

63. Heinrich Wieland: Über Hydrierung und Dehydrierung.

[Mitteilung aus dem Chem. Lab. der Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. Februar 1912.)

Durch die Untersuchungen von Sabatier und seinen Mitarbeitern ist bekannt geworden, daß der durch fein verteilte Metalle, wie Nickel, Kupfer, Silber, Platin katalysierte Vorgang der Wasserstoffaufnahme bei erhöhter Temperatur revertiert werden kann. So zerfällt Äthan, das bei ungefähr 200° aus Äthylen und Wasserstoff entsteht, bei 250—300° wieder in diese beiden Bestandteile zurück. Dem Reaktionsbild liegt also bei den Grenztemperaturen sicherlich ein Gleichgewicht von der Form $\text{CH}_2:\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3.\text{CH}_3$ zugrunde. Schon vor Sabatier hat Ipatiew die Dehydrierung in der Reihe der Alkohole unter Anwendung von Kupfer als Kontaktmetall untersucht, und vor 9 Jahren hat Knoëvenagel¹⁾ mit mehreren Schülern die wasserstoff-abspaltende Wirkung des Palladiums bei den Alkoholen Benzhydrol und Benzoin, an hydro-aromatischen Systemen beim Dihydro-terephthalester und beim Dihydro-lutidin-dicarbonester, ebenfalls bei erhöhter Temperatur, studiert. Den gleichen Katalysator benutzt Zelinisky²⁾, der in mehreren neuen Arbeiten aus hydrierten Benzolen Wasserstoff abspaltet. So wird festgestellt, daß Cyclohexan, über Palladiumschwarz geleitet, bei 170° anfängt, Wasserstoff abzugeben und in Benzol überzugeben, und daß bei ungefähr 200° ein Gleichgewicht der folgenden Form existiert $\text{C}_6\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$.

Die schöne Methode von Paal³⁾, nach der man mit Hilfe von kolloidalem Palladium Wasserstoff an Doppelbindungen verschiedener Art bei gewöhnlicher Temperatur anlagern kann, schließt, erweitert durch das von Fokin⁴⁾ und Willstätter⁵⁾ geübte Verfahren, nun auch die theoretische Möglichkeit in sich, daß dieser Hydrierungsprozeß reversibel ist. Es läßt sich annehmen, daß, wenigstens in vielen Fällen, die Wasserstoffaufnahme mit äquivalenten Mengen nicht vollständig verläuft, sondern bei einem Gleichgewicht Halt macht, das bei der bis jetzt angewandten präparativen Methodik — große Wasserstoffkonzentration — zum Endziel der völligen Hydrierung verschoben wird. Ist aber die Möglichkeit eines Gleichgewichts gegeben, so muß es auch von seiten der hydrierten Verbindung erreichbar sein. Wenn also z. B. Chinon durch die äquimolekulare Wasserstoffmenge bei Ge-

¹⁾ B. 36, 2816 u. f. [1903]. ²⁾ B. 44, 2305, 3121 [1911]; C. 1912 I, 139.

³⁾ B. 38, 1406 [1905]; 40, 2209 u. a. [1907].

⁴⁾ *J.R.* 38, 406 [1906]; 39, 608 [1907].

⁵⁾ B. 41, 1475, 2199 u. a. [1908].

genwart von Palladium nicht vollständig in Hydrochinon übergeht, so muß Hydrochinon durch den gleichen Katalysator in dasselbe Gleichgewicht gebracht werden können, d. h. Hydrochinon muß zum Teil in Chinon und Wasserstoff zerfallen. Es müßte demnach möglich sein, ganz allgemein, je nach dem Potential des fixierten Wasserstoffs ihn mit Hilfe von fein verteiltem Palladium oder Platin herauszunehmen.

