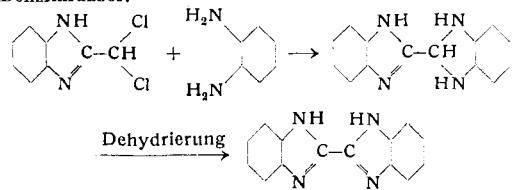


Wurde mit der doppelten Menge o-Phenyldiamin kondensiert, so entstanden Bis-benzimidazol (farblose Nadeln, Fp 295 °C) und Benzimidazol:



Daneben reagiert o-Phenyldiamin in geringer Menge mit den Cl-Atomen der Dichloressigsäure; es bildet sich Benzimidazol-2-carbonsäure, die nach Decarboxylierung in Benzimidazol übergeht.

Eingeg. am 16. Januar 1956 [Z 289]

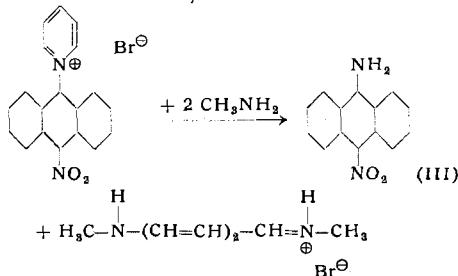
9-Amino-10-nitro-anthracen

Von Doz. Dr. S. HÜNIG und Dr. K. REQUARDT⁴⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

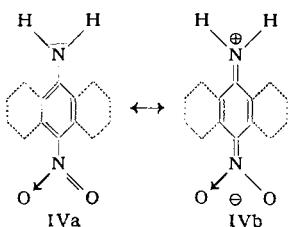
Während für die Synthese von p-Nitranilin (I) und 1-Amino-4-nitro-naphthalin (II) mehrere Methoden bekannt sind, ist das 9-Amino-10-nitro-anthracen (III) bisher noch nicht beschrieben worden.

Es lässt sich auch nicht auf den für I und II gangbaren Wegen erhalten. Dagegen entsteht es glatt aus dem aus 9-Nitro-anthracen, Brom und Pyridin in 38 proz. Ausbeute erhältlichen 9-Nitro-anthracen-10-pyridinium-bromid⁵⁾ durch Zincke-Spaltung⁶⁾ mit Methylamin beim Stehenlassen in Methanol (Ausbeute 89 % d. Th., Fp 193 °C, aus Isoamyl-alkohol Fp 200/1 °C; l.i. Benzol, Aceton; schw. l. in Alkoholen).



III bildet schwarzrote Kristalle, während II in orangen, I in gelben Nadeln kristallisiert. Außer der Farbtiefe steigen auch die Schmelzpunkte von I nach III an, während zugleich die Basizität enorm abfällt. So lässt sich III weder mit Perchlorsäure in Eisessig titrieren noch unter Bedingungen diazotieren, unter denen aus Pikramid glatt das Diazoniumsalz⁷⁾ entsteht.

In Übereinstimmung mit den fallenden Redoxpotentialen der zugehörigen Chinone gewinnt also die polar-chinoide Grenzstruktur IVb beim Ankondensieren von Benzolkernen an Gewicht.



Dementsprechend wird III sowohl von Säuren als auch von Basen zu Anthrachinon hydrolysiert.

Eingegangen am 30. Januar 1956 [Z 291]

Raschig-Ringe aus Aluminium als Reduktionsmittel

Von Dr. ANTON WOLF, Heidelberg

Wissenschaftliches Laboratorium der Dr. F. Raschig G.m.b.H., Ludwigshafen/Rh.

Die Reduktion mit Quecksilber-aktiviertem Aluminium ist ein einfaches und bequemes Verfahren, so z. B. zur Reduktion von Carbonyl-Verbindungen zu den entspr. Alkoholen, der Nitro- zu Amino-Gruppen oder der Oxime zu Aminen, von Azo- zu Hydrazo-

⁴⁾ Aus Dissertation K. Requardt, Marburg 1954.

⁵⁾ E. Barnett u. J. W. Cook, J. chem. Soc. [London] 1922, 2064.

⁶⁾ Th. Zincke, Liebigs Ann. Chem. 330, 361 [1904].

⁷⁾ Cl. de Milt u. G. V. Zandt, J. Amer. chem. Soc. 58, 2045 [1936].

Verbindungen, von Schiffsschen Basen zu Aminen oder Reduktionen von Thioamiden zu prim. Aminen.

Nicht jede Art und Form des Aluminiums ist für die Reduktion geeignet. Ein hoher Reinheitsgrad sowie auch die Form des Metalls sind wesentliche Faktoren für einen guten Reaktionsverlauf. Das Aluminium muß zumindest einen Reinheitsgrad von 99 % besitzen und als dünnes Blech vorliegen. Bereits Thiele und Merck haben die allgemein im Handel befindlichen Aluminiumspäne für nicht geeignet bezeichnet und empfehlen Aluminium-Blech⁸⁾.

Bei eigenen Versuchen haben sich Aluminium-Raschig-Ringe ausgezeichnet bewährt. Verwendet wurde Aluminium-Band von hoher Reinheit in Raschig-Ringen mit den Maßen 6×5×0,3 (in mm) bzw. 8×6×0,5 oder größer bei größeren Ansätzen⁹⁾.

