

Schließlich seien noch einige Bemerkungen über den Mechanismus der Verbrennung des (amorphen) Kohlenstoffs angefügt. Man könnte denken, daß diese Verbrennung an die Gegenwart von Wasser Spuren gebunden sei, daß also die Wassergas-Reaktion $C + H_2O = CO + H_2$ die Oxydation einleite, daß der Wasserdampf also sozusagen das große Kohlenstoffmolekül »aufschließe«. Nun hat zwar schon Baker¹⁾ festgestellt, daß amorpher Kohlenstoff auch in trockenem Sauerstoff (wenn auch langsamer als in feuchtem) verbrennt, aber bei der Wichtigkeit der Sache schien mir eine Wiederholung dieses Versuchs am Platze. Ich verwendete Acetylen-Ruß, der 6 Stunden lang bei 900° im Chlorstrom zur Entfernung von allem Wasserstoff ausgeglüht wurde. Das Chlor wurde dann bei der gleichen Temperatur durch Stickstoff verdrängt. Den so gereinigten Kohlenstoff brachte man in ein langes Verbrennungsrohr, das zur Vermeidung von Verbindungen in der Mitte verjüngt und an der einen Hälfte (zu 70 cm) mit Phosphorpenoxyd beschickt war. Vor dem Eintritt in das Rohr passierte der Sauerstoff eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und zwei weitere je 20 cm lange Röhren mit Phosphorpenoxyd. Die Erhitzung geschah in einem elektrischen Widerstandsofen (Ubbelohde), dessen Temperatur durch ein Pyrometer gemessen wurde. Der Sauerstoff ging langsam (ca. 750 ccm pro Stunde) durch das System. Obgleich so sicherlich jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen war, verbrannte der Kohlenstoff bei 730° nach und nach vollständig und zwar ohne Leuchten, und es ist darum kaum ein Zweifel darüber möglich²⁾, daß der amorphe Kohlenstoff direkt auf dem Weg der Autoxydation verbrannt wird.

341. H. Wieland: Einige Bemerkungen über die Hydrierung aromatischer Verbindungen.

(Eingegangen am 9. August 1912.)

Vor kurzem haben Willstätter und Hatt³⁾ die wichtige Entdeckung gemacht, daß die aromatischen Kohlenwasserstoffe, sogar das Benzol, durch Platinschwarz und Wasserstoff in Eisessig oder ohne Lösungsmittel schon in der Kälte vollständig hydriert werden können. Nach früheren Angaben Willstätters, die bei Verwendung von

¹⁾ Philos. Trans. 1888, 571.

²⁾ Man könnte höchstens noch den Einwand machen, daß auch der scheinbar reinste Kohlenstoff noch analytisch nicht nachweisbare Mengen von Kohle ähnlichen, überaus stabilen Kohlenwasserstoffen enthalte.

³⁾ B. 45, 1471 [1912].

kolloidalem Palladium von mir bestätigt wurden, waren aromatische Doppelbindungen — wenigstens in den Kohlenwasserstoffen — auf diese Art und Weise nicht hydrierbar, und ich habe daraufhin kürzlich im Zusammenhang mit einer Untersuchung über Dehydrierung¹⁾ die Hydrierung mit Platin oder Palladium und Wasserstoff der Permanganat-Reaktion auf »ungesättigte« Doppelbindungen an die Seite gestellt. Willstätter und Hatt schließen nun ihre Abhandlung mit der Bemerkung: »Zwischen der Permanganat-Reaktion und der Hydrierung mit Platin und Wasserstoff bleibt keine Parallele bestehen.« Diesem Satz kann ich mich nicht anschließen. Wie Willstätter und Hatt selbst angeben, bleibt trotz ihres Erfolgs »ein großer, quantitativer Unterschied« in der Hydrierungsgeschwindigkeit zwischen einer ungesättigten und einer aromatischen Verbindung bestehen. Dieser Unterschied ist unter den von mir angewandten Bedingungen so groß, daß aromatische Verbindungen praktisch nicht, Olefine aber, wie aus den zahlreichen Arbeiten von Paal und Skita und auch aus meinen eignen Beobachtungen hervorgeht, mehr oder weniger rasch reagieren. Auch bei der Prüfung auf ungesättigte Körper mit Permanganat nach der Baeyerschen Methode sind ja bestimmte Bedingungen einzuhalten. Ändert man diese, so ändern sich auch die Reaktionsgeschwindigkeiten, um die es sich bei den vorliegenden Fragen in allererster Linie handelt. So wird, wie ich gefunden habe, reines Benzol beim Durchschütteln mit einer angesäuerten Permanganatlösung schon in der Kälte ziemlich rasch angegriffen, und wenn man gar Benzol auf Calciumpermanganat schichtet, das mit verdünnter Schwefelsäure durchtränkt ist, so beginnt schon nach weniger als einer Minute unter starker Wärmeentwicklung eine energische Oxydation. In beiden Fällen wird Cyclohexan nicht angegriffen, und man kann so Benzol und sein Hydrierungsprodukt rasch und deutlich unterscheiden.

