

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].

kann, indem man die letzteren durch Katalyse in aromatische Kohlenwasserstoffe überführt.

Die Anwendbarkeit der vorgeschlagenen Methode zeigen nachstehende Versuche.

Katalyse eines Gemisches von Methyl-pentamethylen und Hexamethylen.

(Zusammen mit Fr. A. Herzenstein.)

Zum Versuch dienten vollständig reine Präparate der genannten Kohlenwasserstoffe und ihr Gemisch, bestehend aus gleichen Teilen Methyl-cyclopentan (5.3 ccm) und Cyclohexan (5.3 ccm) wurde der Dehydrogenisationskatalyse unter Einwirkung von Platinmohr bei 300° unterworfen. Schon bei der ersten Einwirkung schied sich die Hauptmenge des Wasserstoffs vom Hexamethylen ab. Nach dem dritten Kontakt des Gemisches mit dem Katalysator hörte die Wasserstoffabscheidung auf. Im ganzen wurden 3250 ccm Wasserstoff (93.4%) erhalten statt 3536 ccm, welche bei der vollständigen Umwandlung von dem in Arbeit genommenen Hexamethylen in Benzol theoretisch zu erwarten waren. Zweifellos hat sich ein unbedeutender Teil Hexamethylen während der Reaktion verflüchtigt, woraus sich die ein wenig zu kleine Menge des von uns erhaltenen Wasserstoffs erklärt. Das in der Vorlage befindliche Produkt der Dehydrogenisation zeigte den unverkennbaren Geruch von Benzol.

Zur Trennung des Methyl-pentamethylens von dem bei der Katalyse des Gemisches der Kohlenwasserstoffe entstandenen Benzol genügt statt der rauchenden Schwefelsäure, deren Anwendung ich vermied, um Verlusten an Pentamethylen durch Zerstörung vorzubeugen, eine Schwefelsäure, deren Stärke die gewöhnliche wenig übersteigt, wobei man das Gemisch zwei- bis dreimal mit der Säure behandelt. Für den vorliegenden Zweck erweist sich als besonders geeignet eine Schwefelsäure, hergestellt durch Mischen zweier Volumina konzentrierter Säure (1.84 spez. Gew.) mit einem Volumen schwach rauchender Säure mit 7% Anhydrid (die sogenannte Kjeldahlsche Säure). Eine solche Schwefelsäure bindet schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht den aromatischen Kohlenwasserstoff, ohne den Polymethylen-Kohlenwasserstoff im geringsten zu verändern. Auf diese Weise gelang es uns nach der Bindung des Benzols, aus dem katalysierten Gemisch mittels Schwefelsäure das Methyl-pentamethylen rein und unverändert abzuscheiden; es zeigte nach der Destillation über Natrium den Sdp. 72—73° (775 mm), $d_4^{20} = 0.7444$, $n_{22} = 1.4055$, in guter Übereinstimmung mit den Konstanten des angewandten synthetischen Methylpentamethylens.

Das Phänomen der »selektiven« Katalyse kann außer dem rein theoretischen Interesse auch noch praktische Bedeutung in seiner weiteren Ausarbeitung und Anwendung auf das große Gebiet der Naphtha-Kohlenwasserstoffe haben. Die selektive Katalyse wird, wie ich hoffe, eine bessere und vollständigere Orientierung über die komplizierte Natur der Naphtha-Kohlenwasserstoffe ermöglichen, da wir darin eine neue und zuverlässige Methode haben, welche die Frage, wie weit diese oder jene Naphtha-Fraktion individuell ist und wie weit der Pentamethylen- oder Hexamethylen-Ring in ihr vorwiegt, zu lösen gestattet. Es war noch wichtig festzustellen, ob auch andere Ringsysteme der Dehydrogenisations-Katalyse bei Gegenwart von Platin oder Palladium unterworfen werden können. Bisher ist in dieser Hinsicht noch das Heptamethylen untersucht worden; das von uns hergestellte Präparat (Sdp.₇₆₂ 117.5—118.5°, $n_{22.5} = 1.4412$) scheidet beim Kontakt mit Platinmohr bei 300° gar keinen Wasserstoff ab, d. h. es bleibt unter diesen Verhältnissen ebenso widerstandsfähig wie die Kohlenwasserstoffe der Cyclopentanreihe.

