

dingungen als monomolekular verlaufend nachgewiesen werden konnte; unter dem Einfluss von Kupferpulver dagegen findet bei niedrigen Temperaturen (210—220°) die Zersetzung vorwiegend nach II statt; bei höheren Temperaturen (290°) dagegen geht die Zersetzung nach I und II gleichzeitig vor sich, und überdies treten durch reducirende Wirkung des dabei frei werdenden Wasserstoffs nach Nebenprocessen noch Reductionsproducte, wie Tetraphenyläthan und in geringerer Menge auch Diphenylmethan, auf.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

481. E. Knoevenagel und A. Tomaszewski: Ueber das Verhalten des Benzoïns bei höheren Temperaturen und in Gegenwart katalytisch wirkender Substanzen.

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

Gemeinschaftlich mit J. Arndts¹⁾ hat der Eine von uns zuerst beobachtet, dass Benzoïn beim Erhitzen für sich auf Temperaturen, welche in der Nähe seines Sdp. (344°) liegen, zum Theil unter Gasentwicklung zerlegt wird. Die Zersetzung ist sehr gering und wird durch die Gegenwart von Kupferpulver nur wenig erhöht; sie nimmt aber ganz beträchtlich zu bei Anwesenheit von Palladiummohr: Aus 2.4 g Benzoïn wurden mit 0.24 g Palladiummohr innerhalb 2 Stunden bei 320° 450 ccm Gas entwickelt, welches der Hauptmenge nach aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand. Später zeigte der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. Heckel²⁾, dass die Zersetzung in Gegenwart von Palladiummohr auch bei Temperaturen, die viel niedriger als der Siedepunkt des Benzoïns liegen, einsetzt: 2 g Benzoïn lieferten bei einstäudigem Erhitzen mit 0.15 g Palladiummohr auf 265—270° bereits 80 ccm eines Gemenges von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Diesen älteren Beobachtungen schlossen sich s. Z. schon einige wenige Versuche quantitativer Natur an, welche indessen in den hier beschriebenen, genauer studirten Spaltungen des Benzoïns aufgehen und daher an dieser Stelle nicht besonders wiedergegeben werden sollen.

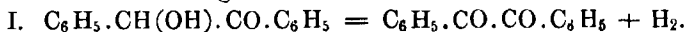
Auch die Art der festen und flüssigen Zersetzungsproducte, welche beim Erhitzen des Benzoïns auf höhere Temperatur in Gegenwart von Palladiummohr auftreten, wurde bereits von Arndts und Heckel festgestellt und später von Tomaszewski bestätigt. In grösseren

¹⁾ Beiträge zur Kenntniss des Benzoïns. Heidelberg, Dissertation 1901. Vergl. auch E. Knoevenagel und J. Arndts, diese Berichte 35, 1985 Anm. 1 [1902].

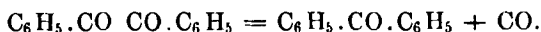
²⁾ Ueber das Verhalten des Benzhydrols und Benzoïns bei höheren Temperaturen. Heidelberg, Dissertation 1902.

Mengen entstehen: Benzil, Benzophenon, Benzol; in kleineren Mengen Benzaldehyd, Wasser und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Nach Tomaszewski entstehen schliesslich in kleinsten Mengen, sodass sie nicht genauer charakterisirt werden konnte, noch Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin. Auch etwas Benzoësäure wurde beobachtet, welche aber durch nachträgliche Oxydation aus dem gebildeten Benzaldehyd entstanden sein kann.

Die Bildung von Benzil erfolgt unter Entwicklung von Wasserstoff nach der Gleichung:

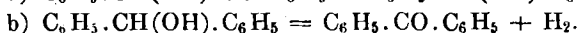
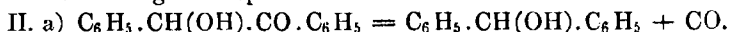


Benzophenon könnte man sich indirect aus dem Benzil entstanden denken:



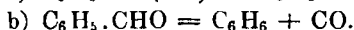
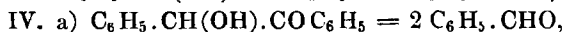
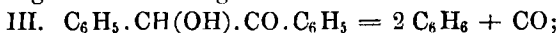
Dieser Annahme ist aber durch Arndts experimentell die Berechtigung genommen: Er zeigte, dass Benzil, selbst bei zweistündigem Sieden (Sdp. 347°) in Gegenwart von Palladiummoor, nur sehr wenig Kohlenoxyd entwickelt, was Heckel und Tomaszewski später bestätigt haben.

Das Auftreten von Benzophenon ist daher anders, nämlich folgenden Gleichungen entsprechend zu erklären:



Wenn Benzhydrol unter den Zersetzungsproducten des Benzoin's, entgegen der hiernach gehegten Erwartung, nicht aufgefunden wurde, so ist das durch die in der vorigen Abhandlung gemeinschaftlich mit Heckel veröffentlichten Resultate über die Spaltung des Benzhydrols in Wasserstoff und Benzophenon bei hohen Temperaturen in Gegenwart von Palladiummoor zur Genüge erklärt.

Die Bildung von Benzol und Benzaldehyd aus Benzoin ist im Sinne der folgenden Gleichung denkbar:



Ob Benzoin direct in Benzol und Kohlenoxyd zerfällt, oder ob Benzol erst aus dem zurückgebildeten Benzaldehyd entsteht, muss zunächst unentschieden bleiben. Jedenfalls muss auch die Möglichkeit der Spaltung nach IV a) und b) in Betracht gezogen werden, um so mehr, da es bekannt ist, dass Benzaldehyd beim Destilliren über rothglühenden Bimsstein¹⁾ in Kohlenoxyd und Benzol zerfällt. Zwei Versuche von Heckel, bei welchen Benzaldehyd in Gegenwart von Palladiummoor auf seinen Siedepunkt erhitzt wurde, ergaben freilich nur sehr träge Spaltung im angedeuteten Sinne:

¹⁾ Barreswil und Bondault, Ann. d. Chem. 52, 360.

Aus 2 g Benzaldehyd entstanden nach mehreren Stunden nur 5 ccm Kohlenoxyd; ein Zerfall, der im Entstehungszustande und bei den höheren Temperaturen freilich in stärkerem Maasse vor sich gehen könnte.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigten nun, dass die Spaltung des Benzoïns quantitativ sehr verschieden verläuft, wenn man es mit verschiedenen Katalysatoren erhitzt. Besonders deutlich tritt dieser verschiedenartige Einfluss beim Erhitzen des Benzoïns mit Palladiummoor einerseits und mit Platinmoor andererseits hervor. Es liegt hier ein sehr lehrreicher Fall vor, welcher zeigt, dass mehrere mögliche Prozesse in Gegenwart verschiedener Katalysatoren wesentlich verschiedene Beschleunigung in der Geschwindigkeit erfahren können.

Der Unterschied giebt sich am leichtesten in der Zusammensetzung des entwickelten Gases zu erkennen: während bei der Katalyse mit Palladiummoor Kohlenoxyd den Hauptbestandtheil des abgespaltenen Gases bildet, tritt bei der Katalyse mit Platin mehr Wasserstoff als wesentlicher Bestandtheil auf. Palladium begünstigt danach neben der Benzophenonspaltung (s. Gleichungen unter II) in ganz besonderem Maasse die Benzolspaltung des Benzoïns (s. Gleichung III bez. unter IV), Platin hingegen beschleunigt neben der Benzophenonspaltung insbesondere die unter Wasserstoffentwicklung verlaufende Benzilsplaltung (s. Gleichung I).

