

bestimmen. Auch die Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferte den erwarteten Zahlenwert.

0.1695 g Sbst.: 18.8 ccm N (16°, 753 mm).
Ber. N 12.8. Gef. N 12.8.

Prag, Chem. Laboratorium der Deutschen Universität.

480. N. Zelinsky und N. Uklonskaja: Über die Dehydrogenisations-Katalyse der Hexahydro-benzoesäure.

[Aus dem Laboratorium für Organ. Chemie der höheren Frauenkurse Moskau.]

(Eingegangen am 28. November 1912.)

Im Zusammenhang mit den von dem einen ¹⁾ von uns schon veröffentlichten Untersuchungen der Erscheinungen der Dehydrogenisations-Katalyse befindet sich auch die vorliegende Arbeit. Es handelte sich darum festzustellen, ob ebenso leicht wie das Hexamethylen selbst auch diejenigen seiner nächsten Derivate katalysiert werden können, die keine Kohlenwasserstoff-Funktion besitzen.

Zu allererst bearbeiteten wir die Hexahydro-benzoesäure, wobei wir ein positives Resultat erhielten. Am besten läßt sich die katalytische Spaltung dieser Säure unter folgenden Bedingungen ausführen: Man erwärmt zuerst das mit einer Vorlage verbundene Röhrchen mit dem Katalysator (Palladiummohr) im Wasserstoffstrom auf 300°, unterbricht dann den Wasserstoffstrom und evakuiert bis auf 20—25 mm Druck. Darauf führt man die Hexahydro-benzoesäure tropfenweise durch einen kleinen Scheidetrichter, der mit dem vorderen Teil des das Palladium enthaltenden Röhrchens verbunden ist, ein und unterhält während der ganzen Zeit des Versuches ein Vakuum. In der Vorlage sammeln sich ein flüssiges und ein kristallinisches (der größere Teil) Produkt der Dehydrogenisation an. Die Krystalle sind Benzoesäure, in dem flüssigen Teil liegt ihre Lösung in Hexahydro-benzoesäure vor.

Es ging also schon beim ersten Kontakt mit dem Katalysator die Hauptmenge der Hexahydro-benzoesäure in Benzoesäure über, welche aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 120—121° zeigte.

Die Katalyse des Hexahydro-benzoesäure-äthylesters.

Sehr gut gelingt die Zersetzung dieses Esters im Vakuum bei 290—300°. Wir gingen von dem Äthylester einer synthetischen

¹⁾ B. 44, 3120 [1911].

Hexahydro-benzoesäure aus, der einen Siedepunkt von 195—197° und $n_{17} = 1.4424$ aufwies. Nach der ersten Einwirkung des Palladiums war die Refraktion des gesammelten Kondensats $n_{19} = 1.4679$; nach der zweiten $n_{19} = 1.4823$ und nach der dritten $n_{20} = 1.4978$. Die Destillation des dehydrogenisierten Esters ergab:

I. 190—210° (der kleinere Teil), II. 210—211° (der größere Teil).

Die zweite Fraktion gab $n_{22} = 1.4977$, d. h. sie bestand sowohl dem Siedepunkt als auch der Refraktion nach aus fast reinem Äthylester der Benzoesäure (211.2° korr. und $n_{18} = 1.5071$) und gab verseift Benzoesäure vom Schmp. 121.5—122°; bedeutende Mengen Benzoesäure wurden auch bei der Verseifung der ersten Fraktion erhalten.

Ein vorläufiger Versuch der Katalyse von Methyl-cyclopentan-carbonsäure, welche von uns aus einer Naphthafraktion vom Sdp. 71—73° synthetisch ¹⁾ dargestellt wurde und folgende Konstanten aufwies: Sdp. 223—224° (760 mm) und Refraktion $n_{21} = 1.4457$, gab ein negatives Resultat.

Ebenso wie die Kohlenwasserstoffe der Cyclopentan-Reihe erleidet also die Methyl-pentamethylen-carbonsäure unter Einwirkung von Palladium keine Dehydrogenisation und unterscheidet sich dadurch scharf von der Hexamethylen-carbonsäure.

481. N. Zelinsky:

Über die selektive Dehydrogenisations-Katalyse.

(Eingegangen am 28. November 1912.)

Unlängst ²⁾ habe ich gezeigt, daß die katalytische Zersetzung von Hexamethylen und Methylhexamethylen unter der Einwirkung von Palladium resp. Platin besonders charakteristisch für den sechsgliedrigen Kern ist. Die Pentamethylen-Kohlenwasserstoffe wurden wenigstens bei Temperaturen nicht über 300° unter den angegebenen Bedingungen überhaupt nicht dehydrogenisiert. Dieses Verhalten unterscheidet scharf und bestimmt die sechs- und fünfgliedrigen Ringe. Ich habe seinerzeit darauf aufmerksam gemacht, daß diese Eigentümlichkeit zur Trennung der Pentamethylen-Kohlenwasserstoffe von den Hexamethylen-Kohlenwasserstoffen in einem Gemisch dienen

¹⁾ Siehe meine Mitteilung: Über die Umwandlung der Naphthakohlenwasserstoffe in Fettsäuren und Fette. *ZK.* 34, 968 [1902].

²⁾ B. 44, 3124 [1911].