Katalyse einer Naphtha-Fraktion 102—104° (Bakuer Erdöl).

Das spezifische Gewicht und die Lichtbrechung waren $d_{18} = 0.7647$ und $n_{18} = 1.4215$. 30 g wurden durch Katalyse mittels Platins bei 300° der Dehydrogenisation¹⁾ unterworfen, wobei 9000 ccm Wasserstoff, d. h. 40% der theoretischen Menge frei wurden, wenn man annimmt, daß die ganze Fraktion aus Methyl-hexamethylen bestand. Das Produkt der Katalyse schied sich nach der fraktionierten Destillation über Natrium in zwei Teile. I. 104—105° und II. 105—107°. Der letztere Teil enthielt eine große Menge Toluol, was durch die leichte Umwandlung in Dinitro-toluol nachgewiesen wurde. Der erste Teil wurde nochmals katalysiert, wobei 300 ccm Wasserstoff frei wurden. Das Produkt wurde darauf mit der vorerwähnten Schwefelsäure behandelt zur Bindung des aromatischen Kohlenwasserstoffs, der Rückstand gewaschen, getrocknet und über Natrium destilliert, zeigte den Sdp. 101—102.5° bei 747 mm. $d_4^{20} = 0.7488$ und $n_{20} = 1.4101$.

Der Geruch war angenehm wie von einem reinen cyclischen Kohlenwasserstoff.

¹⁾ Vor der Katalyse muß die Naphthafraktion zwecks Reinigung mit Schwefelsäure von der angegebenen Stärke behandelt und über Natrium destilliert werden, da die Gegenwart einiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe und Spuren fremder Substanzen die katalysierende Wirkung von Platin und Palladium rasch schwächen.

0.1302 g Sbst.: 0.4081 g CO₂, 0.1689 g H₂O. — 0.1084 g Sbst.: 0.3391 g CO₂, 0.1420 g H₂O.

C₇H₁₄. Ber. C 85.60, H 14.40.
Gef. » 85.48, 85.31. » 14.51, 14.65.

Wie aus den angeführten Daten ersichtlich, ist der Kohlenwasserstoff, welcher dem Kontakt mit dem Katalysator bei 300° widerstand, von cyclischem Charakter, jedoch nicht der Hexamethylen-Reihe angehörig.

Spezifisches Gewicht und Refraktion hatten sich sehr verringert im Vergleich zu den entsprechenden Größen des zu katalysierenden Kohlenwasserstoffs. Hieraus läßt sich vorläufig der Schluß ziehen, daß der von uns isolierte natürliche Kohlenwasserstoff seiner chemischen Natur nach zu den Derivaten des Cyclo-pentans (Äthylcyclopentan?) oder des Cyclo-butans gehört. Mit der Erforschung der cyclischen Natur dieses Kohlenwasserstoffs bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Katalyse einer Naphtha-Fraktion von 100—100.5° (Bakuer Erdöl).
(Zusammen mit W. Dobrochotow.)

Diese Fraktion wurde erhalten nach vorhergegangener mehrmaliger Behandlung von sogenanntem Naphtha-Heptanaphthen mit Salpeter-Schwefelsäure-Gemisch. Das spez. Gewicht war: $d_{18} = 0.766$ und $n_{20.5} = 1.4210$.