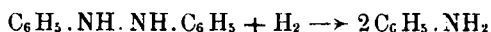
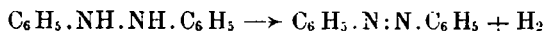
Von diesen Erwägungen ausgehend, habe ich schon vor einem halben Jahre mit Versuchen begonnen, die Umkehrung der durch Palladium katalysierten Hydrierung bei gewöhnlicher Temperatur zu untersuchen.

Damit ein absolut zuverlässiges Bild von den Vorgängen erhalten wurde, war es nötig, ein vollkommen sauerstofffreies Palladiumschwarz darzustellen und während der Reaktion jeden Luftzutritt peinlich fernzubehalten. Sonst wird durch eine katalytisch beschleunigte Oxydation gar leicht eine Dehydrierung vorgetäuscht. Freilich wurde stets außer dem Produkt der Dehydrierung auch der vom Palladium aufgenommene Wasserstoff bestimmt, aber in einigen Fällen entzog er sich der Feststellung, da er in eine sekundäre Reaktion eingetreten war.

Um gleich das oben angeführte Beispiel zu besprechen, so kann man in der Tat eine wäßrige Lösung von Hydrochinon durch Schütteln mit Pd-Schwarz teilweise zu Chinon dehydrieren, und zwar läßt sich die an sich geringe Menge des entstehenden Chinons steigern, wenn man, ganz ähnlich wie bei der Hydrierung die Konzentration des Wasserstoffs, so hier die Konzentration des wasserstoffbindenden Stoffes, des Palladiums, steigert. Hier wirkt ja das Metall nicht mehr im Sinne eines Katalysators, sondern als reagierende Masse, und seine Vermehrung bewirkt bei der im heterogenen System verlaufenden Reaktion eine Verminderung der Wasserstoffkonzentration, was mit einer Gleichgewichtsverschiebung in der erwünschten Richtung zusammenfällt.

Vollständiger als beim Hydrochinon erfolgt die Dehydrierung beim Hydrazobenzol, Dihydro-naphthalin und in geringem Maße beim Dihydro-anthracen.

Die farblose Benzollösung von Hydrazobenzol färbt sich beim Schütteln mit Palladiumschwarz sofort gelb und enthält nach einigen Stunden keine Spur von Hydrazobenzol mehr; statt seiner sind Azobenzol, Anilin und Wasserstoff, der im Palladium gebunden ist, entstanden. Hier gehen also die Reaktionen der Dehydrierung und der Hydrierung:

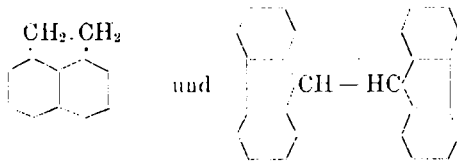


nebeneinander her, die erste mit größerer Geschwindigkeit. Azobenzol wird nicht hydriert.

Ähnlich ist der Gang der Dehydrierung beim Dihydronaphthalin. Ohne Lösungsmittel reagiert der Kohlenwasserstoff manchmal schon in der Kälte sofort unter heftiger Erwärmung; beim Erkalten kristallisiert Naphthalin aus. Will man diesen anschaulichen Versuch der katalysierten Dehydrierung zeigen, so empfiehlt es sich, das Palladiumschwarz in den der Sicherheit halber erwärmten Kohlenwasserstoff einzutragen.

Eine Benzollösung von Dihydronaphthalin wird beim Schütteln mit Pd-Schwarz schon in einigen Stunden vollkommen verändert. Sie enthält keinen gegen Permanganat ungesättigten Kohlenwasserstoff mehr, sondern nebeneinander Naphthalin und Tetrahydronaphthalin. Die Dihydroverbindung ist also durch das Palladium in diese beiden Kohlenwasserstoffe disproportioniert worden. Der Vorgang ist gleich wie oben. Die Dehydrierung ist begleitet von der weiteren Hydrierung der Dihydroverbindung mittels des abgespaltenen Wasserstoffs. In beiden Fällen kann man den Reaktionsverlauf im Sinne des Massenwirkungsgesetzes anschaulich ändern. Bei Anwendung von viel Schwarz findet fast nur oder wenigstens weitaus überwiegend Dehydrierung statt, geringe Mengen lassen die weitere Hydrierung in starkem Umfang nebeher aufkommen.