Reduziert man äquimolare Mengen von Methylisobutylketon und Cyclohexylamin in alkoholischer Lösung mit je 35 g Aluminium-Schnitzeln und Aluminium-Raschig-Ringen (völlig gleichmäßig aktiviert) unter Zugabe von Wasser durch Erwärmen auf dem Wasserbad unter Rückfluß, so kann man schon nach wenigen Stunden erkennen, daß sich durch Zerfall der Al-Raschig-Ringe eine größere Menge Aluminiumhydroxyd gebildet hat als bei den Al-Schnitzeln. Während das Gewicht an nicht umgesetzten Al-Schnitzeln 27 g beträgt, verbleiben von den Al-Raschig-Ringen nur 18 g. Entsprechend unterschiedlich waren die Ausbeuten an reinem 2-Methyl-4-cyclohexylamino-pentan, nämlich 25 g bei Verwendung von Al-Schnitzeln gegenüber 93 g bei Verwendung von Al-Raschig-Ringen.

Während die Aluminium-Schnitzel schon bei der Aktivierung durch Quecksilberchlorid zusammengebaut auf dem Boden des Aktivierungsgefäßes liegen bleiben, ist dieser Nachteil durch die Über- und Nebeneinanderlagerung der Aluminium-Raschig-Ringe und die dadurch bedingte größere Oberfläche weitgehend ausgeschaltet. Die lebhafte Wasserstoff-Entwicklung ist einheitlich auf den ganzen Gefäßraum verteilt und mechanisches Rühren nicht notwendig. Unter starker Wärmeentwicklung zerfallen die Aluminium-Raschig-Ringe vollständig zu Aluminiumhydroxyd.

Eingegangen am 11. Januar 1956 [Z 288]

Aufbau von Palladium-Trägerkontakte und Wirkung

Von Dr. RUDOLF KÖPPEN

Privat laboratorium in Bad Salzuflen

Palladiumoxydhydrat-Bariumsulfat für katalytische Hydrierungen, wie kürzlich hier beschrieben¹⁰⁾, ist seit 1934 als „Palladium Oxyd auf Bariumsulfat“ im Handel¹¹⁾. Die Herstellungsweise ist im Prinzip die gleiche, — sie war bisher noch nie veröffentlicht worden. Zu der Entwicklung der Substanz hatte seinerzeit die Arbeitshypothese geführt, die Bildung von Bariumsulfat-Kristallen und Fällung des Palladium-oxyhydrates an gleicher Stelle und zu gleicher Zeit vorzunehmen, um so das Wachstum der BaSO₄-Kristalle zu stören und Oberflächen mit größerer Haftfestigkeit zu erhalten¹²⁾. Weil es sich nicht um eine einheitliche chemische Verbindung in einer der Arbeitsphasen handelt, ist eine bestimmte Palladium-Menge nicht festgelegt und kann den jeweiligen Verbraucherwünschen angepaßt werden. Mit den schwach Palladium-haltigen (1–10 % Pd pro BaSO₄)-Kontakten wird eine größere Wirkgeschwindigkeit pro Palladium-Einheit erzielt, wie Manegold anscheinlich zeigte¹³⁾.

Interessant ist der Vergleich von Palladium- und Palladium-oxyd-Kieselgel mit dem -Bariumsulfat. In stark heteropolaren Lösungen, besonders in Eisessig, ist die Hydriergeschwindigkeit einer C=C-Bindung größer bei Pd-Kieselgel als bei entsprechendem Pd-Bariumsulfat. In schwächer werdenden heteropolaren Lösungen, z. B. schon Äthylalkohol, ist es umgekehrt. Auch als Träger für Platin bewirkt Kieselgel eine große Abhängigkeit der Aktivität von der Polarität des Lösungsmittels¹⁴⁾.

Bei Palladium auf Kieselgel ist gleichfalls von Bedeutung, ob zur Hydrierung ein PdO- oder ausreduzierter Pd-Kontakt vorliegt. Außer von Metall-Korngröße und den polaren Eigenschaften von Träger und Lösungsmittel ist eine Pd-Oxyd(hydrat)-Zwischenschicht von Bedeutung. Tatsächlich wird die Aktivität des Katalysators in dem Stadium eine geringere, wenn beim Erhitzen des reinen Kontakts unter Ausschluß reduzierender Gase eine hellere Brauntönung nicht wiederkehrt.

Eingegangen am 5. Januar 1956 [Z 290]

⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 415, 265, Anm. 2 [1918].

⁹⁾ Hersteller: Dr. F. Raschig GmbH, Ludwigshafen/Rhein.

¹⁰⁾ R. Kuhn u. H. J. Haas, diese Ztschr. 67, 32 [1955].

¹¹⁾ Früher Membranfilterges. m.b.H., Göttingen, heute Dr. Rudolf Köppen, Bad Salzuflen.

¹²⁾ R. Köppen, unveröffentl.

¹³⁾ E. Manegold u. F. Peters, Kolloid-Z. 85, 310 [1938].

¹⁴⁾ R. Kuhn u. F. Möller, diese Ztschr. 47, 145 [1934].