

reine Verbindung $C_7H_7 \cdot Si_3O_6H$ ($= C_7H_7 - SiO - O - SiO - O - SiO - OH$) dar, die 30,7% C, 2,9% H und 31,2% Si erwarten läßt.

Diese Versuche sind in Prof. Kippings Laboratorium im Nottingham University College ausgeführt und auch auf von Prof. Kipping gegebene Anregungen hin in Angriff genommen worden; an der experimentellen Durchführung, wie auch an den theoretischen Entwicklungen hat Hr. Prof. Kipping jedoch keinen Anteil gehabt. Die Versuche sind bisher leider noch nicht zu vollständigem Abschluß gekommen, einerseits, weil sich der Verfasser vor drei Jahren gezwungen sah, die Arbeit vor ihrer Beendigung aufzugeben, und andererseits, weil die von ihm erhaltenen, in Wasser und organischen Solvenzien unlöslichen Stoffe nicht absolut rein darzustellen waren. Die Untersuchung wird jedoch noch fortgesetzt.

Hendon bei London.

264. F. W. Hinrichsen und Richard Kempf: Zur Frage der Hydrirung des Benzols.

[Mitteilung aus dem Kgl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde.]

(Eingegangen am 28. Juni 1912.)

Vor kurzem haben Willstätter und Hatt¹⁾ in dieser Zeitschrift mitgeteilt, daß es ihnen im Gegensatz zu den früher von verschiedenen Seiten²⁾ erhaltenen Ergebnissen gelungen sei, aromatische Verbindungen in reinem Zustand nach dem zuerst von Fokin³⁾ benutzten Verfahren mittels Wasserstoff in Gegenwart von Platin zu reduzieren. Die Arbeit von Willstätter und Hatt veranlaßt uns, schon jetzt einige Versuchsergebnisse zu veröffentlichen, welche die von den genannten Forschern gemachten Beobachtungen durchaus bestätigen.

Seit längerer Zeit sind wir mit Versuchen beschäftigt, Kautschuk bei niedriger Temperatur mittels Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr zu hydrieren. Da bisher übereinstimmend angegeben wurde²⁾, daß Benzol unter diesen Bedingungen nicht angegriffen werde, so wandten wir zunächst den Kautschuk in benzolischer Lösung an. Hierbei konnten wir erhebliche Wasserstoffabsorption feststellen. Ein quantitativer Versuch ergab, daß eine Lösung von 1,98 g Kautschuk in 250 ccm Benzol (thiophenfrei) nach längerem

¹⁾ R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1471 [1912].

²⁾ S. Fokin, Z. Ang. 22, 1496 [1909]. — H. Wieland, B. 45, 484 [1912]. — Vergl. auch R. Willstätter und E. Waser, B. 44, 3428 [1911].

³⁾ S. Fokin, Jk. 39, 607 [1907]; C. 1907, II, 1324. — Siehe auch: Derselbe, Jk. 38, 419 [1906]; C. 1906, II, 758.

Schütteln mit Platin und Wasserstoff bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur nach und nach etwa 20 l Wasserstoff¹⁾ verschluckte. Da sich unter der Annahme, daß das Kautschuk-Molekül 4 Atome Wasserstoff aufzunehmen imstande ist, für die angewandte Menge unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen ein Verbrauch von nur etwa 700 ccm berechnete, so machte schon diese Beobachtung wahrscheinlich, daß das Benzol selbst Wasserstoff aufgenommen hatte. In der Tat gelang es, merkliche Mengen von reinem Hexahydrobenzol aus der Kautschuk-Benzol-Lösung zu isolieren.

Bestätigt wurde dann dieses Ergebnis dadurch, daß das gleiche Benzol ohne Zusatz von Kautschuk, in derselben Weise wie vorher behandelt, mit praktisch gleicher Geschwindigkeit Wasserstoff unter Bildung von Hexahydrobenzol aufnahm, wie vorher bei Gegenwart von Kautschuk. Gleichzeitig ließ sich aus dieser Beobachtung schließen, was auch durch besondere Versuche nachgewiesen wurde, daß der Kautschuk selbst unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht mit dem Wasserstoff reagiert, ferner, daß der benutzte Rohkautschuk — es handelt sich um Ceylon-Heveakautschuk²⁾, der vorher durch erschöpfende Extraktion mit Aceton von seinen Harzbestandteilen befreit worden war und nach dieser Behandlung zu etwa 98.4% aus reiner Kautschuksubstanz bestand —, keine vergiftende Wirkung auf das Platin ausgeübt hatte.