Dihydro-anthracen wird unter den gleichen Bedingungen zu Anthracen dehydriert, jedoch verläuft die Reaktion hier mit geringerer Geschwindigkeit. Den beiden erwähnten Kohlenwasserstoffen habe ich zwei solche vom Äthylentypus gegenübergestellt, Acenaphthen und Di-biphenylenäthan:



Sie werden bei gewöhnlicher Temperatur nur spurenweise dehydriert. Der Grund ist entweder in der geringen Reaktionsgeschwindigkeit oder in der für die Dihydroverbindung ungünstigen Lage des Gleichgewichts zu suchen.

Das vorliegende Material erlaubt schon einen gewissen Einblick in die Dynamik des Hydrierungs- und Dehydrierungsvorgangs. Hydrazobenzol und die Dihydroprodukte des Naphthalins und Anthracens sind, was die Bindung der beiden typischen Wasserstoffatome anlangt, endothermische Verbindungen, d. h. ihre Verbrennungswärme ist größer

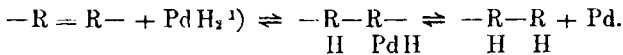
als die von Wasserstoff + Azobenzol (bezw. Naphthalin¹⁾ und Anthracen); bei ihrer Bildung wird also Energie gebunden. Sie sind daher, unter Beihilfe eines geeigneten Katalysators, zum Zerfall prädestiniert. Dagegen verläuft die Hydrierung der Äthylene exothermisch; hier ist also die Hydroverbindung begünstigt; sie dominiert sehr stark im Gleichgewicht (natürlich immer in Abhängigkeit vom chemischen Potential, das die Lage des Gleichgewichts bestimmt). Damit stimmen vollkommen die Erfahrungen überein, die man bei der Hydrierung gemacht hat. Wohl alle durch Palladium oder Platin bei gewöhnlicher Temperatur katalysierten Reaktionen sind exothermisch, während der endothermische Prozeß der Hydrierung von Benzol, Naphthalin, Anthracen und Azobenzol unter gleichen Verhältnissen nicht geleistet werden kann. Hier hat also der Dihydrokörper offenbar nur einen minimalen Anteil am Gleichgewicht.

Die Wasserstoffübertragung durch Palladium oder Platin rückt so für die Kohlenstoffdoppelbindung in eine deutliche Parallele zu der von Baeyer zuerst angegebenen Auflösung der Doppelbindung durch Permanganat oder durch Brom. Man kann also sagen, daß ungesättigte Verbindungen, die Permanganat entfärben, im allgemeinen auch katalytisch hydriert werden können. Für die Wirkung des nascenten Wasserstoffs gilt bekanntlich eher das Gegenteil: Einfache, stark ungesättigte Äthylene werden nicht hydriert, während wir aromatische Kohlenwasserstoffe (Naphthalin, Anthracen), an denen die Wirkung des Palladiumwasserstoffs versagt, hydrieren können. Das Naphthalin illustriert diese Verhältnisse sehr klar: Palladiumwasserstoff ist wirkungslos, Natrium in Alkohol reduziert zu Dihydronaphthalin; das äthylenartige Dihydronaphthalin wird durch das erste Reagens spieciend weiter hydriert, während die Wirkung von Natrium in Alkohol ausläßt.

Bei dieser Verschiedenheit in der Reaktionsweise kann die Aktivierung des Wasserstoffs durch fein verteilte Metalle nicht begründet sein in der Spaltung der Wasserstoffmoleküle, in der Bildung von nascentem (atomarem) Wasserstoff. Man wird vielmehr zu der Annahme gebracht, daß der Palladiumwasserstoff (oder allgemein der Metallwasserstoff) als solcher sich an die Doppelbindung anlagert, und daß das labile Additionsprodukt in die Dihydrosubstanz und Palladium zerfällt, das seinerseits wieder Wasserstoff aufnehmen kann.