Mit der Zusammensetzung der entwickelten Gase ist auch die Zusammensetzung der festen und flüssigen Reactionsproducte im Einklang, wie am Schluss der Arbeit noch gezeigt werden wird.

Einiges Allgemeine über die Anordnung der Versuche, welche zur Bestimmung der gasförmigen Zersetzungsproducte dienen, sei hier vorausgeschickt.

Eines besseren Vergleiches halber wurden sämmtliche Versuche mit den gleichen Mengen, 2 g Benzoïn und 0.15 g Contactsubstanz, angestellt.

Das Erhitzungsgefäß war ein Rohr aus gewöhnlichem Glase von ca. 60 cm Länge und 2 cm Durchmesser. Damit Temperaturschwankungen während des Versuches möglichst vermieden bleiben, wurde die Erhitzung in dem von V. Meyer angegebenen Apparat für die Dampfdichtebestimmung bei höheren Temperaturen im Dampfe von Siedesubstanzen ausgeführt. Als solche fanden Verwendung α -Naphthylamin (Sdp. 300°), Diphenylamin (Sdp. 310°), Phenanthren (Sdp. 340°) und Triphenylmethan (Sdp. 358°). Die Temperaturen der Dämpfe, die bei diesen Siedemitteln an einem mit Stickstoff gefüllten Quecksilberthermometer abgelesen wurden, waren der Reihe nach 293°, 297°, 319° und 350°. Bei Beginn eines jeden Versuches wurde die Luft verdrängt durch getrocknete Kohlensäure, die aus einem Kipp'schen Apparat (beschickt mit ausgekochtem Marmor und zum Sieden erhitzter 20-procentiger Salzsäure) entnommen wurde. Während des Versuches selbst wurde entweder der Kohlensäurestrom unterbrochen und nur zum Schluss wieder Kohlensäure

hindurchgeleitet, oder aber die Kohlensäure wurde während des ganzen Versuches in regelmässigem Strome durch das geschmolzene Benzoin geleitet, welches dadurch gleichzeitig umgerührt wurde. Die entwickelten Gase wurden mittels der Kohlensäure in einen Schiff'schen Kaliapparat übergetrieben, der mit Kalilauge 1:1 beschickt war. Grössere Mengen Gas wurden in einem Aspirator gesammelt; kleinere Mengen (unter 100 ccm) wurden direct aus dem Schiff'schen Apparat in die Hempel'sche Bürette übergeführt und analysirt.

In den entwickelten Gasen wurden der Reihe nach bestimmt:

Kohlensäure, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff; der Rest des Gases wurde als Stickstoff angesehen. Bei den in der vorliegenden Abhandlung angeführten Tabellen ist nur die Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, des Kohlenoxyds und des Wasserstoffs berücksichtigt, weil nur diese Körper aus dem Benzoin entstanden sein können. Kohlensäure wurde selten in den über Kalilauge aufgefangenen Gasen gefunden, dagegen schwankten die Mengen Sauerstoff und Stickstoff ziemlich stark, was wohl auf die wechselnde Menge der zur Ueberführung der Gase gebrauchten Kohlensäure und auf den verschiedenen Gehalt des Platin- oder Palladium-Mohrs an Luft zurückzuführen ist.

Bei den Gasvolumen in den Tabellen wurde von einer Reduction auf 0°, 760 mm und Trockenheit abgesehen, weil die übrigen bisher nicht zu beseitigenden Fehler zu gross blieben, um in den Versuchen mehr als Annäherungsergebnisse zu erblicken.

Als Quellen solcher Versuchsfehler sind zu nennen: erstens die Schwankungen des Siedepunktes der Siedemittel, zweitens die Schwankungen der Temperatur in der das Entwicklungsgefäss umgebenden Luft, drittens die ungleichmässige Dosirung des Katalysators, die insbesondere hervorgerufen wurde durch die Neigung desselben, sich bei den verschiedenen Versuchen in verschiedenem Grade zusammenzuballen, und viertens schliesslich sind zu nennen die Fehler, die das Studium dieser Zersetzungen im inhomogenen Gemenge überhaupt mit sich bringt. Leider ist es uns bisher nicht möglich gewesen, diese letztere Fehlerquelle etwa durch Anwendung colloïdaler Metalle zu beseitigen. Auch Versuche, die Mischung, die bei den meisten Versuchen mittels hindurchgeleiteter Kohlensäure bewerkstelligt wurde, dadurch vollkommener zu gestalten, dass das Erhitzungsrohr innerhalb des Erhitzungsmantels auf- und abgeschüttelt wurde, scheiterten daran, dass Platin- und Palladium-Mohr nur noch mehr zusammenballten und Theile derselben oberhalb der Flüssigkeit an den Glaswandungen hängen blieben; später gedenkt der Eine von uns diese Versuche event. unter Anwendung von Palladium- und Platin-Gaze zu wiederholen.

A. Einfluss verschiedener Katalysatoren auf die Zersetzung des Benzoin's.

2 g Benzoin wurden einmal für sich und dann jedesmal mit 0.15 g Contactsubstanz in Pulverform vermischt und unter ständigem Durchleiten eines langsamen trocknen Kohlensäurestroms 6 Stunden im Dampf

von α -Naphtylamin (Sdp. 300° , abgelesene Temperatur 293°) erhitzt. Als Katalysatoren wurden verwandt: Palladiummohr, Platinmohr, die in freundlichster Weise von der Platinschmelze W. C. Heraeus in Hanau zur Verfügung gestellt waren, Gold (hergestellt aus Goldchlorid durch Reduction mit Eisenvitriol), Silber (aus Silberacetat durch Reduction mit Zinkstaub erhalten), Kupfer (aus Kupfervitriol durch Reduction mit Zinkstaub dargestellt), Nickel und Kobalt (aus den Carbonaten durch Reduction im Wasserstoffstrome bei möglichst niedriger Temperatur gewonnen), Kupferchlorür, Kupfersulfat, (entwässert durch Erhitzen auf 225°), Kupferoxyd und Zinkoxyd (käuflich erhalten), sowie Eisenoxyd, welches durch Oxydation aus pyrophorischem Eisen entstanden war.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

2 g Benzoin mit 0.15 g verschiedener Katalysatoren
6 Stunden unter Durchleiten von CO_2 in α -Naphtylamin-
dampf erhitzt.

Katalysator	Gasmenge ccm	Zusammensetzung der Gase in ccm		
		Kohlen- wasserstoffe	CO	H
—	1.3	0.1	1.1	0.1
Pd	295.3	6.6	248.3	40.4
Pt	124.2	3.0	17.3	76.9
Au	12.1	0.5	2.8	8.8
Ag	1.0	0.0	0.1	0.9
Cu	2.3	0.4	1.4	0.5
Ni	6.2	0.8	3.5	1.9
Co	5.5	0.7	4.5	0.3
Cu_2Cl_2	1.6	0.1	1.0	0.5
CuSO_4	1.1	0.1	0.7	0.3
CuO	0.9	0.1	0.5	0.3
ZnO	2.7	0.2	2.3	0.2
Fe_2O_3	0.8	0.2	0.5	0.1
Pd erhitzt	174.8	2.6	117.8	54.4
Pd erhitzt	158.5	0.6	105.1	52.8
Pt erhitzt	77.2	1.9	15.1	60.2

Das eigenartige Verhalten von Palladium und Platin ist bereits weiter oben erwähnt. Die vorstehende Tabelle zeigt, dass Nickel, Kobalt, Zinkoxyd und Kupfer in gleicher Richtung, wenn auch in weit geringerem Grade wie bei Palladium, die Zersetzung des Benzoin's beeinflussen, Gold dagegen übt einen Einfluss in demselben Sinne wie Platin aus, wenn auch wiederum in weit schwächerem Grade. Den übrigen Substanzen ist unter den eingehaltenen Bedingungen kaum eine merkliche katalytische Wirkung zuzuschreiben. Bei Anwendung

von Kupferverbindungen als Katalysatoren wurde eine theilweise Reduktion derselben zu metallischem Kupfer beobachtet.

