

Eine Dehydrierungsmethode für Alkohole

von Fritz Zetzse und Plinio Zala.

(1. II. 26.)

Der eine von uns hat seinerzeit¹⁾ über eine Methode zur oxydativen, katalytischen Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden bzw. Ketonen berichtet. Bei Übertragung dieser Methode auf grössere Mengen zeigten sich eine Reihe von Übelständen, die die Ausbeuten stark herabsetzten. Von den beiden Wegen, die zur Verbesserung der Methode zur Verfügung standen, nämlich eine wirksamere Kombination als Chinolin-Dinitrobenzol zu finden oder den gasförmigen Sauerstoff durch gebundenen zu ersetzen, erwies sich der zweite gangbar. In folgendem sei ein Teil unserer Versuche zusammengestellt.

Versuchsdauer: $\frac{1}{2}$ Std. nach Erreichung der Versuchstemperatur.

Versuchstemperatur: 190—200°.

Prozente: % Aldehyd der Theorie.

Angew. je 2,5 gr Benzylalkohol und 4 gr Kupferoxyd.

Katalysator	% Aldehyd ohne Zusatz	% Aldehyd nach Zusatz von molekul. Menge Chinolin	% Aldehyd nach Zusatz von molekul. Menge Dinitrobenzol	% Aldehyd nach Zusatz von molekul. Menge Chinolin und Dinitrob.
<i>Einstellung</i>	3,0%	1,5%	8,5%	9,5%
<i>a) Metalle</i>				
Natur-Cu	15,4%	26,5%	23,7%	53,4%
Piccard-Cu	nicht unters.	nicht unters.	nicht unters.	77,3%
Fe red.	8,7%	9,9%	43,4%	71,6%
Al	nicht unters.	nicht unters.	nicht unters.	nicht unters.
Mg	7,0%	" "	" "	" "
Ni	6,5%	" "	" "	" "
Ag auf Asbest ²⁾	2,2%	2,2%	4,4%	2,5%
Au auf Asbest ²⁾	4,4%	3,3%	6,6%	6,0%
<i>b) Metalloxyde</i>				
CuO	30,5%	39,9%	45,2%	93,5%
Cu ₂ O	24,2%	33,5%	28,0%	70,0%
Fe ₂ O ₃	4,4%	5,6%	41,5%	36,1%
Fe ₂ O ₃ auf Al ₂ O ₃	nicht unters.	nicht unters.	nicht unters.	41,4%
1. Fe-Vanadat	" "	" "	" "	65,0%
2. Fe-Vanadat	" "	" "	" "	70,0%
Ni ₂ O ₃	37,0%	31,9%	64,4%	60,5%
MnO ₂	33,0%	39,7%	82,5%	73,7%
MnO	21,0%	nicht unters.	nicht unters.	60,0%
Cr ₂ O ₃	7,7%	8,0%	41,8%	30,8%
Hg ₂ O	48,4%	20,0%	52,8%	37,4%
HgO	38,6%	16,1%	44,0%	35,0%
Vanadinsäure	nicht unters.	nicht unters.	17,6%	17,4%

¹⁾ Fritz Zetzse B. 54, 1092, 2033 (1921).

²⁾ + 4 cm³ Nitrobenzol.

Die Versuche wurden in einem Kragenkolben unter lebhaftem Rühren durchgeführt. Der Kragen dient zur Aufnahme des entbundenen Wassers und des mit diesem flüchtigen Aldehyds, da das Wasser sonst äusserst unangenehme Siedeerscheinungen veranlasst. Die Aufarbeitung ist im präparativen Teil beschrieben. Ausser Chinolin eignet sich noch Pyridin, doch liegen die Ausbeuten tiefer. Dimethylanilin, Diphenylamin, Anilin, die Toluidine sind nicht benutzbar. Auch andere Nitrokörper wie 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin, Trinitrotoluol, 4-Nitro-2-amino-diphenylamin und 2,4-Dinitro-diphenylamin ergaben ungünstige Resultate. Den Einfluss der Chinolinkonzentration zeigt folgende Zusammenstellung:

Angew. je 2,5 gr Benzylalkohol, 4,5 gr m-Dinitrobenzol, 4 gr Kupferoxyd									
zugesetzte gr Chinolin:	0,0	0,11	0,55	1,10	2,20	3,30	3,85	4,40	8,80
gef. % Benzaldehyd:	40,0	52,3	60,9	66,0	81,0	91,1	88,0	85,0	71,0

