

erwarten, durchaus bestätigt habe, empfinde ich es als eine Pflicht, ausdrücklich zu erklären, daß aus der Behauptung Mc. Mullons, den fraglichen Ester »in keinem Falle« erhalten zu haben, nicht die Unrichtigkeit der Angaben Hans Meyers gefolgert werden darf, sondern der entgegengesetzte Schluß gezogen werden muß.

**174. Jenő Tausz und Nikolaus von Putnoky¹⁾:
Über die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen mittels
Palladiumschwarzes.**

(Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Eingegangen am 26. Mai 1919.)

N. Zelinsky²⁾ zeigte, daß die Hexamethylene bei 300° durch die dehydrierende Wirkung von Palladiumschwarz quantitativ in Benzol-Kohlenwasserstoffe überführt werden, ohne daß dabei weitere Zersetzungen auftreten. Nach seinen Beobachtungen werden unter den gleichen Bedingungen Hexan und die Pentamethylene nicht dehydriert. Ferner gelang es Zelinsky³⁾, in Gemischen von Hexamethylenen und Pentamethylenen die ersteren quantitativ in Benzol-Kohlenwasserstoffe überzuführen.

Im Hinblick auf das bisher ungelöste Problem der Trennung der Cyclohexane von den Alkanen war es wichtig zu erfahren, ob die Dehydrierung nach Zelinsky auch in Gemischen mit Paraffin-Kohlenwasserstoffen durchführbar ist. Nach Zelinskys Arbeiten konnte es wahrscheinlich sein, daß die Methode zur quantitativen Bestimmung der Cyclohexane ohne weiteres brauchbar sei, weil ja nach seinem Befunde Hexan nicht dehydriert wird.

Wir prüften die Versuche Zelinskys zunächst nach und konnten seine Angabe, daß reines Cyclohexan, sowie Methyl- und Dimethylcyclohexan von nach seiner Methode dargestelltem Palladiumschwarz quantitativ zu den entsprechenden Benzol-Kohlenwasserstoffen dehydriert werden, durchaus bestätigen.

Sollte nun zu einer Trennung von Cyclohexanen und Hexanen geschritten werden, so war bei einer Dehydrierung eines Gemisches von z. B. Cyclohexan und Hexan zu erwarten, daß, entsprechend Zelinskys Angaben, das Cyclohexan quantitativ in Benzol umgewandelt, Hexan dagegen nicht angegriffen wurde, dann durch Messung

¹⁾ Gestorben im Oktober 1918 in Budapest, infolge einer Erkrankung, die er sich als Artillerie-Oberleutnant im Felde zugezogen hatte.

²⁾ B. 44, 3121 [1911]. ³⁾ B. 45, 3678 [1912].

der Menge des abgespaltenen Wasserstoffs ohne weiteres auf den Gehalt der Mischung an Cyclohexan geschlossen werden könnte.

Bei nach dieser Richtung von uns angestellten Versuchen zeigte sich aber, daß der Katalysator sehr schnell erlahmte und nur eine sehr geringe Benzol-Ausbeute lieferte. Letzterer Übelstand konnte seine Ursache darin haben, daß der Katalysator von vornherein eine zu schwache Aktivität besaß. Daher wurden Versuche zur Darstellung eines aktiveren Palladiumschwarzes vorgenommen.

Sowohl Zelinsky¹⁾ als auch H. Wieland²⁾ verwendeten zur Reduktion des Palladiumhydroxyds zu Palladiumschwarz überschüssige Ameisensäure, wobei Wieland die Darstellung eines mit Wasserstoff angeätzten Palladiumschwarzes bezweckte. Der Überschuß an Ameisensäure wird durch das gebildete Palladiumschwarz in der wäßrigen Lösung teilweise sofort zerlegt, und zwar hauptsächlich in Wasserstoff und Kohlendioxyd. Diese katalytische Wirkung des frischen Palladiumschwarzes klingt langsam ab.

Die an Hexan-Cyclohexan-Gemischen vorgenommenen Dehydrierungsversuche zeigt nun, daß zwischen der Ameisensäure-Zersetzungsfähigkeit und dem Wasserstoff-Abspaltungsvermögen des Katalysators ein deutlicher Zusammenhang besteht. Je geringer die katalytische Wirkung der Ameisensäure gegenüber ist, um so geringer ist auch die dehydrierende Wirkung.

Von diesen Beobachtungen ausgehend, wurde die Gewinnung eines Palladiumschwarzes angestrebt, welches an Ameisensäure-Zersetzungsfähigkeit das Palladiumschwarz Zelinskys übertrifft. Die Erwägung, daß der von Zelinsky bei der Darstellung des Katalysators angewandte Überschuß an Ameisensäure auf denselben zerstörend wirken mußte, da ein Teil der Aktivität zur Zersetzung der Ameisensäure verwendet wurde, führte hier zum Ziele: Wenn nur soviel Ameisensäure dem Palladiumhydroxyd zugesetzt wurde, als gerade zur Reduktion notwendig war, so zeigte das erhaltene Palladiumschwarz eine bedeutend höhere Ameisensäure-Zersetzungsfähigkeit und damit auch stärkere dehydrierende Wirkung als der von Zelinsky dargestellte Katalysator.

Mit Hilfe dieses sehr wirksamen Katalysators gelang die quantitative Dehydrierung der Cyclohexane in verschiedenen Gemischen mit Hexan. Bei diesen Versuchen stellte sich allerdings heraus, daß bei 300° auch das Hexan eine geringe Menge Wasserstoff abspaltet. Diese Beobachtung steht mit der von Wieland³⁾, daß nämlich Palladiumschwarz Methan bei 250° in Kohlenstoff und Wasserstoff spaltet,

¹⁾ B. 44, 2305 [1911]. ²⁾ B. 45, 484, 2606 [1912]. ³⁾ B. 45, 2614 [1912].

in Einklang (ob bei dieser Reaktion elementarer Kohlenstoff auftritt und ob nicht auch Äthan gebildet wird, müßte noch näher untersucht werden).