Die Wirksamkeit des Palladium- und Platin-Mohrs geht, wie zu erwarten stand, durch kurz vorhergehendes Erhitzen dieser Stoffe erheblich zurück.

B. Einfluss der Temperatur auf die Zersetzung des Benzoins in Gegenwart von Palladium- und Platin-Mohr.

a) Versuche von sechsständiger Dauer.

2 g Benzoïn wurden mit 0.15 g Palladium- oder Platin-Mohr vermischt und 6 Stdn. unter ständigem Durchleiten eines gleichmässigen Stromes von trockner Kohlensäure im Dampf verschiedener Siedemittel erhitzt.

Das aus dem Benzoïn entwickelte Gas wurde in zwei Theilen aufgefangen und analysirt. Der erste Theil umfasste das innerhalb der ersten Stunde in den Schiff'schen Apparat übergegangene, der zweite den gesammten Rest des in 6 Stdn. entwickelten Gases.

Aus den Analysen (Kohlenwasserstoff (KW), Kohlenoxyd und Wasserstoff) dieser beiden Theile wurde die Menge und die Zusammensetzung des innerhalb 6 Stdn. aus dem Benzoïn entwickelten Gases berechnet.

Die Resultate sind zusammengestellt in den Tabellen II—V und VI—IX.

2 g Benzoïn erhitzt mit
0.15 g Palladium 0.15 g Platin
im α -Naphthylamindampf (Sdp. 300°)

Tabelle II.

Tabelle VI.

No.	Zeit Std.		Zusammensetzung d. Gases in ccm				Zusammensetzung des Gases in ccm									
			I		II		Mittel aus I u. II			I		II		III	Mittel aus I, II u. III	
			754 mm 16°	749 mm 17°	aus I u. II ccm pCt.		754 mm 16°	748 mm 15°	760 mm 16°	ccm		pCt.				
1	0—1	KW	4.2	5.2	4.7	2.2	0.3	0.1	0.3	0.2	0.6					
		CO	160.8	173.1	167.0	79.4	5.9	5.8	5.5	5.7	14.3					
		H	39.7	37.6	38.6	18.4	30.4	37.5	34.9	34.3	85.1					
		Sa.	204.7	215.9	210.3	100.0	36.6	43.4	40.7	40.2	100.0					
2	1—6	KW	2.4	3.8	3.1	2.7	2.7	1.1	1.3	1.7	3.0					
		CO	87.5	123.0	105.3	95.8	11.4	7.0	8.5	9.0	16.0					
		H	0.7	2.8	1.7	1.5	46.5	48.2	41.1	45.3	81.0					
		Sa.	90.6	129.6	110.1	100.0	60.6	56.3	50.9	56.0	100.0					
3	0—6	KW	6.6	9.0	7.8	2.4	3.0	1.2	1.6	1.9	2.0					
		CO	248.3	296.1	272.2	84.9	17.3	12.8	14.0	14.7	15.3					
		H	40.4	40.4	40.4	12.7	76.9	85.7	76.0	79.5	82.7					
		Sa.	295.3	345.5	320.4	100.0	97.2	99.7	91.6	96.2	100.0					

Im Diphenylamindampf (Sdp. 310°).

Tabelle III.

Tabelle VII.

No.	Zeit	Std.n.	Zusammensetzung d. Gases in ccm				Zusammensetzung des Gases in ccm						
			I		II		Mittel aus I u. II		I	II	III	Mittel aus I, II u. III	
			754 mm 16°	758 mm 16°	ccm	pCt.	754 mm 15°	744 mm 16°	758 mm 16°	ccm	pCt.		
1	0-1	KW	2.7	2.2	2.4	1.7	0.1	1.0	0.6	0.6	1.3		
		CO	104.5	95.2	99.9	71.5	5.1	4.6	4.8	4.8	11.9		
		H	43.9	31.5	37.7	26.8	29.6	38.4	39.5	35.8	86.8		
		Sa.	151.1	128.9	140.0	100.0	34.8	44.0	44.9	41.2	100.0		
2	1-6	KW	0.7	0.8	0.7	1.0	0.8	1.1	0.4	0.8	1.3		
		CO	60.0	70.1	65.1	83.7	18.9	10.7	13.9	14.5	24.1		
		H	8.8	15.6	12.2	15.3	54.1	38.3	40.5	44.3	74.6		
		Sa.	69.5	86.5	78.0	100.0	73.8	50.1	54.8	59.6	100.0		
3	0-6	KW	3.4	3.0	3.2	1.4	0.9	2.1	1.0	1.3	1.3		
		CO	164.5	165.3	164.9	75.7	24.0	15.3	18.7	19.4	19.1		
		H	52.7	47.1	49.9	22.9	83.7	76.7	80.0	80.1	79.6		
		Sa.	220.6	215.4	218.0	100.0	108.6	94.1	99.7	100.8	100.0		

Im Phenanthrendampf (Sdp. 340°).

Tabelle IV.

Tabelle VIII.

No.	Zeit	Std.n.	Zusammensetzung d. Gases in ccm				Zusammensetzung des Gases in ccm						
			I		II		Mittel aus I u. II		I	II	III	Mittel aus I, II u. III	
			762 mm 16°	759 mm 17°	ccm	pCt.	757 mm 16°	760 mm 17°	739 mm 20°	ccm	pCt.		
1	0-1	KW	2.4	2.0	2.2	1.3	1) 0.3	2) 1.0	0.1	0.5	0.8		
		CO	120.2	151.4	135.8	76.5	10.6	8.9	12.5	10.7	16.6		
		H	33.9	45.7	39.8	22.2	58.6	51.7	50.2	53.5	82.6		
		Sa.	156.5	199.1	177.8	100.0	69.5	61.6	62.8	64.7	100.0		
2	1-6	KW	1.5	3.1	2.3	11.0	1.5	2.0	1.0	1.5	1.8		
		CO	25.3	13.8	19.6	72.6	36.2	24.8	32.7	31.2	36.3		
		H	13.1	0.0	6.5	16.4	68.0	57.2	51.0	58.7	61.9		
		Sa.	39.9	16.9	28.4	100.0	105.7	84.0	84.7	91.4	100.0		
3	0-6	KW	3.9	5.1	4.5	2.2	1.8	3.0	1.1	2.0	1.3		
		CO	145.5	165.2	155.4	75.3	46.8	33.7	45.2	41.9	26.8		
		H	47.0	45.7	46.3	22.5	126.6	108.9	101.2	112.2	71.9		
		Sa.	196.4	216.0	206.2	100.0	175.2	145.6	147.5	156.1	100.0		

1) Werthe 2 und 3 nach Tabelle XVI extrapoliert.

2) Werthe 2 und 3 nach Tabelle XIII extrapoliert.

Im Triphenylmethandampf (Sdp. 358°).

Tabelle V.

Tabelle IX.