¹⁾ Wenigstens ist der Prozeß Benzol \rightarrow Dihydrobenzol schwach endothermisch; bei den Ring-Homologen, bei welchen die Verbrennungswärmen nicht gemessen sind, dürfte eine ähnliche Beziehung herrschen. Dihydrobenzol, das nur bis jetzt nicht zur Verfügung war, wird auch sehr leicht dehydrierbar sein.

Bei der Dehydrierung wird eine analoge Zwischenstufe auftreten, die aus den oben erörterten Gründen in Dehydrokörper und Palladiumwasserstoff zerfällt. Die labile komplexe Metallverbindung steht so in der Mitte eines Gleichgewichts von folgendem Aussehen:



Einen Anhaltspunkt für das Auftreten derartiger Zwischenprodukte fand ich bei der Untersuchung der Alkohole. Methylalkohol und Äthylalkohol werden von Palladiumschwarz unter beträchtlicher Erwärmung aufgenommen. Durch Auswaschen mit Wasser und durch langes Evakuieren werden sie nur langsam wieder entfernt; die Alkohole haben also ihre normale Tension fast ganz eingebüßt. Nach längerem Schütteln findet man im überschüssigen Alkohol Aldehyd vor, und zwar beim Äthylalkohol schneller als beim Methylalkohol; das Palladium hat gleichzeitig Wasserstoff aufgenommen. Daß der vom Palladium aufgenommene Alkohol vor der Dehydrierung nicht einfach gelöst oder adsorbiert ist, geht aus folgender Beobachtung hervor. Schüttelt man die frisch bereitete Suspension, die noch keine Spur von Aldehyd, also auch nicht von Wasserstoff enthält, mit Chinon, so wird dieses in kurzer Zeit zu Hydrochinon reduziert, während gleichzeitig Aldehyd gebildet wird. Ich kann mir nun nicht vorstellen, daß diese starke Aktivierung der Wasserstoffatome im Alkohol einfach durch den Lösungszustand erklärt werden kann, denn eine Lösung von Alkohol in irgend einem anderen, auch festen Lösungsmittel, hat diese Eigenschaft nicht. Daher glaube ich, daß hier labile Additionsverbindungen, etwa von der Form $\begin{array}{c} -C-OH \\ | \\ PdH \end{array}$ oder $\begin{array}{c} -C-(O-PdH^2) \\ | \\ H \end{array}$ vorliegen, die durch Verdrängung des Alkohols wieder rückwärts zerfallen können. Gleichzeitig ist die Möglichkeit zur Spaltung in Aldehyd und Palladiumwasserstoff gegeben, während die Reaktion mit Chinon sich aus dem nach Art des Palladiumwasserstoffs veränderten Charakter des Wasserstoffs ableiten läßt. Aus dieser Veränderung erklärt sich auch der Mechanismus einer lange

¹⁾ Ich gebe hier dem Palladiumwasserstoff der einfachen Formulierung wegen die Zusammensetzung PdH_2 , ohne ihn dabei als scharf charakterisierte chemische Verbindung anzusehen. Im übrigen scheint sich mir die Auffassung, daß im Palladiumwasserstoff eine feste Lösung vorliegt, in der eine geringe Menge chemisch gebundenen Wasserstoffs mit viel gelöstem im Gleichgewicht steht, mit allen Tatsachen gut zu vertragen.

²⁾ Die Veränderung der Affinitätsverhältnisse kann man natürlich ebenso gut durch Annahme von Nebervalenz-Bindung plausibel machen.

bekannten und viel benutzten Erscheinung, nämlich der Entzündung von Alkohol-Dämpfen an Platin oder Palladium. Es ist der in der Palladium-Alkohol-Verbindung aktivierte Wasserstoff, der wie durch Chinon durch den Luftsauerstoff verbrannt wird und dabei neben Aldehyd die für die Entflammung des umgebenden Dampfes nötige Temperatur liefert.

