

zweite damit farblos bleibt. Das spricht für die Vermutung, daß die niedriger schmelzende Substanz die Enolform, die höher schmelzende die Ketoform sei.

Lemberg, II. Chem. Institut der Universität.

239. Arthur Stähler: Synthese von Cyaniden im elektrischen Druckofen. 4. Mitteilung über Umsetzungen unter höheren Drucken.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin¹⁾.]

(Eingegangen am 28. August 1916.)

Vor drei Jahren ist in diesen Berichten ein elektrischer Druckofen beschrieben worden²⁾, welcher Umsetzungen bis zu Temperaturen von ca. 2500° und bis zu Drucken von ca. 500 Atm. gestattete. In dem neuen Ofen ließ sich leicht die Synthese von hochprozentigem Borstickstoff aus Boroxyd, Kohle und Stickstoff bewerkstelligen.

Es war nun von Interesse, auch die Synthese von Cyaniden auf analogem Wege zu versuchen, da zwischen beiden Vorgängen eine gewisse Ähnlichkeit besteht. Hier wie dort werden Oxyde mit Kohle und Stickstoff bei hoher Temperatur behandelt. Während aber beim Boroxyd das reduzierte Produkt nur Stickstoff anlagert, tritt bei der Cyanidbildung gleichzeitige Addition von Stickstoff und Kohlenstoff ein.

Das Problem, aus Alkali- und Erdalkali-Oxyden oder -Carbonaten, Kohle und Luftstickstoff direkt zu Cyaniden zu gelangen, ist bereits häufig Gegenstand von wissenschaftlichen und technischen Veröffentlichungen gewesen. So haben in der Mitte des vorigen Jahrhunderts Fownes³⁾, Bunsen (1845)⁴⁾, Delbrück⁵⁾ u. a. m. Versuche hierüber angestellt. In neuerer Zeit hat sich Hempel⁶⁾ auch mit der Frage beschäftigt, ob derartige Synthesen durch Erhöhung des Stickstoffdruckes erleichtert würden. Er verwandte zu seinen Versuchen einen kleinen elektrischen Druckofen, und konnte bei den als Beispiel gewählten Substanzen seine Vermutung bestätigen. So erhielt er bei 1 Atm. Stickstoff ca. 1 %, bei 60 Atm. dagegen 17 %

¹⁾ Die Versuche sind im Jahre 1913 ausgeführt worden.

²⁾ Stähler und Elbert, B. **46**, 2060 [1913].

³⁾ J. pr. [1] **26**, 412 [1842].

⁴⁾ Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters, Hdbch. II, **1**, 180.

⁵⁾ J. pr. [1] **41**, 161 [1847]; A. **64**, 294 [1847]. ⁶⁾ B. **23**, 3390 [1890].

Bariumcyanid, desgleichen bei 1 Atm. 3 %, bei 25 Atm. 4% Kaliumcyanid. Leider waren die absoluten Ausbeuten Hempels so gering, daß er anscheinend aus diesem Grunde von einer weiteren Verfolgung seiner Beobachtungen Abstand nahm.

Der genaue Vergleich der Hempelschen, für damalige Zeiten einen großen Fortschritt bedeutenden Arbeitsweise mit der von mir bei der Synthese des Borstickstoffs beobachteten ließ die berechnigte Annahme zu, daß es gelingen müßte, bei guter Temperatur- und Druckeinstellung zu wesentlich höheren Ausbeuten zu gelangen als Hempel. Dies trat denn auch erwartungsgemäß ein.

Zunächst wurde die Synthese der Alkalicyanide durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden die Carbonate, mit etwas mehr als der berechneten Menge Kohle gemischt, auf verschieden hohe Temperaturen bei wechselndem Stickstoffdruck erhitzt. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, daß sich bei 1 Atm. Druck nicht mehr als ganz geringe, oft nur spurenweise, Ausbeuten erzielen ließen, daß sich jedoch bei etwa 60 Atm. Überdruck bis zu 74 und mehr Prozent Alkalicyanid in dem kohlenhaltigen Endprodukt vorfanden, und daß das Alkalicarbonat darin zu mehr als 95 % in Cyanid übergegangen war.

