

kaum löslich, geht die Jodplatin-Verbindung beim Anwärmen langsam mit gelber Farbe in Lösung. Silbernitrat fällt aus dieser Jodsilber aus. Mit Chlorbarium entsteht keine Trübung, die auf Hydrolyse der Sulfaminsäure hindeutete. Der durch Strukturverschiebung des Sulfaminsäure-Restes bedingte saure Charakter der Verbindung gibt sich durch die glatte Löslichkeit in Lauge zu erkennen. Aus der tiefgelben, alkalischen Lösung fällt beim Ansäuern die Jodverbindung wieder aus.

#### 413. N. Zelinsky: Über Dehydrogenisation durch Katalyse.

[Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1911.)

In vorliegender vorläufiger Mitteilung will ich die Aufmerksamkeit auf die sehr glatt verlaufende Dehydrogenisation der Hexamethylen-Kohlenwasserstoffe durch Katalyse lenken. Als vortrefflicher Katalysator erscheint in diesem Falle Palladium in Form von Palladiumschwarz, welches in passender Weise<sup>1)</sup> dargestellt, sehr aktiv ist. Weniger energisch wirkt Palladiumasbest. Die katalytische Dehydrogenisation von Hexamethylen und Methyl-hexamethylen vollzieht sich unter den von mir ermittelten Bedingungen in der Weise, daß zugleich alle sechs Atome Wasserstoff von dem Hexamethylenring abgespalten werden. Der durch den Katalysator passierte Kohlenwasserstoff enthält nicht die Zwischenprodukte der Dehydrogenisation: das Tetrahydro- und Dihydro-benzol. Die Dehydrogenisation der genannten Polymethylen-Kohlenwasserstoffe beginnt schon bei 170° und verläuft ziemlich energisch bei 200°. Wir haben hier eine katalytisch vor sich gehende Dehydrogenisation schon bei jener Temperatur, welche nach Sabatier und Senderens für Hydrogenisationsprozesse in Gegenwart von Nickel am günstigsten erscheint. Gleichzeitig mit dem Steigen der Temperatur wächst auch die Geschwindigkeit der Dehydrogenisation unter dem Einfluß des Palladiums und erreicht das Maximum gegen 300°. Aber auch bei dieser Temperatur verläuft dieser Prozeß glatt: als gasförmiges Spaltprodukt erscheint nur Wasserstoff, als flüssiges Benzol bzw. Toluol. Die Umwandlung der Hexamethylene in aromatische Kohlenwasserstoffe wird also durch tieferen Zerfall des Kohlenwasserstoffgerüsts unter

<sup>1)</sup> Durch Reduktion von Palladiumammoniumchlorür,  $\text{Pd}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4$ , mittels Ameisensäure in Gegenwart von Alkali.

Bildung von Methan nicht kompliziert, was bekanntlich bei der Dehydrogenisation in Gegenwart von Nickel stattfindet. Die oben genannten Verfasser haben gezeigt<sup>1)</sup>, daß oberhalb 240° Hexamethylen durch Nickel in Benzol und Methan gespalten wird und in Gegenwart von Wasserstoff gegen 270—300° keine Hydrogenisation des Benzols mehr stattfinden kann, da letzteres vollkommen in Methan zerfällt.

Um einen Begriff von dem intensiven Verlauf der Dehydrogenisation unter den von mir entdeckten Bedingungen zu geben, will ich ein Beispiel anführen: 22.3 g Hexamethylen wurden über Palladiumschwarz bei 300° geleitet. Die Röhre, mit welcher ich arbeitete, hatte 38 cm Länge bei 14 mm Innenweite und enthielt 16.6 g Palladiumschwarz. Vor Einführung des Kohlenwasserstoffes wurde die Dehydrogenisationsröhre einige Zeit im Wasserstoffstrom auf 200° resp. 300° erhitzt, dann die Wasserstoffzufuhr abgestellt und der Kohlenwasserstoff eingeleitet. Die Wirkung des Katalysators verrät sich bereits mit den ersten Tropfen des eingeführten Hexamethylens, welches bei der Berührung mit Palladium sofort in Wasserstoff und Benzol dissoziiert. Die Dissoziation geschieht desto vollkommener, je langsamer das Hexamethylen eingeführt wird. Schon bei einmaligem Passieren über Palladium — der Versuch nahm 4 Stunden 12 Minuten in Anspruch — lieferte die angegebene Menge Hexamethylen 15.97 l Gas, welches ausschließlich aus Wasserstoff bestand (83.48 % der Theorie).

Die Untersuchung des Gases bewies die vollkommene Abwesenheit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen; gegen Bromwasser und Permanganat erwies es sich ganz indifferent; es enthielt nur einen geringen Gehalt an mechanisch beigemengter Luft.