Dagegen ruft vulkanisierter Kautschuk im Gegensatz zum Rohkautschuk rasche Vergiftung des Platins hervor. So kam bei der anfänglich von uns benutzten Versuchsanordnung, bei der das Schüttelgefäß mit einem Kautschukstopfen verschlossen war, die Wasserstoffabsorption nach einiger Zeit vollständig zum Stillstand. Dies steht mit der bekannten Tatsache im Einklang, daß schwefelhaltige Verbindungen auf Platinschwarz besonders starke Giftwirkung auszuüben pflegen³⁾.

Die Geschwindigkeit der Wasserstoffabsorption durch die benzolische Kautschuklösung geht aus folgenden Zahlen hervor: In der ersten Stunde wurden in Gegenwart von 0.5 g Platinmohr 169 ccm Wasserstoff verbraucht. In den folgenden Stunden sank der Betrag auf 110, 83, 78, 70 ccm u. s. f. . . Bei erneutem Zusatz von 0.5 g Platin nach etwa 14-tägigem,

¹⁾ Die Zahlen für die Gasvolumina beziehen sich auf etwa 20^o und 760 mm Druck, sind also nicht reduziert.

²⁾ Material der gleichen Lieferung hatte bereits zu anderweitigen Versuchen Verwendung gefunden. Vergl. F. W. Hinrichsen und E. Kindscher, Ch. Z. **36**, 218 [1912]; hiernach enthielt der Kautschuk noch etwa 1.3% Eiweiß und etwa 0.3% mineralische Bestandteile.

³⁾ Vergl. z. B. G. Bredig und R. Müller v. Berneck, Ph. Ch. **31**, 258 [1899].

häufig unterbrochenem Schütteln¹⁾ stieg die Absorption stark an, so daß in der ersten Stunde 480 ccm Wasserstoff aufgenommen wurden. Als am folgenden Tage ein weiteres halbes Gramm Platin hinzugefügt wurde, stieg die Menge des stündlich verbrauchten Wasserstoffs auf mehr als 1 l, nämlich bis auf 1333 ccm an.

Wir erhielten also für die Reaktionsgeschwindigkeit Werte, welche die von Willstätter und Hatt gefundenen Zahlen erheblich übertrafen²⁾.

Eine Erklärung für diese verschiedenen Befunde bietet vielleicht, ungefähr gleiche Wirksamkeit des in beiden Untersuchungsreihen benutzten Platinmohrs vorausgesetzt, die Annahme Wielands³⁾, daß die Hydrierung des Benzols ein reversibler Vorgang sei, entsprechend der folgenden Gleichung: $C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}$. Hiernach wäre zu erwarten, daß die Anwesenheit eines großen Überschusses an Benzol nach dem Massenwirkungsgesetz eine Reaktionsbeschleunigung herbeiführen muß.

Die leichte Oxydierbarkeit des Benzols zu *p*-Chinon mittels Silberperoxyd und ähnlichen Metallsuperoxyden⁴⁾ hat nunmehr in seiner leichten Reduzierbarkeit ein Analogon gefunden.

Die Trennung der verhältnismäßig geringen Menge des gebildeten Hexahydrobenzols von dem großen Überschuß unverändert gebliebenen Benzols — aus der Menge des verbrauchten Wasserstoffs berechneten sich günstigstenfalls etwa 22 g Hexahydrobenzol — gelang in befriedigender Weise durch Behandeln der Flüssigkeit mit Nitriergemisch und darauffolgende fraktionierte Destillation (Siedepunkt von Hexahydrobenzol: 80°, von Nitrobenzol: 205°)⁵⁾. Die quantitative Trennung der letzten mit übergehenden Spuren Nitrobenzol vom Hexahydrobenzol wird dadurch erleichtert, daß sich Nitrobenzol in unverdünntem Nitriergemisch merklich löst⁶⁾, während Hexahydrobenzol darin praktisch unlöslich zu sein scheint. Um festzustellen, ob in dem erhaltenen Hexahydrobenzol etwa noch unverändertes Benzol

¹⁾ Es wurde nur am Tage in den Stunden zwischen 8 und 3 Uhr geschüttelt.

