

Eine weitergehende Discussion der Einzelheiten der im Folgenden näher mitgetheilten Resultate in ihrer Beziehung zu den theoretischen Betrachtungen, von welchen ich dabei ausging, dürfte erst zweckmässig sein, wenn in dieser und ähnlicher Richtung genügend experimentelles Material gesammelt sein wird.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

479. E. Knoevenagel und W. Heckel: Ueber das Verhalten des Benzhydrols beim Erhitzen für sich und in Gegenwart von Palladiummoor.

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

Verhalten des Benzhydrols beim Erhitzen.

Wenn man Benzhydrol für sich erhitzt, so beginnt bei ungefähr 280° eine deutlich wahrnehmbare Wasserstoffentwicklung, die durch Erhöhung der Temperatur auf 297° noch erheblich vermehrt wird.

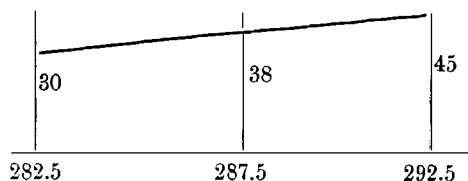
Die Erhitzung wurde so vorgenommen, dass in ein Luftbad mit doppelten Wandungen und Asbestumkleidung ein langes Reagensrohr und ein Thermometer gleich tief eingeführt und unter Anwendung eines Quecksilbertemperaturregulators auf constante Temperatur erhitzt wurden. Das Benzhydrol wurde im Reagensrohr erst erhitzt, nachdem die Luft aus dem Erhitzungsgefäss durch getrocknete Kohlensäure vollständig verdrängt war. Das Reagensrohr war zu dem Zwecke mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen, durch dessen eine Bohrung das Kohlensäureeinleitungsrohr fast bis auf den Boden des Reagensglases reichte und dessen andere Bohrung ein direct unter dem Kork endigendes Rohr aufnahm, welches mit einem Schiff'schen Kaliapparat in Verbindung stand, um die sich entwickelnden Gase durch Kohlensäure verdrängen, über Kalilauge auffangen und qualitativ und quantitativ untersuchen zu können. Durch die Anwendung des Luftbades war ein Ueberhitzen der Substanz ausgeschlossen. Die Temperatur im Innern des Reagensglases ist eher etwas niedriger gewesen als die am Thermometer neben dem Reagensrohr abgelesene, bei den einzelnen Versuchen weiter unten angegebene Temperatur.

Die folgende Tabelle enthält die in der ersten Versuchsreihe erhaltenen Resultate, bei welchen die Temperatur nur innerhalb 5° constant gehalten und nur zu Anfang und am Schluss der Erhitzungsdauer trockne Kohlensäure in langsamem Strome hindurchgeschickt wurde. Bei Versuch 4 stellte sich die Temperatur gleich auf 295° ein und blieb so während der ganzen Versuchsdauer. Auch wurde

bei diesem Versuche beständig trockne Kohlensäure in langsamem Strome durchgeleitet.

No.	Benzhydrol g	Temperatur	Wasserstoff ccm	Erhitzungs- dauer Std.
1	2	280—285	30	2
2	2	285—290	38	2
3	2	290—295	45	2
4	2	295	60	2

Die Abhängigkeit der Wasserstoffvolumina von der Temperatur wird diesen Vorversuchen zufolge innerhalb eines kleinen Reaktionsgebietes annähernd durch eine gerade Linie wiedergegeben.



Zur Analyse gelangten die 60 ccm Gas von Versuch 4. Sie bestanden aus:

CO ₂	. . .	0.6 ccm	1 pCt.
O	. . .	0 »	0 »
CO	. . .	0.8 »	1.3 »
H	. . .	57 »	95 »
Differenz		1.6 »	2.7 »

Die Menge Wasserstoff, die so unterhalb des Siedepunktes des Benzhydrols im Laufe von 2 Stunden abgespalten wurde, entspricht etwa 25 pCt. der Theorie (2 g Benzhydrol sollen beim Zerfall in Benzophenon und Wasserstoff 242 ccm Wasserstoff unter Normal-Druck und -Temperatur liefern). Das Auftreten von Wasserstoff beim Erhitzen von Benzhydrol scheint von früheren Forschern nicht beobachtet zu sein. Nach Linnemann¹⁾ wird Benzhydrol durch längeres Erhitzen auf den Siedepunkt unter Wasserverlust in Benzhydroläther übergeführt. Nef²⁾ nennt als Zersetzungsproducte beim Erhitzen des Benzhydrols auf 300° ausser Wasser, welches theilweise zu weiteren Reactionen Anlass geben soll, Benzophenon und Tetraphenyläthan in

¹⁾ Ann. d. Chem. 133, 6.