Zum ersten Male wurde in dieser Versuchsreihe auch die bisher nirgends beschriebene Synthese von Lithiumcyanid ausgeführt, wobei 64-prozentige Produkte erhalten wurden, mit einer auf das vorhandene Lithium berechneten Ausbeute von 80 % Cyanid.

Bei den Erdalkalien gestaltet sich bekanntlich diese Synthese etwas komplizierter, da gleichzeitig mit der Cyanidbildung mehr oder weniger eine solche von Cyanamid eintritt, letztere unter gewöhnlichen Bedingungen sogar vorherrscht. Die von mir in Angriff genommene Synthese des Bariumcyanids brachte nun die interessante Beobachtung, daß bei höheren Drucken so gut wie kein Cyanamid gebildet wurde. Andererseits stieg der Cyanidgehalt des Endproduktes auf etwa 74 %, was einer auf das vorhandene Barium berechneten Ausbeute von über 80 % entsprach.

Versuche, die Cyanide des Magnesiums und Berylliums auf diesem Wege zu erhalten, waren erfolglos. Gemische der Oxyde dieser Elemente mit Kohle konnten unter 100 Atm. Stickstoff beim Magnesium auf mehr als 1800°, bei Beryllium auf mehr als 2000° erhitzt werden, ohne daß auch nur eine Spur Cyanid oder Nitrid gebildet worden wäre.

Schließlich wurde noch der Einfluß des hohen Drucks auf die Synthese des Aluminiumnitrids studiert, jedoch weder eine Erhöhung

der Ausbeuten über die unter gewöhnlichem Druck zu erhaltende Nitridmenge, noch die Bildung von Cyanid beobachtet.

Auch bei dieser Untersuchung standen Mittel aus der Jagor-Stiftung zu Berlin zur Verfügung, wofür an dieser Stelle verbindlichst gedankt wird. Vor allem ist es mir ferner eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. Marschall für seine äußerst umsichtige und geschickte Assistenz meinen herzlichsten Dank zu sagen.

240. J. Houben und Alexander Pfau: Katalytische Hydrierung von Oxy- und Amino-benzoesäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. August 1916.)

Die von Willstätter¹⁾ und seinen Schülern zu einer allgemein brauchbaren Hydrierungsmethode ausgebauten Beobachtungen Fokins²⁾ finden in den Arbeiten Paals und Skitas wertvolle Ergänzung, so daß wir auf die Sabatiersche Hydrierungsmethode nicht mehr wie früher angewiesen sind.

Leider führt aber auch das erstgenannte Verfahren nicht immer zum gewünschten Ziel. Handelt es sich z. B. um Hydrierung von Phenol oder von Anilin, so läßt sich im ersteren Fall eine partielle Abspaltung von Wasser, im letzteren eine solche von Ammoniak feststellen, so daß man neben Cyclohexanol Cyclohexan, neben Hexahydroanilin Bicyclohexylamin erhält³⁾.

Ähnliches, zum Teil sogar in verstärktem Grade, beobachteten wir bei dem Versuch, eine katalytische Hydrierung der Oxy- und Amino-benzoesäuren durchzuführen, deren Hexahydroderivate uns zu verschiedenen Synthesen in der Terpen- und auch der Tropin-Reihe dienen sollten, bzw. zum Teil bereits gedient haben.

Da bis jetzt die meisten nach dem Fokin-Willstätterschen Verfahren hydrierten Verbindungen in Eisessiglösung der Reduktion unterworfen wurden und bei der Wasserabspaltung die nicht unbedeutende wasserentziehende Wirkung des Eisessigs in Anschlag zu

¹⁾ R. Willstätter und W. Mayer, B. 41, 1475, 2199 [1908]. R. Willstätter und E. Waser, B. 43, 1176 [1910]; 44, 3423 [1911]. R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1471 [1912].

²⁾ S. Fokin, *Ж.* 38, 419, 855; 39, 607. C. 1906, II, 758; 1907, II, 1324. Z. Ang. 22, 1492 [1909]. Fr. 48, 337 [1909].

³⁾ R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1475 [1912].