No.	Zeit Stdn.	Zusammensetzung des Gases		No.	Zeit Stdn.	Zusammensetzung des Gases			
		ccm	pCt.			ccm	pCt.		
		748 mm 16°				748 mm 16°			
1	0—1	KW	2.4	2.2	1	0—1	KW	0.0	0.0
		CO	52.0	48.5			CO	41.0	22.7
		H	52.9	49.3			H	139.1	77.3
		Sa.	107.3	100.0			Sa.	180.1	100.0
2	1—6	KW	0.6	2.1	2	1—6	KW	1.7	9.6
		CO	22.0	77.7			CO	9.6	54.2
		H	5.7	20.2			H	6.4	36.2
		Sa.	28.3	100.0			Sa.	17.7	100.0
3	0—6	KW	3.0	2.2	3	0—6	KW	1.7	0.9
		CO	74.0	54.6			CO	50.6	25.6
		H	58.6	43.2			H	145.5	73.5
		Sa.	135.6	100.0			Sa.	197.8	100.0

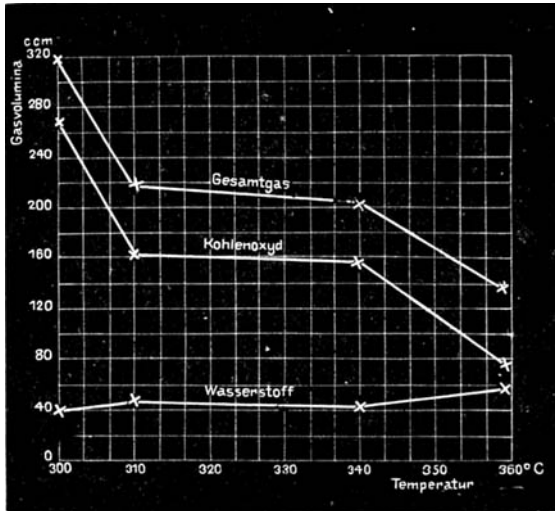
Trotz der theilweise beträchtlichen Schwankungen, die sich bei den mehrfach wiederholten gleichen Versuchen zeigen, ist doch manches Bemerkenswerthe daraus zu ersehen.

So zeigen Palladium und Platin in ihren Wirkungen bei steigender Temperatur grosse Verschiedenheiten bezüglich der entwickelten Gasmengen.

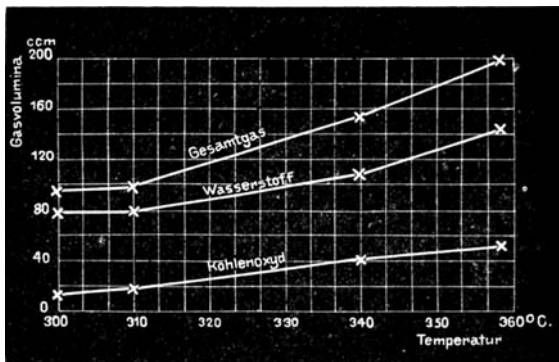
Bei der Katalyse mit Palladiummohr nimmt die in 6 Stdn. entwickelte Gesamtgasmenge beim Steigen der Temperatur im allgemeinen ab; von 300—310° stärker, von 310—340° schwächer und von 340—358° wieder ziemlich stark. Die Kohlenoxydentwicklung zeigt gleichlaufendes, die Wasserstoffentwicklung dagegen in schwachem Grade das umgekehrte Verhalten. Siehe die graphische Wiedergabe dieser Erscheinung in Zeichnung X auf S. 2837.

Bei der Platin-Katalyse des Benzöins ist — im Gegensatz zur Beeinflussung der Zersetzung durch Palladium — unter sonst gleichen Bedingungen im allgemeinen ein Ansteigen sowohl der in 6 Stdn. entwickelten Gesamtmenge des Gases als auch beider Bestandtheile desselben, des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds, bei Erhöhung der Temperatur zu verzeichnen. Siehe Zeichnung XI auf S. 2837.

X. Palladiumkatalyse.



XI. Platinkatalyse.



Die Versuche zeigen weiter, dass das Palladium die Kohlenoxyd-entwicklung bei den niedrigeren Temperaturen in viel höherem Maasse begünstigt, als die Wasserstoffentwicklung; bei den höheren Temperaturen nähern sich die Werthe für die beiden Gase. In Gegenwart von Platin ist dagegen bei den niederen, und noch etwas mehr bei den höheren Temperaturen die Wasserstoffentwicklung stets grösser als die des Kohlenoxyds.

Die auffälligen Gegensätze in den entwickelten Wasserstoff- und Kohlenoxyd-Mengen bei der Palladium-Katalyse laufen vielleicht auf verschiedenartige Beeinflussung der Geschwindigkeit durch Wasserstoff

oder Kohlenoxyd, nach Bredig's¹⁾ Vergiftungserscheinungen, hinaus. Diese Deutung müsste aber durch weitere Versuche erst noch gestützt werden, was vielleicht durch Studium der Zersetzungen des Benzoins bei Gegenwart von Platin oder Palladium in einer Kohlenoxyd- oder Wasserstoff-Atmosphäre erreicht werden könnte.

Es sei ferner bemerkt, dass die beschriebenen Versuche auch noch dahin ergänzt werden müssten, festzustellen, bei welcher niederen Temperatur bei der Palladium-Katalyse des Benzoins das Maximum der Kohlenoxydentwicklung erreicht wird. Möglicherweise liegt diese Temperatur so tief, dass die Wasserstoffentwicklung alsdann bis nahezu auf Null herabgesunken ist; in dem Falle wäre auch ein näheres Studium des zeitlichen Verlaufes der Reaction am Platze.

b) Versuche von einstündiger Dauer.

Zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur auf die Zersetzung des Benzoins wurde ausserdem noch eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei welchen 2 g Benzoïn mit 0.15 g Palladium- oder Platin-Mohr eine Stunde im Dampfe von α -Naphthylamin, Diphenylamin und Phenanthren erhitzt wurden. Während der einstündigen Erhitzungsdauer wurde bei diesen Versuchen der Kohlen säurestrom abgestellt; erst am Ende des Versuches, während der Apparat allmählich erkaltete, wurde der Rest der abgespaltenen Gase mit Kohlensäure in den Schiff'schen Apparat übergetrieben. Es erhellet daraus, dass die hierbei erhaltenen, in der folgenden Tabelle XII zusammengestellten Gasmengen nicht mit denen nach den Tabellen II—IX bei einstündigem Erhitzen erhaltenen verglichen werden dürfen.

Im Grossen und Ganzen zeigen diese Versuche dasselbe Steigen und Fallen in den Mengen Kohlenoxyd, Wasserstoff und des Gesamt-gases, wie bei den Versuchen von sechsständiger Dauer, nur sind dort die Unterschiede grösser. Dass die bei den Temperaturen von 310° und 340' mit Palladium erhaltenen Gasmengen hier schon nahezu dieselben sind wie bei sechsständigem Erhitzen, zeigt, dass bei diesen Temperaturen fast das gesammte Gas in der ersten Stunde schon entwickelt ist, und dass bei den Versuchen mit sechsständiger Dauer das Gas nach der ersten Stunde durch den langsamen Kohlensäurestrom nur noch nicht völlig in die Messapparate übergetrieben wurde. Beim Platin verläuft dagegen die Entwicklung auch bei den höheren Temperaturen langsamer und stetiger. Das Ergebniss wird indessen durch später mitgetheilte Versuche noch deutlicher. Weitere Schlüsse aus

¹⁾ G. Bredig, anorganische Fermente. Habilitationsschrift. Leipzig 1901. Verlag von Wilhelm Engelmann.

den Versuchen unter Ba) und Bb) zu ziehen, halten wir bei den grossen Schwankungen in den Versuchsreihen, die auf die mannigfachen weiter oben schon erwähnten Fehlerquellen zurückzuführen sind, nicht für rathsam.