²⁾ Ann. d. Chem. 298, 236.

vorwiegender Menge und kleinere Mengen von Diphenylmethan. Nef erklärt die Bildung von Tetraphenyläthan aus Diphenyläthylen und nascirendem Wasserstoff, welch' letzteren er sich nach secundärer Reaction aus Diphenylmethylen und Wasser unter gleichzeitiger Bildung von Benzophenon entstanden denkt¹⁾. Aber auch er hat, wie es scheint, bei seinen Versuchen keinen freien Wasserstoff beobachtet.

Verhalten des Benzhydrols beim Erhitzen mit Palladiummohr.

Wir haben die von Linnemann und Nef ermittelten experimentellen Daten beim Erhitzen von Benzhydrol für sich auf 300° bisher nicht durch Untersuchung der Rückstände nachgearbeitet, sondern uns bei der angeführten Versuchsreihe nur auf den Nachweis des Wasserstoffs beschränkt. Wir haben vielmehr zunächst die Geschwindigkeit der sich zeigenden Wasserstoffabspaltungen so zu erhöhen gesucht, dass der Process zeitlich genauer verfolgt werden konnte und haben im Palladiummohr eine Substanz gefunden, durch die der Process der Wasserstoffabspaltung wesentlich beschleunigt wird, sodass er bereits bei viel niedrigeren Temperaturen, gegen 200°, messbare Geschwindigkeit erreicht.

Die in dieser Richtung zuerst angestellten Versuche, bei welchen die Menge des gebildeten Benzophenons in Form seines Phenylhydrazons bestimmt wurde, enthält die folgende Tabelle.

No.	Benzhydrol g	Pd g	Temperatur	H ccm	Phenylhydrazon g	Benzo-phenon g	Erhitzungs-dauer Std.
1	1.9	0.16	190--200°	10	1.7	1.2	1
2	2	0.2	200--210°	14	1.7	1.2	1
3	2	0.1	210--220°	25	1.8	1.25	1
4	2	0.28	230--240°	28	1.5	1	1
5	2	0.35	250--260°	64	2	1.35	1

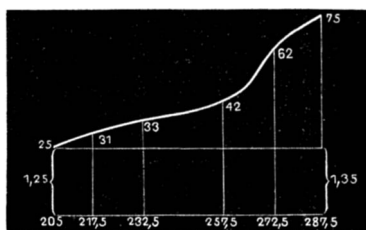
Um den Temperatureinfluss genauer erkennen zu können, haben wir eine weitere Versuchsreihe mit stets der gleichen Menge Benzhydrol und der gleichen Menge Palladiummohr durchgeführt. Das Luftbad wurde bei diesen Versuchen zuerst auf die angegebene Temperatur gebracht und dann das Benzhydrol darin erhitzt.

¹⁾ Vergl. die voranstehende Abhandlung.

Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

No.	Benz- hydrol	Pd	Tempe- ratur	H	Phenyl- hydrazon	Benzo- phenon	Er- hitzungs- dauer
	g	g		ccm	g	g	Stdn.
1	2	0.5	200—210 ⁰	25	1.8	1.25	2
2	2	0.5	215—220 ⁰	31	1.7	1.2	2
3	2	0.5	230—235 ⁰	33	nicht bestimmt		2
4	2	0.5	255—260 ⁰	42	1.9	1.3	2
5	2	0.5	270—275 ⁰	62	nicht bestimmt		2
6	2	0.5	285—290 ⁰	75	2	1.35	2

Die in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse lassen sich in Bezug auf die Wasserstoffmenge und das erhaltene Benzophenon graphisch in folgender Weise darstellen:



Nach den stets nahezu-gleichen Mengen Benzophenonhydrazon welche bei allen Versuchen erhalten wurden, kann man schliessen, dass die Menge des thatsächlich aus dem Benzhydrol abgespaltenen Wasserstoffs schon bei niederer Temperatur dieselbe war, wie bei den höheren Temperaturen, dass aber bei niederen Temperaturen nicht der ganze Wasserstoff als solcher frei wird, sondern vom Palladium in um so höherem Maasse zurückgehalten wird, je niedriger die Temperatur ist. Die Curve aus Temperatur und Wasserstoffvolumina stellt daher in gewisser Weise eine Curve der Entwicklung von Wasserstoff aus seiner Lösung in Palladium für die Temperaturen 210—290⁰ dar. Die Curve nimmt einen ganz ähnlichen Verlauf wie die von Hoitsema¹⁾ für Temperaturen von 120—180⁰ ermittelte Zersetzungcurve des Palladiumwasserstoffs.

Bemerkt sei noch, dass bei diesen Versuchen mit Palladiummohr trotz vielfacher Bemühung Tetraphenyläthylen, Tetraphenyläthan und

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 10.

Diphenylmethan, die Nef beim Erhitzen des Benzhydrols für sich auf höhere Temperatur (300°) beobachtet hatte, nicht nachgewiesen werden konnten¹⁾.

Nach den bisher angestellten Versuchen musste nun bei den höchsten Temperaturen mit geringen Mengen Palladiummohr die grösste Menge Wasserstoff entwickelt werden. Die Versuche haben diese Annahme, wie die folgende Tabelle zeigt, bestätigt.

No.	Benzhydrol g	Pd g	Temperatur	H ccm	Phenylhydrazon	Benzophenon g	Erhitzungsdauer Std.
1	2	0.1	295°	165	—	1.9	1
2	2	0.1	295°	182	2.6	1.8	1
3	2	0.1	295°	175	nicht bestimmt		1

Die Entwicklung des Wasserstoffs erfolgt bei der angegebenen Temperatur sehr rasch. Beim Versuch 1 entwich eine geringe Menge Gas, da wir auf eine so rasche Gasentwicklung nicht vorbereitet waren.

Die Analyse wurde von dem beim dritten Versuch erhaltenen Gase ausgeführt. 52.2 ccm Gas lieferten:

CO ₂	. . .	0.8 ccm	entsprechend	1.5 pCt.
O	. . .	0	»	0
CO	. . .	0.6	»	1.2 »
H	. . .	50	»	95.8 »
Differenz		0.8	»	1.5 »

Da beim Erhitzen des Benzhydrols mit Palladiummohr immer nur Benzophenon und Wasserstoff beobachtet wurden, lag die Vermuthung nahe, dass die Reaction monomolecular verlaufen würde.

Der Process der Wasserstoffentwicklung wurde daher bei constanten Temperaturen T zeitlich verfolgt, die Werthe x für Wasserstoffmengen (reducirt auf 0° und 760 mm), die sich nach den Zeiten t entwickelt hatten, in die Gleichung für die monomolekulare Reaction:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

eingesetzt und die Werthe von k auf ihre Constanz geprüft. Bei der Rechnung wurden die natürlichen Logarithmen benutzt.

¹⁾ Vergl. die auf S. 2823 folgenden, mit Kupferpulver an Stelle des Palladiummohres angestellten Versuche, bei denen diese Körper auch bei niedrigeren Temperaturen in grösseren Mengen auftreten.

Bei den Versuchsreihen I und II wurde bei constanter Temperatur der entwickelte Wasserstoff jedesmal während der letzten fünf Minuten der Zeiten t mittels Kohlensäure in den Schiff'schen Apparat übergetrieben und gemessen. Bei den Versuchen III und IV wurde das Benzhydrol von vorn herein mit Benzophenon verdünnt, damit der störende Einfluss einer erheblichen Aenderung in der Concentration vermieden wird. Im Uebrigen wurde wie bei I und II verfahren.