²⁾ Diese Autoren verwandten 0.6 g Platin auf 1 g Benzol, also im Verhältnis zur Menge des angewandten Benzols 80-mal mehr Platin als wir, und brauchten 7 Stunden, um dieses eine Gramm Benzol vollständig zu hydrieren. Da hierzu 0.077 g Wasserstoff = etwa 920 ccm (20°, 760 mm) ausreicht, wurden im Mittel nur etwa 130 ccm pro Stunde absorbiert.

³⁾ Wieland, B. 45, 484 [1912]. ⁴⁾ R. Kempf, B. 39, 3715 [1906].

⁵⁾ Über eine andere Trennung von Cyclohexan und Benzol, durch Schütteln mit Weinsäure-äthylester, vergl. Th. St. Patterson und Al. Fleck, P. Ch. S. 26, 207 [1910]; Ch. Z. 34 Rep., 589 [1910].

⁶⁾ Über die Löslichkeit von Nitrobenzol in konzentrierter Salpetersäure liegen bereits Angaben vor: vergl. J. Marcusson, Ch. Z. 36, 413 [1912].

enthalten sei — die Siedepunkte beider Verbindungen fallen ja praktisch zusammen —, bedienten wir uns des folgenden Nachweises, der sich als ebenso scharf wie bequem erwies: Die Reaktion zwischen Benzol und Nitriergemisch verläuft unter starker Temperaturerhöhung, während beim Zusammenbringen von Hexahydrobenzol mit dem Nitriergemisch keine Wärmetönung auftritt. Wir verwendeten ein Gemisch von 41 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 36 ccm konzentrierter Salpetersäure. Beim Vermischen des von uns gewonnenen Hexahydrobenzols mit der Säure ließ sich nun keine Temperaturerhöhung beobachten. Dagegen zeigte ein Vergleichsversuch, daß bereits auf Zusatz von nur 0.1 ccm = 0.08 g Benzol die Temperatur um etwa einen vollen Grad anstieg.

Versuche, eine Lösung von Kautschuk in Benzin mit Platin und Wasserstoff zu hydrieren, ergaben ebenfalls ein negatives Resultat. Zunächst stellte sich auch hier heraus, daß das Lösungsmittel selbst (zwischen 65° und 95° siedendes »Normal-Benzin«¹⁾ von der Firma C. A. F. Kahlbaum) unter den eingehaltenen Bedingungen erhebliche Mengen Wasserstoff absorbiert.

Diese Erscheinung ist zweifellos auf den Gehalt des Benzins an ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen zurückzuführen, wie er in dem käuflichen Benzin vielfach festgestellt worden ist²⁾. Es verdient aber hervorgehoben zu werden, daß das Benzin auch nach dem Schütteln mit rauchender Schwefelsäure — ein Verfahren, das von Krämer und Böttcher³⁾ zum quantitativen Nachweis von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Benzin vorgeschlagen worden ist — ebenfalls noch Wasserstoff absorbierte, allerdings in geringerem Maße als vorher.

Damit wäre also vielleicht die Möglichkeit gegeben, mit Hilfe der Platinmethode Benzine auf ihren Gehalt an aromatischen und ungesättigten Beimengungen zu prüfen und ihn auf bequeme Weise sogar quantitativ zu bestimmen.

Als das Benzin bei der oben beschriebenen Behandlung trotz erneutem Zusatz von Platinmohr keinen Wasserstoff mehr aufnahm, wurde Kautschuk darin gelöst, frischer Platinmohr hinzugegeben und die Behandlung mit Wasserstoff fortgesetzt. Es trat keine Spur Absorption ein. Da nach den Versuchen Willstätters und seiner

¹⁾ Vergl. z. B.: G. Lunge und E. Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Berlin (Jul. Springer) 1911, Bd. III, S. 501.

²⁾ Siehe hierüber J. Marcusson, Ch. Z. **36**, 413, [1912]; vgl. ferner: derselbe, ebenda **33**, 985 [1909].