In den höheren Reihen zerfallen diese primären Additionsprodukte viel rascher; so erhält man aus Propylalkohol schon nach 14 Stunden gut nachweisbare Mengen von Aldehyd, und Benzylalkohol gibt sofort beim Zusammenbringen mit Palladiumschwarz Wasserstoff ab, um in Benzaldehyd verwandelt zu werden. Da die Dehydrierung der Alkohole ein endothermischer Prozeß ist, ebenso wie die des Hydrochinons, so sieht man, daß hier die Reaktion nicht durch die Wärmetönungen, sondern von spezifischen Affinitätsäußerungen beherrscht wird. Obwohl die Hydrierung der Aldehyde exothermisch verläuft, geht sie bei Anwendung von Palladiumwasserstoff äußerst langsam vor sich. Acetaldehyd nimmt in der Schüttelflasche bei Gegenwart von kolloidalem Palladium kaum Wasserstoff auf, und auch bei einem Überdruck von 2 Atmosphären waren 2 g innerhalb von zwei Tagen nur zum kleinsten Teil hydriert. Ähnliche Wahrnehmungen haben Skita und Ritter bei Ketonen und beim Phenylacetaldehyd gemacht¹⁾. Es ergibt sich daraus, daß der Aufnahme des Palladiumwasserstoffes an die C:O-Doppelbindung ein chemischer Widerstand im Wege ist.

Experimentelles.

Die Darstellung eines wirksamen, sauerstoff-freien Palladiumschwarzes ist für die Dehydrierungsversuche naturgemäß von größter Wichtigkeit. Um vor Oxydationen ganz sicher zu sein, habe ich meine Präparate stets absichtlich schwach mit Wasserstoff angeätzt, und für die folgenden Versuche nur Schwarz verwandt, das pro g 5–10 ccm Wasserstoff enthielt. Ein derartiges Präparat gewinnt man bei einiger Übung auf folgende Weise: Eine 0.5-proz. Lösung von Palladiumchlorür wird durch Einleiten von Wasserdampf rasch auf 80° gebracht; dann neutralisiert man mit 20-prozentiger Natronlauge soweit, daß kein Niederschlag von Hydroxydul sich abscheidet, setzt die Hälfte der berechneten Menge Ameisensäure zu, macht im Moment der stärksten Kohlensäureentwicklung deutlich alkalisch und gießt hierauf sofort das Doppelte der zuerst angewandten Menge Ameisensäure ein; die Reaktion soll dabei schwach alkalisch bleiben.

¹⁾ B. 43, 3393 [1910].

Die ganze Operation muß sehr rasch ausgeführt werden, da einerseits das Palladium nicht zu viel Wasserstoff aus der Ameisensäure aufnehmen, andererseits das braune, schwieriger reduzierbare Hydroxydul nicht zur Fällung kommen soll. Auch erhält man nur durch rasche, heiße Fällung voluminöse, leicht filtrierbare Niederschläge von tiefschwarzer Farbe; braunstichige, die Sauerstoff enthalten, sind nicht brauchbar. Das gefällte Schwarz stellt man eine halbe Stunde lang zum Absitzen auf das siedende Wasserbad, dekantiert mehrere Male unter Nachwaschen mit heißem ausgekochtem Wasser und bringt dann die schwammige Masse auf eine große Filterplatte, auf der man unter schwachem Saugen noch so lange mit heißem Wasser nachwäscht, bis die alkalische Reaktion vollkommen verschwunden ist. Der zusammengepreßte Niederschlag — der jedoch nicht durch Durchsaugen von Luft entwässert werden darf — wird dann in eine Pulverflasche gebracht und in dieser im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und festem Ätzkali getrocknet. Vor dem Öffnen wird der Exsiccator mit Stickstoff gefüllt und beim Abschieben des Deckels durch sofortige Einführung eines Kohlensäurestroms in die Mündung der Flasche jeder Luftzutritt abgehalten. Die Entnahme zu Versuchen geschah mit einem umgebogenen Glasrohr, das von Kohlensäure durchströmt war; die Versuchsgefäße waren mit dem gleichen Gas angefüllt. Zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts wurde das Palladiumschwarz unter den beschriebenen Kautelen in ein Reagenrohr aus Quarz gebracht, das mit einem Kohlensäureapparat und mit einem Azotometer verbunden war. Durch Erhitzen wurde der Wasserstoff dann ausgetrieben. Es zeigte sich, daß der bei einer chemischen Reaktion aufgenommene Wasserstoff eine weit größere Haftintensität besitzt, als der molekular aufgenommene.