Je 2 ccm gesättigter Permanganatlösung, der man die gleiche Menge 20-proz. Schwefelsäure zugefügt hat, werden mit 0.5 ccm Benzol und Cyclohexan in kleinen Flaschen mit aufgesetzter Capillare auf der Maschine geschüttelt. Schon nach 25 Minuten ist in der Benzolflasche mit einem Barytstab Kohlensäure in reichlicher Menge nachweisbar und Braunstein ausgeschieden. Seine Menge vermehrt sich beträchtlich bei weiterem Schütteln (3 Stunden), und wenn man über Nacht stehen läßt, ist alles Permanganat verbraucht. Das Cyclohexan (Poulenc frères) wird in den ersten Stunden gar nicht, bei langem Stehen nur ganz allmählich angegriffen.

Unter den Versuchsbedingungen, die Willstätter und Hatt anwenden, ohne Lösungsmittel und mit Mohr, gelingt die Hydrierung

¹⁾ B. 45, 484 [1912].

des Benzols auch mit Palladium. Dieses Metall ist gegen Vergiftung viel weniger empfindlich als das Platin, da auch thiophenhaltiges Benzol, das nach Willstätter und Hatt die Katalyse mit Platin vollkommen ausschließt, zwar mit verminderter, aber immerhin noch bedeutender Geschwindigkeit Wasserstoff aufnimmt¹⁾. So wurden von 4 g reinem Benzol (Kahlbaum »für Analysen«) mit 0.8 g Palladiumschwarz in 2 Stunden 350 ccm, in 4 Stunden 620 ccm, in 5 Stunden 750 ccm Wasserstoff angelagert, während thiophenhaltiges unter den gleichen Verhältnissen 150, 250 und 320 ccm verbrauchte, das sind ziemlich genau 40% der von reinem Benzol verbrauchten Menge. Die Hydrierung ging mit unverminderter Geschwindigkeit weiter und wurde nach der Absorption von 2000 ccm abgebrochen.

Um das Cyclohexan von nicht hydriertem Benzol zu trennen, nitrierte man das Gemisch, schüttelte mit Wasser aus, reduzierte das Nitrobenzol mit Zinnchlorür und Salzsäure unter tüchtigem Kochen am Rückflußkühler und destillierte schließlich den gesättigten Kohlenwasserstoff ab. Wasserklare Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und der nach der angegebenen Probe zu erwartenden Festigkeit gegen Permanganat.

Hrn. Dr. E. Waser danke ich für die eifrige und geschickte Unterstützung bei der Ausführung der Hydrierungsversuche.

342. August Darapsky und Moreshwar Prabhakar: Zur Reduktion des Diazoessigesters. II.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. August 1912.)

Wie wir vor kurzem in der 1. Mitteilung²⁾ gezeigt haben, wird Diazoessigsäure in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam glatt zu Hydrazino-essigsäure reduziert:



Letztere wurde zuerst von W. Traube und Hoffa³⁾, aber in wenig befriedigender Ausbeute⁴⁾, durch Reduktion der Isonitramin-essigsäure mittels Natriumamalgam gewonnen; die Hydrazino-essig-

¹⁾ Wenn man, wie ich dieses bei meinen seitherigen Versuchen mit Palladiumschwarz bezweckte, bei der Darstellung ein wasserstoffhaltiges Präparat gewinnt, darf dieses vor der Verwendung nicht plötzlich der Luft ausgesetzt werden, da die durch die rasche Verbrennung erzeugte Wärme eine vollständige Inaktivierung hervorrufen kann.

²⁾ B. 45, 1654 [1912].

³⁾ B. 29, 2729 [1896]; 31, 162 [1898].

⁴⁾ B. 29, 672 [1896].