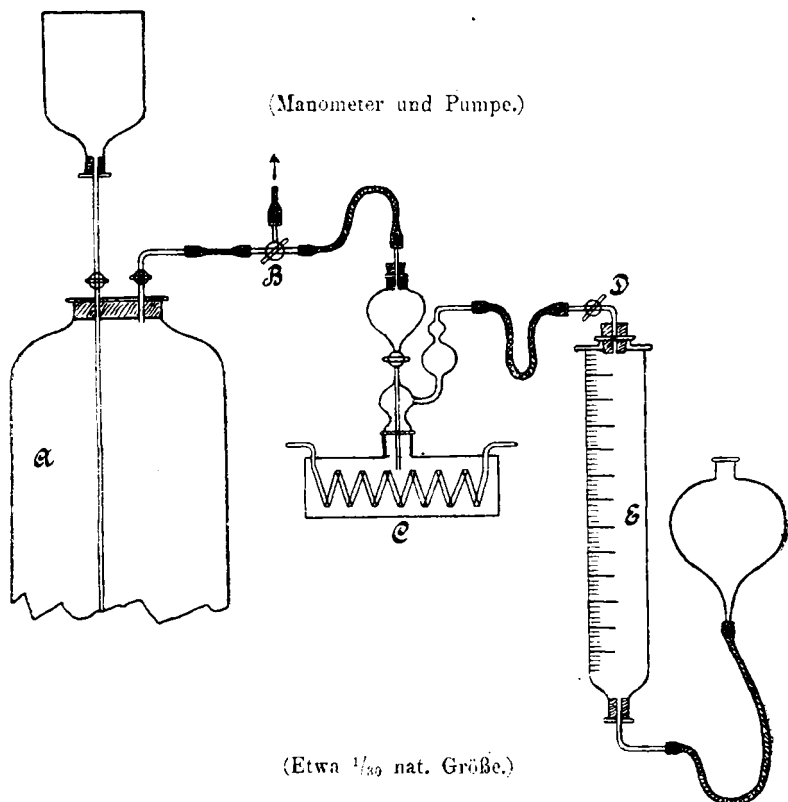
³⁾ Vergl. G. Lunge und E. Berl, loc. cit., S. 500.

Schüler¹⁾ gerade hydro-aromatische und olefinische Körper sich dadurch von den aromatischen unterscheiden, daß ihre Hydrierung besonders glatt verläuft, ist dieser negative Befund im Hinblick auf die von C. Harries aufgestellte Konstitutionsformel des Kautschuks sehr befremdend, zumal eine Vergiftung des Platins durch den Kautschuk nach unseren Versuchen (vergl. oben und Versuch 1) anscheinend nicht in Frage kommt.

Weitere Versuche, Kautschuk zu hydrieren, sind im Gange.

Die Apparatur²⁾.

Zu den Versuchen diente die beistehend skizzierte Apparatur (etwa $\frac{1}{30}$ nat. Größe), die sich auch in ähnlichen Fällen, z. B. für die katalytischen Reduktionsmethoden nach Paal und nach Skita oder für Autoxydationsversuche als praktisch erweisen dürfte.



¹⁾ Vergl. R. Willstätter und D. Hatt, B. **45**, 1471 [1912].

²⁾ Zu beziehen von den »Verein. Fabriken für Laboratoriumsbedarf«, Berlin N., Scharnhorststr. 22.

Das Gasometer *A* enthält über destilliertem Wasser reinen Wasserstoff, der insonderheit frei ist von Sauerstoff, sowie von Arsen- und Schwefelwasserstoff. Er wird aus reinem Stängenzink und verdünnter Schwefelsäure im Kippischen Apparat entwickelt und mit 5-proz. angesäuerter (H_2SO_4) Kaliumpermanganatlösung und dann mit starker Kalilauge gewaschen¹⁾. Das Gasometer steht über den Dreiweghahn *B* mit dem Schüttelgefäß *C* in Verbindung, das in einem mit Filz ausgekleideten Kästchen auf eine Schüttelmaschine gesetzt wird²⁾.

Das Kugelrohr des Schüttelgefäßes ist durch einen Schlauch mit einem einfachen Glashahn *D* und weiterhin mit dem Liter-Meßzylinder *E*, der als Sperrflüssigkeit destilliertes Wasser enthält, verbunden. Vom Dreiweghahn *B* führt eine Abzweigung über ein abgekürztes Quecksilbermanometer zu zwei parallel geschalteten Wasserstrahlpumpen nach Finkener. Der zwischen Schüttelgefäß und Meßzylinder befindliche dickwandige Kautschukschlauch wurde mit einem heißen Gemisch von Wachs und Paraffin im evakuierten Exsiccator imprägniert³⁾ und nach der Montierung am Apparat mit einer warmen Lösung von Gelatine in verdünntem Glycerin bepinselt. Diese Gelatinemischung erstarrt beim Erkalten zu einer festen Gallerte, die vollkommen elastisch bleibt und auch nach längerem Trocknen keine Risse bekommt, wie es bei Anwendung einer rein wäßrigen Gelatinelösung der Fall ist.