So gab ein mit Ameisensäure gewonnenes Präparat, das pro g 25 ccm Wasserstoff enthielt, bei 8-stündigem andauerndem Saugen im 9-mm-Vakuum, so gut wie nichts mehr ab, und auch beim Erhitzen im Metallbad wurde bis 340° nur der kleinste Teil des gebundenen Gases abgegeben. Es wurde deshalb meist mit freier Flamme bis zum Glühen erhitzt, wobei das schwarze Palladium in eine kompakte grauweiße, fast silberfarbene Modifikation sich verwandelt. Da das Austreiben in Kohlensäure-Atmosphäre vorgenommen wird, tritt bei der hohen Temperatur teilweise die Reaktion



ein. Man erhält neben Wasserstoff in Mengen von 10 bis zu 70 % Kohlenoxyd, dessen Volumen aber bei der Auswertung des Resultats dem Wasserstoff gleichgesetzt werden kann. Beim Liegen an der Luft wird das wasserstoffhaltige Palladium nach 1--2 Std. vollkommen gasfrei.

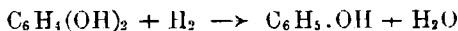
Bei den nachstehenden Versuchen wurde der zu dehydrierende Körper meist in Lösung von Wasser oder Benzol mit dem Schwarz in einer kleinen, dicht schließenden Flasche auf der Maschine geschüttelt, gewöhnlich über Nacht, ca. 14 Stdn. lang. Dann wurde vorsichtig an der schwach saugenden Pumpe abfiltriert, bei organischen Lösungsmitteln erst mit diesen, dann mehrfach mit Aceton und schließlich 6—8-mal mit ausgekochtem kaltem Wasser gewaschen. Mit organischen Substanzen darf das Palladiumschwarz nicht im Quarzrohr erhitzt werden, da selbst bei allmählichem Verdampfen im Metallbad Einschlüsse bleiben, die bei höherer Temperatur Wasserstoff und gasförmige Kohlenwasserstoffe geben.

Hydrochinon. 1. 0.6 g in 8 ccm Wasser mit ca. 0.5 g Palladiumschwarz 14 Stdn. geschüttelt. Nach dieser Zeit sind charakteristische Chinhydronekrystalle ausgeschieden; die Lösung enthält außerdem freies Chinon. In 0.42 g Palladium sind 6 ccm Wasserstoff (nach der Gasanalyse 40 % CO enthaltend).

2. 0.3 g Hydrochinon in 3.5 ccm Wasser mit ca. 0.6 g Palladium. Die gleichen Erscheinungen wie bei 1. 0.42 g enthalten 8.4 ccm Wasserstoff (mit 36 % CO).

3. Versuch mit stark angeätztem Palladiumschwarz, pro g 24 ccm Wasserstoff enthaltend. 0.4 g wurden erst durch vierstündiges Schütteln mit einer wäßrigen Chinonlösung von 0.04 g vom Wasserstoff befreit. Nach dem Absitzen wurde die Lösung abpipettiert, zweimal mit Wasser gewaschen und dann mit einer Lösung von 0.3 g Hydrochinon in 5 ccm Wasser 14 Stdn. lang geschüttelt; alles unter vollkommenem Luftabschluß. Es hatte sich Chinhydrone in tiefgrünen Krystallen abgeschieden. Vorsichtig filtriert und mit Aceton, zuletzt mit Wasser gewaschen. Vom Palladium enthielten 0.25 g 12 ccm Wasserstoff.