Tabelle XII.
2 g Benzoin 1 Stde. erhitzt

No.	Temperatur	mit 0.15 g Palladium					mit 0.15 g Platin					
		Zusammensetzung des Gases										
		I ccm	II ccm	III ccm	IV ccm	Mittel		I ccm	II ccm	Mittel		
				ccm	pCt.			ccm	pCt.			
1	300° α -Naphthylamin	756 mm 14°	749 mm 15°	756 mm 15°				758 mm 17°	757 mm 18°			
		KW	4.0	1.9	2.0	2.6	1.2	0.2	0.1	0.1	0.4	
		CO	178.6	149.3	170.1	166.0	79.1	6.8	6.5	6.6	20.3	
		H	44.8	37.5	42.0	41.4	19.7	25.2	26.7	26.0	79.3	
		Sa.	227.4	188.7	214.1	210.0	100.0	32.2	33.3	32.7	100.0	
2	310° Diphenylamin	758 mm 17°	749 mm 15°	749 mm 15°	758 mm 17°			756 mm 16°	757 mm 17°			
		KW	3.5	1.7	3.8	2.6	2.9	1.4	0.4	0.3	0.3	0.7
		CO	164.9	130.7	162.9	151.1	152.4	77.5	9.1	7.5	8.3	18.8
		H	45.6	34.8	34.4	50.5	41.3	21.1	38.0	32.9	35.5	80.5
		Sa.	214.0	167.2	201.1	204.2	196.6	100.0	47.5	40.7	44.1	100.0
3	340° Phenanthren	758 mm 17°	749 mm 15°	749 mm 15°				758 mm 17°	758 mm 17°			
		KW	1.7	1.7	2.2	1.9	0.9	0.0	0.4	0.2	0.3	
		CO	137.0	141.8	150.2	143.0	75.0	11.6	12.8	12.2	18.0	
		H	51.5	43.5	43.1	46.0	24.1	49.9	60.9	55.4	81.7	
		Sa.	190.2	187.0	195.5	190.9	100.0	61.5	74.1	67.8	100.0	

C. Zeitlicher Verlauf der Zersetzung des Benzoin in Gegenwart von Palladium- oder Platin-Mohr.

2 g Benzoin wurden mit 0.15 g Palladium- oder Platin-Mohr unter ständigem Durchleiten eines sehr gleichmässigen, trocknen Kohlen säurestromes sieben Stunden im Phenanthrendampf (Sdp. 340°) erhitzt. Das aus dem Benzoin entwickelte Gas wurde in sechs Theilen getrennt aufgefangen und analysirt. Die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle XIII wiedergegeben.

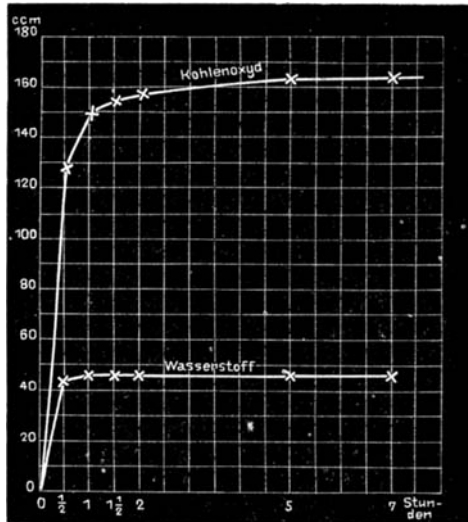
Tabelle XIII. 2 g Benzöin im Phenanthrendampf (Sdp. 340°) erhitzt

No.	Zeit Std.	mit 0.15 g Palladium				mit 0.15 g Platin				No.	Zeit Std.	mit 0.15 g Palladium				mit 0.15 g Platin			
		Zusammensetzung des Gases bei										Zusammensetzung des Gases bei							
		759 mm und 17°				760 mm und 17°						759 mm und 17°				760 mm und 17°			
		ccm		pCt.		ccm		pCt.				ccm		pCt.		ccm		pCt.	
1	0—1/2	KW	1.4	0.8	0.8	2.0	2 a	0—1	KW	2.0	1.0	1.0	1.6						
		CO	128.6	74.0	4.5	11.5			CO	151.4	76.1	8.9	14.5						
		H	43.8	25.2	33.9	86.5			H	45.7	22.9	51.7	83.9						
		Sa.	173.8	100.0	39.2	100.0			Sa.	199.1	100.0	61.6	100.0						
2	1/2—1	KW	0.6	2.4	0.2	0.9	3 a	0—1/2	KW	3.2	—	1.3	1.7						
		CO	22.8	90.1	4.4	19.6			CO	155.5	—	12.4	15.9						
		H	1.9	7.5	17.8	79.5			H	45.7	—	64.0	82.4						
		Sa.	25.3	100.0	22.4	100.0			Sa.	204.4	—	77.7	100.0						
3	1—1 1/2	KW	1.2	—	0.3	1.9	4 a	0—2	KW	3.7	—	1.6	1.7						
		CO	4.1	—	3.5	21.7			CO	157.7	—	15.5	17.0						
		H	0.0	—	12.3	76.4			H	45.7	—	74.1	81.3						
		Sa.	5.3	—	16.1	100.0			Sa.	207.1	—	91.2	100.0						
4	1 1/2—2	KW	0.5	—	0.3	2.2	5 a	0—5	KW	4.5	—	2.6	1.9						
		CO	2.2	—	3.1	23.0			CO	164.4	—	29.9	21.7						
		H	0.0	—	10.1	74.8			H	45.7	—	105.1	76.4						
		Sa.	2.7	—	13.5	100.0			Sa.	214.6	—	137.6	100.0						
5	2—5	KW	0.8	—	1.0	2.2	6 a	0—7	KW	5.7	2.7	3.4	2.2						
		CO	6.7	—	14.4	31.0			CO	166.0	76.4	37.4	24.4						
		H	0.0	—	31.0	66.8			H	45.7	21.1	112.6	73.4						
		Sa.	7.5	—	46.4	100.0			Sa.	217.4	100.0	153.4	100.0						
6	5—7	KW	1.2	—	0.8	5.0													
		CO	1.6	—	7.5	47.5													
		H	0.0	—	7.5	47.5													
		Sa.	2.8	—	15.8	100.0													

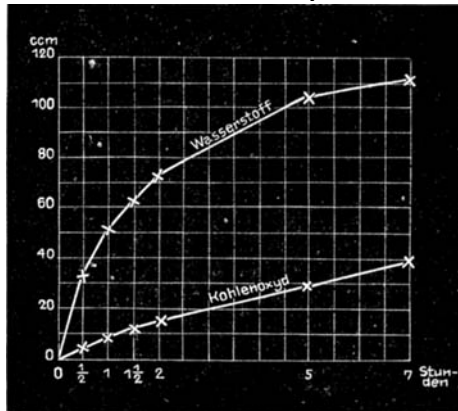
Die bei diesen Versuchen in den verschiedenen Zeiten entwickelten Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff sind auf S. 2841 graphisch dargestellt, für die Palladiumkatalyse in XIV und für die Platin-katalyse in XV.

Bei der Katalyse mit Palladium (XIV) setzt die Gasentwicklung anfangs heftig ein, lässt aber schon nach halbstündigem Erhitzen erheblich nach und nimmt bei weiterem Erhitzen immer rascher ab; nach 5 Stunden ist sie schon fast völlig erschöpft. Aus dem Verlauf der Curve ist leicht ersichtlich, dass die Kohlenoxydentwicklung nicht ganz so plötzlich abnimmt wie die Wasserstoffentwicklung, die nach etwa einer Stunde bereits aufhört.

