsulfat getrocknet worden ist. Ist die Dioxanlösung eissigsauer, so wird zunächst mit Kaliumcarbonat neutralisiert und vor der Destillation wieder mit Natriumsulfat gut getrocknet.

Hat man als Lösungsmittel Eisessig benutzt, so wird mit möglichst konzentrierter Natronlauge unter Kühlung stark alkalisch gemacht und zur Verseifung von etwa gebildetem Ester 1 Stde. geschüttelt. Die Hydrierungsprodukte nimmt man dann in Äther auf, trocknet die äther. Lösung mit Natriumsulfat und dampft den Äther ab.

2. **Trennung der Hydrierungsprodukte voneinander:** Da die Siedepunkte der zu erwartenden Alkohole (α -Phenyl-äthanol, Sdp. 204°, und α -Cyclohexyl-äthylanol, Sdp. 189°) und Kohlenwasserstoffe (Äthylbenzol, Sdp. 136°, und Äthylcyclohexan, Sdp. 129–132°) zu nahe beieinander liegen, war eine quantitative Trennung durch Destillation bei den geringen Substanzmengen nicht zu erreichen. Es wurde deshalb folgendermaßen verfahren: Nach Beendigung der Hydrierung wird der Katalysator abfiltriert, mit Lösungsmittel nachgewaschen und die gesamte Lösung gewogen. Eine abgewogene Menge (~80%) dieser Lösung wird, in der oben beschriebenen Weise, vom Lösungsmittel befreit. Aus dem so erhaltenen Rückstand kann die Gesamtmenge der Hydrierungsprodukte ermittelt werden. Zu dem Rückstand gibt man nun Natrium, läßt 24 Stdn. stehen und destilliert i. Vak. unter Kühlung der Vorlage mit Kältemischung die Kohlenwasserstoffe sorgfältig ab. Das Destillat ergibt die Gesamtmenge an Kohlenwasserstoffen, die Zusammensetzung läßt sich in einfacher Weise durch Bestimmung des Brechungsindex ermitteln, da dieser, wie Abbild. 2 zeigt, direkt proportional der Zusammensetzung des Gemisches ist.

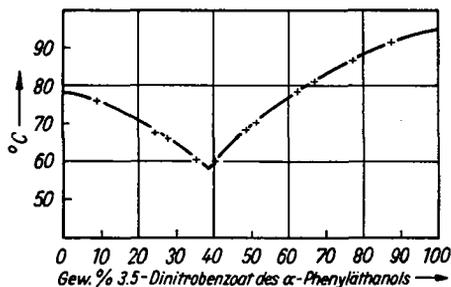
Die Differenz zwischen der Gesamtmenge der Hydrierungsprodukte und der Menge der Kohlenwasserstoffe ergibt den Anteil an Alkoholen. Die Zusammensetzung des Alkoholgemisches wird an Hand der 3,5-Dinitrobenzoate ermittelt. 0.5 ccm der über Natriumsulfat getrockneten Dioxanlösung²⁵⁾ der Hydrierungsprodukte wird nach der Methode von T. Reich-



Abbild. 2. Brechungsindices einer Mischung von Äthylbenzol-Äthylcyclohexan

²⁵⁾ In Eisessiglösung bilden sich bei der Hydrierung keine Alkohole.

stein²⁶) mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Pyridin umgesetzt. Die so dargestellten 3.5-Dinitrobenzoate sind, wie an Alkoholproben bekannter Zusammensetzung nachgewiesen wurde, schmelzpunktrein. Mit Hilfe eines Auftauschmelzdiagrammes nach H. Rheinboldt²⁷) (Abbild. 3) läßt sich aus dem Schmelzpunkt des 3.5-Dinitrobenzoatgemisches der Gehalt an α -Phenyl- und α -Cyclohexyl-äthanol ermitteln.



Abbild. 3. Schmelzdiagramm der 3.5-Dinitrobenzoate des α -Phenyl-äthanol und des α -Cyclohexyl-äthanol

Vor den angeführten Trennungen ist es notwendig, festzustellen, welche Stoffe im Hydrierungsprodukt vorhanden sind. Auf Alkohole wird mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Pyridin nach T. Reichstein²⁶), auf Äthylbenzol durch Überführung in 2.4-Diacetamino-äthylbenzol nach V. N. Ipatieff und L. Schmerling²⁸) und auf unumgesetztes Acetophenon mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin²⁹) geprüft.

α -Cyclohexyl-äthanol: Bei der Darstellung dieses Alkohols wird nach der Vorschrift von H. Gilman und W. E. Catlin³⁰) Cyclohexylmagnesiumchlorid mit Acetaldehyd umgesetzt. Man erhält so 72.5 g (57% d.Th.) α -Cyclohexyl-äthanol vom Sdp₁₁ 78°.

264. Heinrich Hellmann und Isolde Löschmann: Über N-Mannich-Basen, I. Mitteil.: Mannich-Basen von cyclischen Amidin und Aminen

[Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie und dem Physiologisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 7. September 1954)

Die Synthese mehrerer N-Dialkylaminomethyl-Derivate von Phthalimid, Succinimid, Isatin und Carbazol mit Hilfe der Mannich-Reaktion wird beschrieben.

Unter der Bezeichnung Mannich-Reaktion wird im allgemeinen die Aminomethylierung C-H-acider Verbindungen durch deren Kondensation mit Formaldehyd und Ammoniak oder primären und sekundären Aminen verstanden¹). Die Aminomethylierung durch Mannich-Reaktion ist jedoch nicht auf C-H-acide Verbindungen beschränkt. Einige Mannich-Basen von N-H-aciden Substanzen sind schon zu einer Zeit, als der Begriff der Mannich-Reaktion noch unbekannt war, dargestellt worden.

²⁶) Helv. chim. Acta 9, 807 [1926]. ²⁷) J. prakt. Chem. [2] 111, 246 [1925].

²⁸) J. Amer. chem. Soc. 59, 1056 [1937].

²⁹) R. L. Shriner u. R. C. Fuson, The Systematic of Organic Compounds, 3. Aufl., New York 1948, S. 171. ³⁰) Org. Syntheses, Coll. Vol. I (2. Aufl.), S. 188.

¹) F. F. Blicke, The Mannich-Reaction, Org. Reactions I, 303 [1942].