Bei den Versuchen V—VIII wurde ebenfalls in Verdünnung mit Benzophenon gearbeitet. Zugleich wurde während der ganzen Versuchsreihe fortdauernd trockne Kohlensäure in constantem Strome aus einem wirksamen Kipp'schen Apparate durch die geschmolzene Masse geleitet. Dadurch wurde die Lösung obendrein umgerührt und eine gleichmässigerer Vertheilung des Palladiummohres erzielt als bei den vorgegangenen Versuchen. Eine ganz gleichmässige Vertheilung und genaue Abmessung der Contactsubstanz, wie bei Anwendung colloïdaler Metalle in wässrigen Lösungen, konnte hier bisher nicht erreicht werden, sodass aus dem Grunde die Constanten der Reihen VI und VIII trotz sonstiger Uebereinstimmung dieser Versuchsreihen etwas von einander abweichen.

Die Werthe k wurden unter Ausschluss der ersten oder der beiden ersten Daten berechnet. Dadurch wurde einmal der Fehler beseitigt, der bei Beginn des Versuches durch Eintauchen des kalten Gefässes in das auf constante Temperatur geheizte Luftbad entstand, und zweitens der Fehler, der durch Aenderung der Wirksamkeit des Palladiummohres bei seiner Sättigung mit Wasserstoff unter den vorhandenen Bedingungen zu erwarten war.

A. Substanz nicht verdünnt.

I. 1.75 g Benzhydrol. — 0.015 g Pd; II. 1.434 g Benzhydrol. — 0.076 g Pd;
 $T = 273^{\circ}$; $a = 211$ ccm. $T = 283^{\circ}$; $a = 173$ ccm.

t Min.	H ccm	k
67	9.6	0.0070
134	12.9	47
201	15.9	39
268	18.7	35
335	21.2	32

t Min.	H ccm	k	k_1
22	15.2	0.0042	
46	34.6	49	
70	49.2	48	0.0046
94	55	41	33
118	59.2	35	28
142	62.7	32	24
166	65.9	29	22

k_1 unter Ausschluss der beiden ersten Werthe ($a = 138.4$ ccm).

B. Substanz verdünnt.

a) Ohne Rühren durch Kohlensäure.

III. 1.209 g Benzhydrol. — 0.11 g Pd; 13 g Benzophenon; a=146 ccm; T=285°.

t Min.	H ccm	k
35	12.5	0.0026
75	17.4	17
115	20.2	13
155	22	11

IV. 1.2 g Benzhydrol. — 0.285 g Pd; 11 g Benzophenon; a = 145 ccm; T = 288°.

t Min.	H ccm	k	k ₁
20	28	0.0110	
40	45.1	0.0093	
60	51.8	74	0.0035
80	55.1	60	27
100	57.1	50	21
120	58.6	43	18
140	59.6	38	16

k₁ unter Ausschluss der ersten beiden Werthe (a = 99.9 ccm).

b) Unter Rühren mit Kohlensäure durchgeführt.

V. 1.25 g Benzhydrol; 0.21 g Pd; 10 g Benzophenon; a = 151 ccm; T = 283°.

t Min.	H ccm	k	k ₁
20	16.2	0.0057	
40	41	79	0.0100
60	62.7	89	110
80	78	91	100
100	88.5	88	0.0096
120	94.3	82	87

k₁ unter Ausschluss des ersten Werthes (a = 134.8 ccm).

VII. 0.53 g Benzhydrol; 0.16 g Pd; 9 g Benzophenon; a = 64 ccm; T = 289°.

t Min.	H ccm	k	k ₁
20	5.6	0.0046	
40	9.6	41	0.0036
60	12.9	38	33
80	15.9	36	32
100	18.7	35	32
120	21.4	34	32
140	23.9	33	31

k₁ unter Ausschluss des ersten Werthes (a = 58.4 ccm).

VI. 1.066 g Benzhydrol; 0.16 g Pd; 9 g Benzophenon; a = 129 ccm; T = 289°.

t Min.	H ccm	k	k ₁
20	15.1	0.0062	
40	26.8	58	0.0054
60	37.2	57	54
80	47.1	57	55
100	56.6	58	57
120	64.6	58	57

k₁ unter Ausschluss des ersten Werthes (a = 113.9 ccm).

VIII. 1.066 g Benzhydrol; 0.16 g Pd; 9 g Benzophenon; a = 129 ccm; T = 289°.

t Min.	H ccm	k	k ₁
15	11.7	0.0063	
30	21.7	61	
45	29	57	0.0047
60	35.4	53	46
75	41.6	52	46
90	48.4	52	48

k₁ unter Ausschluss der beiden ersten Werthe (a = 107.3 ccm).