XIV. Palladiumkatalyse.



XV. Platinkatalyse.



Bei der Katalyse mit Platin ist die Gasentwicklung in der ersten halben Stunde ebenfalls am lebhaftesten, lässt dann aber im Gegensatz zur Palladiumkatalyse nur allmählich nach; nach 7 Stunden ist noch deutliche Gasentwicklung vorhanden. Die Kohlenoxydentwicklung hat sich nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden ziemlich constant eingestellt, während die Wasserstoffentwicklung bis zum Schluss ständig im Abnehmen begriffen ist.

D. Einfluss von Verdünnungsmitteln bei der Platinkatalyse des Benzoïns.

Bei den hier wiedergegebenen Versuchen wurden jedesmal 2 g Benzoïn mit 0.15 g Platinmohr nach Verdünnung mit je 10 g Benzil,

Benzophenon oder Phenanthren 7 Stunden im Phenanthrendampf (Sdp. 340°) erhitzt. Zum Vergleich wurde ein Versuch ohne Verdünnungsmittel unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt. Das aus dem Benzoin entwickelte Gas wurde in 4 Theilen aufgefangen und analysirt. Diese Analysen sind in der folgenden Tabelle XVI enthalten und aus ihnen zugleich die Werthe unter 2a bis 4a berechnet.

Tabelle XVI. 2 g Benzoin mit 0.15 g Platin und 10 g Verdünnungsmittel im Phenanthrendampf (Sdp. 340°) erhitzt.

No.	Verdünnungsmittel		Zusammensetzung des Gases							
			in cem				in pCt.			
	Zeit Stdn.	757 mm 16°	763 mm 14°	764 mm 15°	759 mm 17°	757 mm 16°	763 mm 14°	764 mm 15°	759 mm 17°	
1	0—1	KW	0.3	0.5	1.3	1.4	0.4	6.9	3.1	3.8
		CO	10.6	2.7	3.0	1.7	15.3	37.0	7.1	4.6
		H	58.6	4.1	37.9	33.6	84.3	56.1	89.8	91.6
		Sa.	69.5	7.3	42.2	36.7	100.0	100.0	100.0	100.0
2	1—3	KW	0.9	0.6	0.3	0.0	1.0	2.2	0.6	0.0
		CO	28.7	13.4	5.3	5.3	31.5	50.6	10.7	10.5
		H	61.4	12.5	44.0	45.2	67.5	47.2	88.7	89.5
		Sa.	91.0	26.5	49.6	50.5	100.0	100.0	100.0	100.0
3	3—5	KW	0.3	0.5	0.4	0.3	2.4	2.8	2.0	1.0
		CO	6.3	9.8	2.6	5.6	50.8	54.1	12.8	18.5
		H	5.8	7.8	17.3	24.4	46.8	43.1	85.2	80.5
		Sa.	12.4	18.1	20.3	30.3	100.0	100.0	100.0	100.0
4	5—7	KW	0.6	0.3	0.0	0.4	13.3	2.1	0.0	3.8
		CO	2.3	8.3	1.1	3.0	51.1	59.3	15.9	28.9
		H	1.6	5.4	5.3	7.0	35.6	38.6	84.1	67.3
		Sa.	4.5	14.0	6.9	10.4	100.0	100.0	100.0	100.0
2a	0—3	KW	1.2	1.1	1.6	1.4	0.8	3.3	1.7	1.6
		CO	39.3	16.1	8.3	7.0	24.5	47.6	9.0	8.1
		H	120.0	16.6	81.9	78.8	74.7	49.1	89.3	90.3
		Sa.	160.5	33.8	91.8	87.2	100.0	100.0	100.0	100.0
3a	0—5	KW	1.5	1.6	2.0	1.7	0.9	3.1	1.8	1.4
		CO	45.6	25.9	10.9	12.6	26.4	49.9	9.7	10.7
		H	125.8	24.4	99.2	103.2	72.7	47.0	88.5	87.9
		Sa.	172.9	51.9	112.1	117.5	100.0	100.0	100.0	100.0
4a	0—7	KW	2.1	1.9	2.0	2.1	1.3	2.9	1.6	1.6
		CO	47.9	34.2	12.0	15.6	27.0	51.9	10.1	12.2
		H	127.4	29.8	105.0	110.2	71.7	45.2	88.3	86.2
		Sa.	177.4	65.9	119.0	127.9	100.0	100.0	100.0	100.0

Die Versuche zeigen, wie auch zu erwarten war, dass durch Verdünnung die Katalyse des Benzöins verlangsamt wird; Benzophenon und Phenanthren verzögern besonders die Kohlenoxyd-, Benzil dagegen die Wasserstoff-Entwicklung. Interessant ist, dass selbst ein so indifferenten Stoff wie das Phenanthren den Zersetzungsprocess so stark beeinflusst¹⁾

E. Feste und flüssige Zersetzungsproducte des Benzöins beim Erhitzen mit Palladium- oder Platin-Mohr.

Die Mengen der entstehenden festen und flüssigen Hauptzersetzungproducte des Benzöins bei der Palladium oder Platin-Katalyse müssen mit den entstehenden Mengen an Kohlenoxyd und Wasserstoff in bestimmtem Zusammenhange stehen.

Um das zu zeigen, haben wir in den folgenden Versuchen je 10 g Benzöin mit 0.75 g Palladium oder Platin 4 Stunden in einem Fractionirkolben von 75 ccm Inhalt erhitzt. Das Ansatzrohr desselben war in einer Höhe von 25 cm über

¹⁾ Es erinnert dies an die (insbesondere bei Stoffen, welche der Tautomerie fähig sind) in letzter Zeit mehrfach gemachten Beobachtungen, dass scheinbar indifferente Lösungsmittel das Verhalten der Körper wesentlich abändern. Es scheint demnach, dass alle Vorgänge durch die Gegenwart fremder, noch so indifferent scheinender Stoffe in ihrer Geschwindigkeit beeinflusst werden können. Danach steht alles in der Chemie unter dem Einfluss der Katalyse, und man braucht von katalytisch beeinflussten Processen überhaupt nicht besonders zu sprechen, wenn es nicht aus dem Grunde geschieht, um quantitative Unterschiede festzulegen, um mit anderen Worten eine stärkere, schon bei äusserst geringen Mengen deutlich messbare Beeinflussung in diesem Sinne durch die Bezeichnung Katalyse hervor zu heben; in ähnlichem, aber entgegengesetztem Sinne dürfte dann auch nur von Vergiftungserscheinungen bei der Katalyse gesprochen werden. Die Schwierigkeit bei einer solchen Festlegung des Begriffes Katalyse ist nur die: wo soll die Grenze gezogen werden? Und schliesslich ist zu bedenken, dass durch eine derartige Abgrenzung Zusammengehöriges auseinander gerissen wird!