Erhitzt man Hydrochinon trocken mit Palladiumschwarz, so ist bis gegen 200° keine Reaktion wahrnehmbar; bei 220° wird Wasser abgespalten und mit steigender Temperatur in reichlicher Menge Phenol gebildet, das man abdestillieren kann. Hierbei wird der abgespaltene Wasserstoff zur Reduktion von überschüssigem Hydrochinon



verwendet, während das offenbar zuerst auftretende Chinon in eine braune, wasserlösliche Substanz übergeht.

Dihydro-naphthalin. 0.7 g in 3 ccm Benzol gelöst, mit 0.7 g Schwarz geschüttelt. Schon nach 4 Stdn. ist die Lösung gegen Permanganat beständig und hinterläßt beim Verdunsten krystallisiertes Naphthalin neben öligem Tetrahydro-naphthalin. Wegen der gleichzeitig erfolgenden Reduktion enthält das Palladium wenig Wasserstoff. 0.4 g gaben 8 ccm. Zur Trennung vom Naphthalin und Tetra-

hydronaphthalin wurden 3 g Dihydronaphthalin mit 1.5 g Schwarz katalysiert. Der Inhalt der Benzollösung wurde nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ausgefroren und so die Hauptmenge des Naphthalins durch Absaugen beseitigt. Das ölige Filtrat wurde durch Destillation in 3 Fraktionen zerlegt, deren mittlere abermals fraktioniert destilliert wurde. Die kleine Mittelfraktion gab bei der Verbrennung die auf Tetrahydronaphthalin stimmenden Werte, sie war gesättigt gegen Permanganat, ließ bei der geringen Menge eine genaue Siedepunktbestimmung allerdings nicht zu.

0.2068 g Sbst.: 0.6869 g CO₂, 0.1660 g H₂O.

C₁₀H₁₂ Bcr. C 90.90, H 9.09.

Gef. » 90.59, » 8.98.

Naphthalin ist ebenso wie Benzol und Anthracen gegen Palladiumwasserstoff absolut resistent; selbst bei einem Wasserstoffüberdruck von 2 Atm. war im Verlauf von 2 Tagen in wäßrig-alkoholischer Lösung keine Hydrierung festzustellen. Dagegen geht Dihydronaphthalin glatt in den tetrahydrierten Kohlenwasserstoff über.

Dihydroanthracen. Rasch und bequem entsteht dieser Kohlenwasserstoff beim Eintragen von 20 g Natrium in die siedende Suspension von 10 g Anthracen in 250 ccm Alkohol. Nach der Zersetzung mit Wasser wird der ausgefallene Niederschlag getrocknet und, da er noch unverändertes Anthracen enthält, noch einmal ebenso behandelt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ist der Kohlenwasserstoff rein. Schöne, breite Nadeln vom scharfen Schmp. 105°. Die Ausbeute ist gut.

Zur Dehydrierung wurden 0.2 g in 2 ccm Benzol mit 0.4 g Palladiumschwarz 14 Stdn. lang geschüttelt. Anthracen hat sich nach dieser Zeit in flimmernden, über dem Metall schwebenden Blättchen ausgeschieden. Die vorsichtig filtrierte Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten des Benzols ein Gemisch von Anthracen und unverändertem Dihydroanthracen. Nach zweimaliger Krystallisation aus wenig Benzol wird das Anthracen in schillernden Blättern vom Schmp. 197—198° erhalten. 0.32 g des angewandten Schwarzes enthielten 7.8 ccm Wasserstoff (mit 25 % CO). Mit stark wasserstoffhaltigem Schwarz läßt sich Anthracen nur in geringen Mengen erhalten.