22 ccm dieses Kohlenwasserstoffes gaben bei der Katalyse mit Platinmohr bei 300° 6400 ccm Wasserstoff, was einer Ausbeute von 50% aus dem an der Reaktion beteiligten Kohlenwasserstoff (C₇H₁₄) entspricht. Da die Reaktion nicht weiterging, wurde das entstandene Toluol durch Schütteln in der Kälte mit Schwefelsäure von der angegebenen Stärke abgetrennt und der zurückbleibende Kohlenwasserstoff gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

Nach der Destillation über Natrium hatte sich der Sdp. 100—101° nicht verändert, wohl aber die übrigen Konstanten. $d_4^{18} = 0.7490$ und $n_{18} = 1.4142$.

Auch in diesem Falle ist ein starkes Sinken des spez. Gewichtes und der Refraktion bemerkbar. Durch vorherige Analyse war festgestellt, daß die Naphthafraktion der Formel C_nH_{2n} entsprach.

Daher muß der Kohlenwasserstoff, welcher infolge seines indifferenten Verhaltens bei der Katalyse unverändert blieb, ebenfalls cyclisch sein, wenigstens zum größten Teil, doch ohne Beimengung von Methyl-hexamethylen. Das Naphtha-Heptanaphthen vom Sdp. 100—100.5° liefert also bei der Katalyse nach vorhergehender Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure-Gemisch einen Kohlenwasserstoff von annähernd

demselben spez. Gewicht und derselben Refraktion wie das Heptanaphthen von ein wenig höherem Siedepunkt (102–104°) ohne vorhergehender Bearbeitung mit Salpeter-Schwefelsäure-Gemisch.

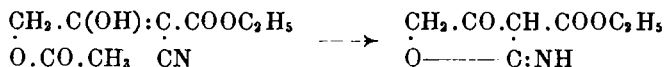
Diese Arbeit wurde zum größten Teil im Laboratorium für Organische Chemie an der Moskauer Universität im Jahre 1911 ausgeführt und dann im Chemischen Zentrallaboratorium des Finanzministeriums zu St. Petersburg im Jahre 1912 beendetigt.


482. Erich Benary: Über die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Malonester und über Imido-tetronsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

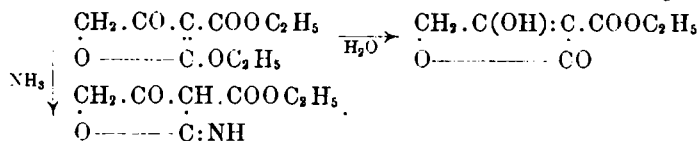
(Eingegangen am 7. Dezember 1912.)

Vor kurzem hat Hr. R. Anschütz mitgeteilt, daß der aus Acetyl-glykoylchlorid und Natrium-cyanessigester entstehende Acet-glykoyl-cyanessigester beim Kochen mit Salzsäure oder mit Alkohol in Imido-tetron- α -carbonsäureester übergeht¹⁾:



und daß diese Imidoverbindung mit der von mir als γ -Allenoxyd- α, α' -dicarbonestersäure-amid, $\text{CH}_2 \text{-----} \text{C} : \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$,


angesprochenen Substanz²⁾ identisch sei. Dieser Körper war bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf die ätherische Lösung einer bei der Reaktion von Chloracetylchlorid auf Natrium-malonester neben Tetron- α -carbonsäureester gewonnenen Substanz von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ erhalten worden; er muß sich aus dieser unter Ersatz einer $\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe gegen NH_2 bilden. Da nach der von R. Anschütz ausgeführten Synthese die Konstitution der Imidoverbindung eindeutig festgelegt ist, so bleibt nur übrig, der Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ die von Anschütz bereits für möglich erachtete Formel eines Iso-tetroncarbonsäure-diäthylesters zu erteilen, wenn man einerseits ihr Verhalten gegenüber Wasser, womit sie in Berührung gebracht, sofort Tetron- α -carbonsäureester liefert, und andererseits gegen Ammoniak und organische Basen berücksichtigt:



¹⁾ B. 45, 2874 [1912].

²⁾ B. 44, 1759 [1911].