Eine Ansicht darüber, in welcher Weise eine solche anscheinend so allgemein vor sich gehende Beeinflussung stattfindet, muss heute, wo noch verhältnissmässig wenig Fälle genau studirt sind, mit Vorsicht abgegeben werden. So viel steht jedenfalls fest, dass diese »katalytischen« Erscheinungen sehr verschiedener Art sind, und alle Versuche, sie sämmtlich von gemeinsamen Gesichtspunkten verstehen zu wollen, müssen von vorn herein als verfehlt bezeichnet werden. Gemeinsam ist ihnen nur, dass es sich hierbei, wie bei allen chemischen Processen, um Energieverschiebungen in Systemen handelt. Dieser Energiewechsel unter Einfluss katalytisch wirkender Stoffe ist auf verschiedene Weise denkbar, nämlich einmal unter Bethheiligung der Katalysatoren an wirklichen stofflichen Veränderungen, also auf chemischem Wege; zweitens ist es aber auch denkbar, dass der Energiewechsel auf rein physikalischem Wege durch den Katalysator zu Stande kommt. Es braucht für den Verlauf

dem Kolben angesetzt, war knieförmig nach unten gebogen und mündete in ein U-Rohr, das sich zur Condensation der niedrig siedenden Zersetzungsproducte in einer Kältemischung befand. Die Temperatur der während der Zersetzung übergehenden Dämpfe wurde auf 100—160° durch entsprechend tiefes Eintauchen in ein Luftbad regulirt, in welchem die Temperatur mit Hilfe eines Quecksilberregulators und des nämlichen, auch bei früheren Versuchen verwendeten Stickstoffthermometers in drei Versuchsreihen eingestellt wurde, auf die Temperaturen: I. 293—298° (corr. 300—305°; durch Naphtylamin, Sdp. 293° beobachtet anstatt 300°); II. 316—321° (corr. 337—342°, durch Phenanthren, Sdp. 319° beobachtet, anstatt 340°) und III. 350—360° (corr. 358—368°, durch Triphenylmethan, 350° beobachtet, anstatt 358°). Bei dieser letzten Versuchsreihe konnte der Quecksilberregulator nicht mehr benutzt werden.

Die Erhitzungstemperaturen entsprachen so ungefähr denen, die bei den früheren Versuchen zur Bestimmung der gasförmigen Zersetzungsproducte innegehalten wurden.

Vor Beginn des Erhitzens wurde auch hier die Luft durch trockne Kohlensäure verdrängt und während des Erhitzens, wie bei den früheren Versuchen, zum Zwecke des Rührens ein gleichmässiger Kohlensäurestrom hindurchgeleitet. Die entwickelten Gase wurden bei diesen Versuchen nicht aufgefangen, sondern nur die festen und flüssigen Zersetzungsproducte annähernd bestimmt, um sie mit den früher unter ähnlichen Bedingungen erhaltenen Gasmengen in Vergleich bringen zu können.

In dem vorgelegten U-Rohr sammelten sich Benzol und etwas Benzaldehyd an, die durch fractionirte Destillation getrennt und dann gewogen wurden. Der Benzaldehyd wurde durch sein Phenylhydrazon (Schmp. 152°) nachgewiesen.

Der im Kolben hinterbliebene Erhitzungsrückstand wurde am Rückflusskühler mit 20-procentiger Kalilauge 1½ Stunden zum Sieden

eines bestimmten chemischen Processes z. B. nicht nothwendig gleich zu sein, ob die dazu erforderliche Wärmemenge durch Glas oder durch Platin übertragen wird; auch Oberflächenspannungen können wahrscheinlich, wie schon mehrfach geäußert wurde, die Geschwindigkeit chemischer Prozesse beeinflussen. Man muss jedenfalls darauf gefasst sein, solche Geschwindigkeitsänderungen bei chemischen Processen überall da zu finden, wo die ab oder zugeführte Energie durch die Anwesenheit fremder Stoffe irgend welche Umformung erleiden kann.

Was für Einflüsse bei den hier studirten Fällen der Palladium- und Platin-Katalyse des Benzöins eine Rolle spielen, vermag ich jetzt noch nicht anzugeben. Nach den verwickelten Erscheinungen zu urtheilen, hat es beinahe den Anschein, als ob mehrere Factoren dabei betheiliget seien.

Den Ausgangspunkt für diese Untersuchungen bildete die Erwartung, dass Palladiummohr in Folge seiner — sei es nun chemischen oder physikalischen — Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff die Zersetzung des Benzöins in Wasserstoff und Benzil beschleunigen würde.

E. Knoevenagel.

erhitzt, wodurch Benzil — wie besondere Versuche mit reinem Benzil und Kalilauge von wechselnder Concentration ergaben — nahezu quantitativ in Benzilsäure übergeführt wurde, während das Benzophenon unverändert blieb und durch Wasserdampf überdestillirt werden konnte. Das Destillat wurde ausgeäthert, die Aetherlösung getrocknet und verdampft. Der Rückstand schmolz bei 48° (Schmelzpunkt des Benzophenons 49°).

Aus der Lösung von benzilsaurem Kalium wurde durch Salzsäure Benzilsäure gefällt und nach dem Erkalten zusammen mit harzigen Bestandtheilen und dem Katalysator abgesogen. Nach dem Trocknen wurde die gesammte Masse gewogen und dann die Benzilsäure mit heissem Wasser ausgezogen, krystallisiren gelassen und gewogen (Schmp. 150°). Der in Wasser unlösliche Theil wurde nach dem Trocknen wieder gewogen und alsdann das Harz durch Ausziehen mit Aether-Alkohol vom Katalysator getrennt.

a) Versuche mit Palladiummohr.

In der ersten halben Stunde gingen bei diesen Versuchen grössere Mengen niedrig siedender Zersetzungsproducte in das U-Rohr über; später nur noch sehr wenig. Der im Kolben hinterbliebene Rückstand bildete stets eine dunkle, zähflüssige Masse.

1. Versuch bei $300-305^{\circ}$. Aus dem Kolbenrückstand (5.7 g) wurden 0.9 g Benzophenon, 1.9 g Benzilsäure (entsprechend 1.8 g Benzil) und 1.1 g Harz erhalten.

Die im U-Rohr angesammelte, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit wog 4.2 g und bestand nach der Destillation aus 3.1 g Benzol (Sdp. $80-83^{\circ}$) und 0.2 g Benzaldehyd (Sdp. $180-185^{\circ}$) mit Spuren von Wasser; der Rest siedete erst über 240° und war in heissem Wasser leicht löslich. Aus der Lösung krystallisirten beim Erkalten Blättchen vom Schmp. 120° . Es lag danach Benzoesäure vor, die sich vielleicht indirect aus Benzaldehyd gebildet hatte. Ueber der Flüssigkeit im U-Rohr hatten sich noch 0.2 g weisse Krystalle (Blättchen) abgeschieden, die in heissem Wasser etwas löslich, in Alkohol leicht löslich waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 120° und stieg beim Krystallisiren aus Alkohol auf 126° .

2. Versuch bei $337-342^{\circ}$. Aus dem Kolbenrückstand (5.7 g) wurden 2.3 g Benzophenon, 1.4 g Benzilsäure (entsprechend 1.3 g Benzil) und 1.3 g Harz erhalten. Die im U-Rohr condensirten Producte bildeten in der Kältemischung eine wasserhelle Krystallmasse, die bei Zimmertemperatur schmolz und aus fast reinem Benzol (3.5 g) bestand; bis auf einen ganz geringen Rest, der Benzaldehydgeruch besass, ging alles bei 80° über.

3. Versuch bei $358-368^{\circ}$. Aus dem Kolbenrückstand (6.8 g) wurden 1.6 g Benzophenon, 2 g Benzilsäure (entsprechend 1.8 g Benzil) und 1.6 g Harz erhalten. Im U-Rohr hatte sich eine klare, hellgelbe Flüssigkeit angesammelt (2.5 g). Die Hauptmenge (2.2 g) siedete bei 80° . Der Rest siedete erst viel höher und erstarrte in der Vorlage zu einer farblosen Krystallmasse,

die in Wasser unlöslich war. Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren bei 110°; vielleicht ist der Körper Isohydrobenzoin (Schmp. 119°, wasserhaltig 95–96%).

Die Resultate dieser drei Versuche sind in der folgenden Tabelle XVII zusammengestellt. Zugleich sind die Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff angegeben, die beim Entstehen der festen und flüssigen Zersetzungsproducte der Theorie nach auftreten mussten.