Nach einem raschen Steigen der Aldehydausbeute bei Zusatz kleiner Mengen Chinolin tritt bei äquimolekularem Verhältnis ein Optimum auf; bei höherer Chinolinkonzentration setzt ein langsames Sinken ein. Dasselbe Bild zeigt die Dinitrobenzolkonzentration:

Angew. je 2,5 gr Benzylalkohol, 3,3 gr Chinolin, 4 gr Kupferoxyd.									
zugesetzte gr m-Dinitrobenzol:	0,0	0,11	0,55	1,10	2,20	4,30	5,00	6,05	9,00
gef. % Benzaldehyd:	39,9	43,0	52,0	64,0	76,6	91,1	88,0	86,0	73,0

Die erhaltenen Resultate decken sich fast mit denen, die bei Anwendung von Kupferpulver und Sauerstoff erhalten waren (l. c.). Wir haben weiter festgestellt, dass technische Produkte nur unwesentliche Schwankungen gegenüber reinen Produkten geben. Die untere Temperaturgrenze schwankt je nach der Art des zu dehydrierenden Körpers, liegt jedoch selten unter 170°. Um das billigere Pyridin, das wegen seines niedrigen Siedepunktes beim Arbeiten im offenen Gefäss nicht brauchbar ist, anwenden zu können, haben wir einige Versuche im Einschlussrohr bei 190—200° durchgeführt. Wir haben aber, obwohl wir das Kupferoxyd auf Asbest verteilt, nie ganz die Chinolinwerte erreichen können. Vielleicht führt ein Rührautoklav zum Ziel. Nach dieser Methode liessen sich dehydrieren:

Benzylalkohol	bei 200—205°	zu 93,5%	Benzaldehyd,
o-Chlorbenzylalkohol	„ 205—210°	„ 86,4%	o-Chlorbenzaldehyd,
o-Nitrobenzylalkohol	„ 200—205°	„ 87,3%	o-Nitrobenzylaldehyd,
Zimtalkohol	„ 190—195°	„ 87,6%	Zimtaldehyd,
Furfuralkohol	„ 175—185°	„ 76,3%	Furfurol,
Geraniol	„ 160—170°	„ 33,1%	Geranial,
Isobutylalkohol	„ 160°	„ 27,6%	Isobutylaldehyd ¹⁾ ,
Benzhydrof	„ 220°	„ 75,0%	Benzophenon,
Benzoin	„ 210—220°	„ 50,0%	Benzil,
Borneol	„ 220—225°	„ 85,0%	Campher,
Cyclohexanol	„ 155—160°	„ 10,0%	Cyclohexanon,
Tetralin und Dekalin	„ 240—245°	„ 19 und 15%	Naphtalin ¹⁾ .

¹⁾ Im Einschlussrohr. Als Hauptprodukt scheint beim Isobutylalkohol Isobutylen zu entstehen.

Mandelsäure-methylester ergab bei 185—190° 16,5% Benzaldehyd und 10% Benzoesäure als saures benzoesaures Kupfer, daneben viel Harz. Erwähnt sei, dass Anthracen und Phenanthren kaum angegriffen werden, während Abietinsäure lebhaft dehydriert wird. Die Durchführung der Methode sei an einigen Beispielen beschrieben.

Benzylalkohol.

5 gr Benzylalkohol wurden in einem langhalsigen Kragenkolben mit 15 cm³ Nitrobenzol, 5,97 gr Chinolin, 4,8 gr Dinitrobenzol und gepulvertem Kupferoxyd (pro analysi) im Überschusse gemischt. Das Gemisch wurde auf 190—200° erhitzt und eine halbe Stunde auf dieser Temperatur gehalten, wobei eine äusserst lebhaft Wasserentwicklung auftritt. Nach dem Erkalten wurde der dunkelfarbige Kolbeninhalt vom Kupferoxyd abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Nachdem das Chinolin aus dem Filtrat durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure entfernt war, wurde die ätherische Lösung mit Bisulfitlauge geschüttelt und 12 Stunden stehen gelassen. Die Bisulfitverbindung des Benzaldehyds wurde nun ins Phenylhydrazon verwandelt, von dem 8,5 gr = 93,4% Benzaldehyd erhalten wurden.

Um die Empfindlichkeit der Methode zu prüfen, wurden 0,1 gr Benzylalkohol, 0,12 gr Chinolin, 0,15 gr Dinitrobenzol und 0,07 gr Kupferoxyd in einem kleinen Reagenzglase gemischt und im Ölbad während 20 Min. auf 205° erhitzt und wie eben beschrieben aufgearbeitet. Es wurden so 0,18 gr Phenylhydrazon = 99% der Theorie erhalten.

o-Chlorbenzylalkohol.