Experimentelles.

Zunächst wurde die Reaktionsflüssigkeit zusammen mit dem nach den Angaben von Löw⁴⁾ hergestellten Platinmoir in das Schüttelgefäß *C* eingefüllt. Nachdem dann die Schlitze am Schüttelgefäß durch Bestreichen mit einem Graphitbleistift geschmiert und gegen freiwilliges Öffnen mit Hilfe von Spiralfedern gesichert waren, wurde das ausgekochte Sperrwasser im Meßzylinder *E* mittels der Wasserstrahlpumpen bis zum Hahn *D* emporgesaugt, dieser geschlossen und die übrige Apparatur auf ca. 15 mm Druck ausgepumpt. Wurde hierauf der Hahn am Gasometer geöffnet und dieses durch Umstellung des Dreiweghahnes mit dem Schüttelgefäß verbunden und gleichzeitig gegen die Pumpen abgeschlossen, so füllte sich die Apparatur bis zum Hahne *D* mit Wasserstoff. Nun wurde wieder abgepumpt und in gleicher Weise von neuem Wasserstoff eingefüllt. Um sicher zu sein, daß jede Spur Luft aus den Gefäßen herausgespült war, wurde die Handhabung noch 1- bis 2-mal wiederholt und sodann nach Öffnen des Hahnes bei *D* auch der Meßzylinder mit dem reinen Wasserstoff gefüllt. Nach dem Schließen der Hähne am Gasometer und am

¹⁾ Vergl. G. Lunge, Ch. Z. **28**, 1169 [1904].

²⁾ Vergl. R. Kempf, Ch. Z. **30**, 475 [1906] und B. **39**, 3720 [1906].

³⁾ Vergl. C. Paal und J. Gerum, B. **41**, 809 Fußnote 1 [1908].

⁴⁾ O. Löw, B. **23**, 289 [1890].

Tropftrichter des Schüttelgefäßes, und nachdem durch Öffnen eines mit der Außenluft in Verbindung stehenden Hahnes am Manometer der Atmosphärendruck in diesem Teil der Apparatur wieder hergestellt war, konnte nun die Verbindung zwischen Schüttelgefäß und Dreiwegbahn gelöst und das Anfangsvolumen des Gases im Meßzylinder abgelesen werden. Dann wurde die Schüttelmaschine in Betrieb gesetzt und in regelmäßigen Zwischenräumen die absorbierte Gasmenge festgestellt. Kam die Absorption zum Stillstand, so konnte durch den Tropftrichter des Schüttelgefäßes jeder Zeit zugleich mit etwas neuem Lösungsmittel unter Ausschluß von Luft frischer Platinmohr nachgetragen werden, nachdem durch Senken der Niveaubirne ein geringer Minderdruck in der Apparatur hergestellt war.

Im allgemeinen wurde das Niveauwasser in der Birne 1—2 cm höher als das Sperrwasser im Meßzylinder gehalten, damit bei etwa vorhandenen kleinen Undichtigkeiten keine Luft in die Apparatur gesaugt wurde. Ebenso wurde der Wasserstoffvorrat im Gasometer stets unter dem Druck einer langen Wassersäule aufbewahrt.

Versuch 1. 1.98 g roher Plantagen-Kautschuk (siehe oben), gelöst in 250 ccm thiophenfreiem Benzol von C. A. F. Kahlbaum und 3-mal mit je 0.5 g Platinschwarz versetzt, absorbierten bei dreiwöchiger Versuchsdauer im ganzen 19.2 l Wasserstoff (gemessen bei etwa 20° und 760 mm Druck) = ca. 1.2 g H₂. Der absorbierten Wasserstoffmenge entsprechen etwa 22.4 g gebildetes Hexahydrobenzol. Als der Versuch abgebrochen wurde, betrug die stündliche Absorption noch ca. 69 ccm.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde zunächst die Benzollösung vom Platin durch Glaswolle abgegossen, dann das Benzol abdestilliert und das Destillat in 5 Portionen von je 50 ccm mit Nitriergemisch (150 g konzentrierter Schwefel- und 100 g konzentrierter Salpetersäure) behandelt. Aus dem so erhaltenen Nitrobenzol destillierte zwischen 80° und 120° ein Gemisch von Hexahydrobenzol und Nitrobenzol über, das sich durch die oben erwähnte thermische Probe beim erneuten Behandeln mit Nitriergemisch als frei von Benzol erwies. Durch nochmaliges Schütteln mit Nitriergemisch ließen sich auch die letzten Spuren Nitrobenzol, das sich in konzentrierter Salpeterschwefelsäure etwas löst, entfernen. Die zurückbleibende Flüssigkeit ging nun bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck fast bis auf den letzten Tropfen bei 80—81° über.