Tabelle XVII. 10 g Benzoin mit 0.75 g Palladium erhitzt.

No.	Temperatur	Reactionsproducte			Aus den Reactionsproducten berechnete Mengen Gas (760 mm und 0°)				
			in g	entstanden aus pCt. Benzoin	in cem			in pCt.	
					CO	H	CO + H	CO	H
1	298–298° (corr. 300–305°)	Benzol. . . .	3.1	42.1	884.2				
		Benzaldehyd	0.2						
		Benzoëssäure	0.9						
		Körper							
		Schmp. 126°	0.2						
		Benzophenon	0.9	10.5	110.0	110.0			
		Benzil	1.8	18.2		191.6			
Harz.	1.1								
	Sa.	8.2	70.8	994.2	301.6	1295.8	76.7	23.3	
2	316–321° (corr. 337–342°)	Benzol. . . .	3.5	47.6	998.4				
		Benzaldehyd	Spuren						
		Benzophenon	2.3	26.8	281.1	281.1			
		Benzil	1.3	13.1		137.7			
		Harz.	1.3						
	Sa.	8.4	87.5	1279.5	418.8	1698.3	75.4	24.6	
3	350–360° (corr. 358–368°)	Benzol. . . .	2.2	29.9	627.5				
		Körper							
		Schmp. 110°	0.3						
		Benzophenon	1.6	18.6	195.6	195.6			
		Benzil	1.8	18.2		191.6			
		Harz.	1.6						
	Sa.	7.5	66.7	823.1	387.2	1210.3	68.0	32.0	

b) Versuche mit Platinmohr.

Bei den Versuchen mit Platinmohr wurden, im Gegensatz zu denen mit Palladiummohr, stets nur geringe Mengen niedrig siedender Zersetzungsproducte im vorgelegten U-Rohr erhalten. Der Kolbenrückstand bildete, wie bei den Versuchen mit Palladiummohr, eine dunkle, zähflüssige Masse.

1. Versuch bei 300–305°. Der Kolbenrückstand (9 g) lieferte 2.1 g Benzophenon, 5.5 g Benzilsäure (entsprechend 5.1 g Benzil) und 0.7 g Harz. Die in das U-Rohr destillirten Producte wogen 0.9 g und enthielten

0.4 g Benzol (Sdp. 78—81°). Der Rest ging erst viel höher über, erstarrte in der Vorlage zu hellgelb gefärbten Krystallen, die in Wasser unlöslich waren und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 115° schmolzen. (Wahrscheinlich Isohydrobenzoin, Schmp. 119°.)

2. Versuch bei 337—342°. Der Kolbenrückstand (9.5 g) lieferte 3.1 g Benzophenon, 5.7 g Benzilsäure (entsprechend 5.2 g Benzil) und 0.4 g Harz. Im U-Rohr befanden sich 0.6 g, bestehend aus 0.5 g Benzol, Spuren von Benzaldehyd und 0.1 g Blättchen vom Schmp. 115° (wahrscheinlich Isohydrobenzoin).

3. Versuch bei 358—368°. Der Kolbenrückstand (9.7 g) lieferte 1.2 g Benzophenon, 6.6 g Benzilsäure (entsprechend 6 g Benzil) und 1.5 g Harz. Im U-Rohr befanden sich 0.7 g, bestehend aus 0.2 g Benzol und 0.5 g Blättchen vom Schmp. 110° (wahrscheinlich Isohydrobenzoin). Benzaldehyd wurde bei diesem Versuche nicht beobachtet.

In der Tabelle XVIII sind die Resultate dieser Versuche zusammengestellt und die Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff berechnet, die der Entstehung der Zersetzungsproducte aus Benzoin entsprechen.

Tabelle XVIII. 10 g Benzoin mit 0.75 g Platin erhitzt.

No.	Temperatur	Reactionsproducte			Aus den Reactionsproducten berechnete Mengen Gas (760 mm und 0°)				
			in g	entstanden aus pCt. Benzoin	in ccn			in pCt.	
					CO	H	CO + H	CO	H
1	293—298° (corr. 300—305°)	Benzol . . .	0.4	5.4	114.1				
		Benzaldehyd Körper	Spuren						
		Schmp. 115°	0.5						
		Benzophenon	2.1	24.5	256.7	256.7			
		Benzil	5.1	51.5		540.3			
		Harz	0.7						
	Sa.	8.8	81.7	370.8	797.0	1167.8	31.7	68.3	
2	316—321° (corr. 337—342°)	Benzol . . .	0.5	6.8	142.7				
		Benzaldehyd Körper	Spuren						
		Schmp. 115°	0.1						
		Benzophenon	3.1	36.1	378.9	378.9			
		Benzil	5.2	52.5		550.8			
		Harz	0.4						
	Sa.	9.3	95.4	521.6	929.7	1451.3	35.9	64.1	
3	350—360° (corr. 358—368°)	Benzol . . .	0.2	2.7	57.1				
		Körper							
		Schmp. 110°	0.5						
		Benzophenon	1.2	14.0	146.7	146.7			
		Benzil	6.0	60.6		635.6			
		Harz	1.5						
	Sa.	9.4	77.3	203.8	782.3	986.1	20.7	79.3	

Aus beiden Versuchsreihen mit Palladium- und mit Platin-Mohr kann man entnehmen, dass das aus den auftretenden Zersetzungsproducten berechnete relative Verhältniss von Kohlenoxyd zum Wasserstoff mit dem bei den früheren Versuchen wirklich auftretenden annähernd übereinstimmt. Die absolute Menge der bei der Zersetzung auftretenden Gase bleibt freilich in den meisten Fällen hinter der aus den Zersetzungsproducten berechneten zurück, was seinen Grund vielleicht darin hat, dass die entstehenden Gase theilweise in Nebenprocessen (Entstehung von Hydrobenzoïn und Harzen) wieder aufgebraucht werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

482. **E. Knoevenagel und J. Fuchs: Ueber das Verhalten des Dihydrolutidindicarbonsäurediäthylesters bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Palladiummohr.**

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

Nach unseren Beobachtungen zeigt der Dihydrolutidindicarbonsäureester die Eigenschaft, beim Erhitzen auf höhere Temperaturen Wasserstoff abzuspalten. 2 g Ester lieferten beim allmählichen Erhitzen bis auf 300° in 2 Stunden 13 ccm Wasserstoff.

Dieser Dissociationsvorgang kann durch Zusatz geringer Mengen Palladiummohr ganz wesentlich beschleunigt werden. 2 g Ester lieferten nach Zusatz von 0.1 g Palladiummohr beim allmählichen Erhitzen auf 300° schon in 1 Stunde mehr als 100 ccm Wasserstoff.

Diese ersten Versuche veranlassten uns, das Verhalten des Dihydrolutidindicarbonsäureesters bei höheren Temperaturen in Gegenwart von Palladiummohr näher zu studiren.

Der Ester wurde in der Folge in einer einseitig zugeschmolzenen, etwa 50 cm langen Röhre erhitzt, die mittels eines zweifach durchbohrten Gummistopfens einerseits mit einem Kohlensäureapparat mit Waschflasche (concentrirte Schwefelsäure) und andererseits mit einem Schiff'schen Apparat (Kalilauge 1:1) in Verbindung stand. Nach dem Einfüllen des Dihydrolutidindicarbonsäureesters und des Palladiummohrs wurde der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt und auf zweckentsprechende Weise auf die gewünschte Temperatur gebracht. Das entwickelte Gas wurde aus dem Schiff'schen Apparat in eine