In einem 500 cm³ Kjeldahl-kolben wurden 50 gr o-Chlorbenzylalkohol, 44 gr Chinolin, 50,2 gr Dinitrobenzol und 40 gr Kupferoxyd gemischt und im Ölbad bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt. Die Temperatur im Kolben darf 205° nicht wesentlich übersteigen, andernfalls das Bad entfernt werden muss. Nach dem Abklingen der Hauptreaktion erhält man noch 1/2 Stunde auf der angegebenen Temperatur. Der Kolbeninhalt wurde nun fraktioniert und die Fraktion von 195 bis 215°, die aus fast reinem Chlorbenzaldehyd bestand, gesondert aufgefangen. Durch nochmalige Destillation wurden so 40 gr = 80% Chlorbenzaldehyd gewonnen, während aus den Vor- und Nachläufen durch Behandeln mit Bisulfit noch 13% Chlorbenzaldehyd erhalten wurden.

o-Chlorphenyl-4-nitro-benzyliden-hydrazin.

Diese durch Einwirkung von 4-Nitro-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf o-Chlorbenzaldehyd gewonnene Verbindung stellt nach zweimaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol rötlichgelbe Nadelbündel vom Zersetzungspunkte 237—238° dar, die sich leicht in Äther, schwerer in Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen.

0,1550 gr Subst. gaben 0,3214 gr CO₂ und 0,0520 gr H₂O
 0,1500 gr Subst. gaben 21,4 cm³ N₂ (16°, 710 mm, 50% KOH)

C₁₃H₁₀O₂N₃Cl Ber. C 56,73 H 3,64 N 15,27%
 Gef. „ 56,55 „ 3,79 „ 15,37%

Die Abscheidung des Zimtaldehyds, Geranials und Isobutylaldehyds erfolgte durch Behandlung mit einer 5-proz. Lösung des naphthionsauren Bariums.

Zimtaldehyd-naphtyl-1-imid-4-sulfonsaures Barium, goldgelbe, glänzende Blättchen, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, ohne Smp.

0,1132 gr Subst. gaben beim Veraschen 0,0328 gr BaSO₄

0,1101 gr Subst. gaben beim Veraschen 0,0319 gr BaSO₄

0,1954 gr Subst. gaben nach *Carius* 0,1092 gr BaSO₄

C₃₈H₂₈O₆N₂S₂Ba Ber. Ba 16,83 S 7,91%
 Gef. „ 17,01; 16,57 „ 7,68%

Isobutylaldehyd-naphtyl-1-imid-4-sulfonsaures Barium, farblose Blättchen, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, ohne Smp.

0,2550 gr Subst. gaben 0,0514 gr BaSO₄ durch Veraschen.

C₂₈H₂₈O₆N₂S₂Ba Ber. Ba 19,90 Gef. 20,28%

Der aus dem Borneol gebildete Campher wurde nach der beschriebenen Aufarbeitung durch fraktionierte Wasserdampfdestillation vom Dinitrobenzol getrennt und nach B. 22, 605 (1889) ins Oxim übergeführt, identifiziert und gewogen¹⁾.

Bern, Institut für organische Chemie.

Einige Umwandlungsprodukte des Dibenzoyl-d-weinsäure-anhydrids

von Fritz Zetzse und Max Hubacher.

(I. II. 26.)

In Verfolg einer synthetischen Arbeit haben wir das auch in grösseren Mengen leicht zugängliche Dibenzoyl-d-weinsäure-anhydrid näher untersucht. Durch Kochen mit Wasser geht es in das Dibenzoyl-weinsäure-hydrat über. Die wasserfreie Säure wurde aus dem Ammoniumsalz durch Fällen mit Mineralsäure erhalten. Die Einwirkung von Anilin auf das Dibenzoyl-weinsäure-anhydrid führte je nach der Temperatur zu verschiedenen Verbindungen. Bei Zimmertemperatur bildete sich unter gelinder Selbsterwärmung unter Aufspaltung des Anhydridringes das Anilinsalz des Dibenzoyl-weinsäure-mono-anilides. Dieses geht durch Mineralsäuren statt in die freie Anilidsäure unter neuem Ringschluss in das Dibenzoyl-weinsäure-phenylimid über. Letz-

¹⁾ Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf die Diss. von *Pl. Zala*: Eine Methode zur oxydativen, katalytischen Dehydrierung von Alkoholen, Bern 1922, hingewiesen.