1.  $V = 92.6$  ccm. Nach Absorption des Sauerstoffs durch Phosphor blieben 89.6 ccm; danach wurde der Wasserstoff mittels Palladium nach Hempel absorbiert, und es blieben 12.5 ccm Gas, was fast vollkommen reinem Stickstoff entspricht, da an Sauerstoff 3 ccm erhalten worden waren.

2.  $V = 30.4$  ccm. Nach Absorption mittels Phosphor blieben 30.2 ccm, nach Behandlung mit Palladium 0.8 ccm, d. i. reiner Stickstoff.

Das flüssige Produkt der Analyse — 19.28 g — riecht stark nach Benzol und besitzt  $n_{20} = 1.4769$ , während der entsprechende Wert für Hexamethylen 1.4266 bei 19° ist. Nach dem zweiten und dritten Überleiten über Palladium, wobei noch 2.45 und 0.68 l Wasserstoff erhalten werden konnten, wurde das Benzol über Natrium destilliert: Sdp. 80—80.5° und  $n_{20} = 1.4958$ ; beim Abkühlen auf 0° erstarrte es vollkommen. In vorliegendem Versuche wurden im ganzen 19.10 l Wasserstoff und 16.63 g Benzol gesammelt. Trotz guter Abkühlung der Vorlage hat doch ein kleiner Verlust an Kohlenwasserstoff durch Verflüchtigung stattgefunden. Dagegen stimmte die Menge des aus-

<sup>1)</sup> A. ch. [8] 4, 336, 361 [1905].

geschiedenen Wasserstoffs mit der theoretischen (19.13) überein. Gerade so viel Wasserstoff mußten 22.3 g Hexamethylen bei vollkommener Umwandlung in Benzol ausscheiden.

Um zu zeigen, inwieweit die von mir studierte Dehydrogenisation von der Temperatur, der relativen Masse des Katalysators und der Dauer des Überleitens des Kohlenwasserstoffs über Palladium abhängt, will ich noch folgende Versuche anführen:

3 ccm Hexamethylen, während 10—12 Minuten durch ein Rohr mit nur 7 g Palladiumschwarz passierend, lieferten bei 200° 160 ccm Wasserstoff, d. h. 8% Hexamethylen haben sich in Benzol verwandelt. Dieselbe Menge Hexamethylen während derselben Zeit, jedoch bei 250°, lieferte 320 ccm Wasserstoff, d. h. 16% Hexamethylen gingen in Benzol über. Ebensoviele Hexamethylen und während derselben Zeit bei 300° gab 810 ccm Wasserstoff, d. h. 40.5% Hexamethylen wurden in Benzol verwandelt. In diesem Tempo verläuft die Dehydrogenisation bei verhältnismäßig raschem Überleiten des Kohlenwasserstoffs über Palladium.

Für mich blieb noch die Frage unentschieden, ob nicht auch hier, wenigstens teilweise, jene tiefere Zersetzung unter Abscheidung einer kohligen Masse stattfindet, welche Sabatier bei der Arbeit mit Nickel beobachtet hat. Obschon die Analyse mir die Abwesenheit von Methan und anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffen unter den Dehydrogenisationsprodukten bei Anwendung von Palladium gezeigt hatte, habe ich doch noch folgenden Versuch angestellt: Die Röhre mit dem Katalysator wurde auf 300° erhitzt und dann im Wasserstoffstrom auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, luftdicht verschlossen und gewogen. Nach einem Dehydrogenisationsversuch mit Hexamethylen wurde sie wiederum im Wasserstoffstrom auf gewöhnliche Temperatur gebracht, verschlossen und abermals gewogen. Es wurde keine Änderung des Gewichtes gefunden, folglich findet eine tiefere Zersetzung des Kohlenwasserstoffes unter Abscheidung einer kohligen Masse auf dem Katalysator nicht statt. Zu dieser Folgerung komme ich nur auf Grund meiner ersten Versuche in dieser Richtung.

Theoretisch sollte man natürlich erwarten, daß dasselbe Palladium als Katalysator bei tieferer Temperatur und in einer Wasserstoffatmosphäre die Katalyse auch in umgekehrter Richtung leiten, d. h. das Benzol hydrogenisieren wird. Tatsächlich ruft der frisch bereitete Katalysator, nur bis auf 100—110° erhitzt, eine leichte und rasche Hydrogenisation des Benzols hervor. So addierte Benzol ( $n_{20} = 1.4998$ ) bei dreimaligem Überleiten über Palladium im Wasserstoffstrom sehr schnell Wasserstoff, wie man aus dem jeweiligen Sinken der Refraktion sehen kann:  $n_{20} = 1.4490$ ,  $n_{20} = 1.4296$  und  $n_{22} = 1.4248$ . Die letzte von diesen Konstanten entspricht reinem Hexamethylen.