

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.

418. 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 Weise¹⁾ 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

¹⁾ 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 gezeigt¹⁾, 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. $V = 39.4$ 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-

¹⁾ 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 Wasserstoffstrome 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.

Steigert man die Temperatur bei fortlaufender Wasserstoffzufuhr, so beobachtet man, daß bis 200° die Hydrogenisation sehr günstig verläuft, oberhalb dieser Temperatur aber der umgekehrte Prozeß — die Dehydrogenisation — hervortritt. Das Gleichgewicht scheint gegen 200° zu liegen.

Die katalytische Spaltung von Hexamethylenkohlenwasserstoffen unter dem Einfluß von Palladium ist sozusagen spezifisch. Hexan z. B. wird nicht dehydrogenisiert, wie ich mich durch den Versuch überzeugt habe; einigermaßen merkliche Dehydrogenisation unter dem Einflusse von Palladium findet auch beim Pentamethylen und Methyl-pentamethylen nicht statt, wenigstens nicht unterhalb 300°. Dies Verhalten ist sehr charakteristisch und stellt eine scharfe Grenze zwischen die fünf- und sechsgliedrigen Kohlenstoffringe. Diese Eigentümlichkeit erlaubt, mittels der Katalyse die Kohlenwasserstoffe der Cyclopentan-Reihe von denjenigen der Cyclohexan-Reihe zu trennen, indem nur letztere in aromatische umgewandelt werden.

Gegenwärtig beschäftige ich mich mit dem ausführlicheren Studium des Anwendungsgebietes der Dehydrogenisations-Katalyse mittels Palladium. Es ist hervorzuheben, daß auch Platin in Form von Platinschwarz, auf die gleiche Art wie Palladium dargestellt, ebenfalls, wenn auch in etwas geringerem Grade, die Fähigkeit besitzt, unter den angegebenen Bedingungen die Dehydrogenisation der Hexamethylen-Kohlenwasserstoffe hervorzurufen.

14.2 ccm Hexamethylen lieferten nach dem ersten Überleiten über Platinschwarz 5.92 l Gas, d. i. 62.5 % der Theorie. Nach dem zweiten Passieren wurden noch 2.13 l, d. i. im ganzen 85 % der theoretischen Menge Wasserstoff nach zweimaligem Berühren des Hexamethylens mit dem auf 300° erhitzten Katalysator erhalten. Hier beginnt die Dehydrogenisation schon bei 200°.

Nicht jedes Präparat von Platinschwarz ist imstande, die Dehydrogenisations-Katalyse hervorzurufen. Platinschwarz z. B., aus Platinchlorid durch Reduktion mittels Zink stauberhalten, vermag nur eine schwache Katalyse zu bedingen.

Von anderen Metallen wurde in diesem Sinne Kupfer untersucht, dessen dehydrogenisierende Wirkungen auf Alkohole von Sabatier und Senderens entdeckt wurden. Das Kupfer (Asbest wurde mit konzentrierter Kupfernitratlösung getränkt, geglüht und das Kupferoxyd mittels Wasserstoff reduziert) ist gegenüber Hexamethylen vollkommen inaktiv, und bei 300° wird keine Katalyse beobachtet. Indessen wurde Alkohol durch dasselbe Kupfer leicht in Aldehyd und Wasserstoff gespalten.

Zusammenfassung.

1. Die Dissoziation von Hexamethylen und Methyl-hexamethylen in Wasserstoff und Benzol resp. Toluol wird von Palladium (auch Platin) **enorm** stark katalytisch beeinflusst.

2. Diese Dehydrogenisations-Katalyse beginnt schon bei 170° und erreicht ihr Maximum gegen 300°.

3. Bei tieferer Temperatur und in einer Wasserstoffatmosphäre ruft dasselbe Palladium die umgekehrte Reaktion — leichte und rasche Hydrogenisation des Benzols — hervor.

4. Der Gleichgewichtszustand bei der Hydrogenisation scheint gegen 200° zu liegen.

5. Palladium ist ein spezifischer Dehydrogenisations-Katalysator nur für Cyclohexan-Kohlenwasserstoffe.

Bei der Fortsetzung der Versuche möchte ich mir auf einige Zeit die ungestörte Bearbeitung des Gebiets in der angegebenen Richtung — Dehydrogenisations-Katalyse mittels der Metalle der Palladium- und Platingruppe — vorbehalten.

**414. Fritz Ullmann und Ernst Knecht:
Über Anthrachinon-thioxanthone¹⁾.**

[Mitteilung aus dem Tech.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1911.)

Vor einiger Zeit hat F. Ullmann in Gemeinschaft mit P. Ochsner²⁾ und M. Sone³⁾ gezeigt, daß die Anthrachinon-acridone Küpenfarbstoffe sind. So färbt das vom β -Amino-anthrachinon sich ableitende 1.2-Anthrachinon-acridon, Baumwolle in orangen Tönen an, während die isomere 2.1-Verbindung ein blautichiges Rot liefert. Führt man in diese Verbindung einen weiteren Acridonrest ein, so entsteht das violette, sich vom 1.5-Diamino-anthrachinon ableitende Anthrachinon-diacridon⁴⁾. Wir haben in der nachfolgenden Arbeit die Wirkung untersucht, welche durch den Ersatz der —NH-Gruppe in den Anthrachinon-acridonen durch —S— auf die Farbe hervorgerufen wird. Es sollten also mit anderen Worten die Anthrachinon-acridone mit den Anthrachinon-thioxanthonen verglichen werden, die sich zu

¹⁾ Vorl. Mitteilung B. 43, 539 [1910]. ²⁾ A. 381, 1 [1911]

³⁾ A. 380, 336 [1911].

⁴⁾ Indanthrenviolett RN extra der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.