Hydrazobenzol. Hier geht die Dehydrierung am raschesten vor sich und eignet sich wegen der Farbänderung sehr gut zur Demonstration. Man schüttelt 0.3 g Hydrazobenzol in 5 ccm Benzol in CO₂-Atmosphäre mit 0.8 g Palladiumschwarz. Nach zwei Stunden schon ist kein Hydrazobenzol mehr vorhanden (Benzidinreaktion!)¹⁾,

¹⁾ Ich habe bei dieser Gelegenheit festgestellt, daß die ätherische Lösung von Hydrazobenzol durch ätherische Salzsäure nicht vollständig in salzsaures Benzidin verwandelt wird, sondern daß neben dem Benzidinsalz in nicht unbedeutender Menge salzsaures Hydrazobenzol krystallinisch mit ausfällt. Zur Trennung braucht man den wiederholt mit Äther gewaschenen

sondern neben viel Azobenzol findet man geringe Mengen von Anilin. Vom Palladium gaben 0.7 g 28 ccm Wasserstoff (mit ca. 50% CO). Ein anderer Versuch wurde mit einem Präparat von Schwarz, das pro Gramm 24 ccm Wasserstoff enthielt, angestellt und zwar mit nur 0.3 g auf 0.3 g Hydrazobenzol. Dabei wurde ein kaum erhöhter Wasserstoffgehalt im Palladium gefunden, dagegen eine große Menge von Anilin, die etwa 40—50% vom angewandten Hydrazobenzol ausmachte. Hydrazobenzol wird also durch Palladiumwasserstoff leicht zu Anilin reduziert, während Azobenzol, wenigstens unter den hier angewandten Bedingungen, nicht angegriffen wird.

Die Alkohole.

Wenn man in Methylalkohol in der öfters beschriebenen Weise Palladiumschwarz einträgt, so läßt sich eine deutliche Reaktion wahrnehmen, die von einer Temperaturerhöhung um 5—10° (bei Mengen 1—2 ccm Alkohol und 0.5 g Palladium) begleitet ist. Dabei wird keine Spur von Aldehyd gebildet, auch nach eintägigem Schütteln ist derselbe nicht nachweisbar. Erst nach einigen Tagen findet man Formaldehyd in Gestalt von wenig Trioxymethylen vor; gleichzeitig kann man jetzt auch Wasserstoff im Palladium nachweisen. Trägt man aber in den Methylalkohol gleich nach dem Schwarz Chinon ein und schüttelt, so ist nach weniger als einer halben Stunde 0.1 g völlig reduziert, und in weiteren 6 Stunden werden noch 0.2 g Chinon in Hydrochinon verwandelt. Das gleiche gilt für den Äthylalkohol mit dem Unterschied, daß hier bei Anwendung von wasserstoffarmem Schwarz nach 14-stündigem Schütteln Aldehyd und Wasserstoff in erheblichen Mengen anzutreffen sind. Bei einem solchen Versuch wurden in 0.47 g Palladium nach zehnmaligem, gründlichem Waschen mit Wasser 11.2 ccm Wasserstoff gefunden.

Propylalkohol. Beim Zusammengeben ebenfalls Temperaturerhöhung. Nach dem Schütteln wie oben deutliche Aldehydreaktion mit fuchsinschweflicher Säure; 0.35 g Palladium enthielten 8 ccm Wasserstoff.

Benzylalkohol. Beim Eintragen des Schwarzes findet unter Erwärmung sichtliche Reaktion statt.

Benzaldehyd ist sofort nachweisbar. Nach dem Schütteln über Nacht wurde der Benzaldehyd in Benzaldoxim verwandelt und so sicher nachgewiesen. 0.38 g Palladium enthielten 22 ccm Gas.

Niederschlag nur mit verdünnter Salzsäure und Äther zu schütteln und findet dann in Äther sehr reines Hydrazobenzol vom Schmp. 130°. Diese kleine Beobachtung könnte vielleicht für die Frage nach dem Mechanismus der Benzidin-Umlagerung von Bedeutung sein.