Der bei der Destillation der benzolischen Lösung zurückgebliebene Kautschuk addierte in Chloroformlösung bei niedriger Temperatur (etwa 0°) glatt Brom, verhielt sich also wie unveränderter Kautschuk. Falls Hydrierung eingetreten wäre, hätte erwartet werden müssen, daß der entstehende gesättigte Kohlenwasserstoff im Sinne der Kautschukformel von Harries diese Reaktion nicht zeigen würde.

Versuch 2. Als Kontrollversuch wurden 250 ccm Benzol ohne Kautschuk unter sonst ganz gleichen Bedingungen wie vorher in Versuch 1 mit 0.5 g Platinschwarz geschüttelt. Die Menge des absorbierten Wasserstoffes betrug:

	mit Kautschuk	ohne Kautschuk
in der 1. Stunde	169 ccm	186 ccm
» » 2. »	110 »	140 »
» » 3. »	82 »	114 »
» » 4. »	78 »	87 »

Ein wesentlicher Unterschied im Verlauf der beiden Versuche ist also nicht zu erkennen. Der Versuch wurde daher nach der 4. Stunde abgebrochen.

Versuch 3. 250 ccm Normalbenzin (Kahlbaum), mit 0.5 g Platinmohr geschüttelt, absorbierten:

in der 1. Stunde: 94 ccm H ₂	in der 3. Stunde: 48 ccm H ₂
» » 2. » 55 » »	» » 4. » 44 » »

Nach ca. 10-stündigem Schütteln (während vier Tagen) hatte die Absorption fast ganz aufgehört, und der Versuch wurde unterbrochen, ohne daß vorher frisches Platin zugesetzt worden wäre. In der angegebenen Zeit verschwanden im ganzen etwa 460 ccm Wasserstoff.

Versuch 4. 1.5 l Normalbenzin wurden mit einem Gemisch von 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 200 ccm rauchender Schwefelsäure (20% Anhydridgehalt) längere Zeit geschüttelt und dann mit entwässertem Glaubersalz behandelt.

250 ccm dieses Benzins, mit 0.5 g Platinmohr versetzt, absorbierten in der ersten Stunde 98 ccm Wasserstoff, dann stündlich nur noch wenige ccm, auch nicht mehr nach Zusatz von 0.4 g frischem Platinschwarz, so daß nach mehrtägigem Schütteln im ganzen nur 242 ccm Wasserstoff verschwunden waren.

Hiernach scheint immerhin ein großer Teil der ungesättigten und aromatischen Beimengungen aus dem Benzin durch die rauchende Schwefelsäure entfernt worden zu sein.

Versuch 5. In dem erschöpfend hydrierten Benzin des vorigen Versuchs wurde nun feingeschnittener Rohkautschuk gelöst, der Platinmohr des vorigen Versuchs hinzugefügt und wiederum geschüttelt. 156 ccm der Lösung enthielten 0.8 g Kautschuk, sodaß eine 0.5-proz. Lösung vorlag.

Es trat in den ersten Minuten eine geringe Abnahme des Gasvolumens ein; aber schon nach 10 Minuten blieb das Volumen konstant. Auf Zusatz von 0.5 g frischem Platinmohr trat wiederum zunächst eine Volumenabnahme von ca. 10 ccm ein, wohl hauptsächlich infolge der Aufnahme von Wasserstoff durch das Platin, dann erfolgte auch hier Stillstand in der Gasabnahme. Daß diese rasche Unterbrechung nicht etwa auf eine schnelle Vergiftung des Platinmohrs durch den Rohkautschuk zurückgeführt werden darf, glauben wir durch das Ergebnis des Versuchs 1 bewiesen zu haben.