So konnten wir bei Pentan, Hexan, Heptan und Octan die Abspaltung von wenig Wasserstoff nachweisen, denn die genannten Kohlenwasserstoffe enthielten nach der Behandlung mit Palladiumschwarz bei 300° eine geringe Menge ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Von Wichtigkeit ist, daß bei der Dehydrierung von Hexan die Wasserstoff-Entwicklung in 1—2 Stunden beendet ist, und daß Ersetzen des Katalysators durch frischen Neuentwicklung von wenig Wasserstoff bewirkt. Es wurde jedoch nur ein Bruchteil der zuerst entwickelten Wasserstoff-Menge erhalten. Erst nach der fünften Erneuerung des Katalysators hörte die Wasserstoff-Entwicklung praktisch auf.

Wahrscheinlich wurde also nach Bildung eines gewissen Prozentsatzes an ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Hexan für die Dehydrierung ein Gleichgewichtszustand erreicht. Ein ähnlicher Gleichgewichtszustand mußte sich unter denselben Versuchsbedingungen auch für die Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ergeben. Tatsächlich werden, wenn man Amylen, Hexylen, Heptylen oder Octylen unter genau denselben Versuchsbedingungen mit überschüssigem Wasserstoff behandelt, diese Kohlenwasserstoffe zum größten Teile hydriert. Ein kleiner Teil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe aber bleibt immer unangegriffen. Die exakte Feststellung der an dem Gleichgewicht beteiligten Komponenten läßt sich nicht durchführen, da bei der angewandten Versuchstemperatur die ungesättigten Kohlenwasserstoffe auch zu anderen Veränderungen, z. B. Polymerisation, sehr geneigt sind.

Da die Menge des aus den aliphatisch-gesättigten Kohlenwasserstoffen sich entwickelnden Wasserstoffes zu der aus den cyclisch-gesättigten entstehenden verhältnismäßig sehr klein ist, so läßt sich aus der entwickelten Wasserstoffmenge der Prozentsatz eines zu dehydrierenden Gemisches an cyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffen bis zu gewissen Grenzen quantitativ ermitteln. Wenn ein Kohlenwasserstoff Gemisch nur sehr wenig Wasserstoff entwickelt, so ist dadurch die Anwesenheit von Cyclohexanen, da Hexane ja ebenfalls ein wenig Wasserstoff abspalten, selbst qualitativ noch nicht bewiesen. Sinkt der Gehalt an Cyclohexanen in den Hexanen unter etwa 1 % herab, so wird die Empfindlichkeitsgrenze der Methode überschritten. Auch kann eine Änderung des spez. Gew. und des Brechungsexponenten nicht als ausschlaggebender Beweis für die Anwesenheit von

Cyclohexanen im ursprünglichen Gemisch gelten, da reines synthetisches Hexan, Heptan und Octan ebenfalls ähnliche Veränderungen zeigen. Als vollwertiger Beweis kann nur der Nachweis der entstandenen Benzole gelten.

In der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung eines Palladiumschwarzes erreicht worden, welches die quantitative Dehydrierung von Cyclohexan-Kohlenwasserstoffen auch in Gemischen mit Paraffin-Kohlenwasserstoffen bis zu einem Grenzgehalte von 0.5 % an cyclischen Kohlenwasserstoffen noch leicht ermöglicht.

Versuche.

Darstellung des Palladiumschwarzes.

17 g Palladium werden in einem 2-l-Kjeldahl-Kolben in Königswasser aufgelöst und nach zweimaligem Abdampfen in wenig Salzsäure aufgenommen. Man gießt jetzt 1.5 l kochendes Wasser in den Kolben und setzt 5 ccm Ameisensäure vom spez. Gew. 1.22 zu. Die Lösung wird mit Kalilauge eben nur alkalisch gemacht. Zu der schwach alkalischen Suspension des Hydroxyds läßt man unter kräftigem Schütteln des Kolbens aus einer Bürette so lange neue Ameisensäure hinzuließen, bis die Flüssigkeit durch das feinverteilte Palladium schwarz erscheint und einen kleinen Überschuß an Ameisensäure durch die kräftige Gasentwicklung anzeigt. Es ist ratsam, bei dieser Operation ein leeres Becherglas bereit zu halten, in welches man, im Falle des Übersäuern des Kolbeninhaltes, einen Teil der Lösung aufnehmen kann. Nach Erkalten der Flüssigkeit filtriert man das Palladium auf einer Nutsche ab. Zuweilen enthielt das Filtrat noch kolloidal gelöstes Palladium, welches durch Zusatz von Ameisensäure gefällt wurde. Das abfiltrierte Palladium wird mit Wasser ausgewaschen, auf Uhrgläser ausgebreitet und im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Prüfung der Aktivität des Palladiumschwarzes.

I. 1 g nach Zelinsky dargestelltes Palladiumschwarz entwickelt aus 20 ccm Ameisensäure vom spez. Gew. 1.22 bei Zimmertemperatur in 140 Minuten 1.8 ccm Gas. Ein Gemisch von 5 ccm Hexan und 5 ccm Cyclohexan gibt bei seiner mit 12 g dieses Palladiumschwarzes durchgeführten Dehydrierung 350 ccm Wasserstoff.

II. Bedingungen wie beim vorherbeschriebenen Versuch. Aus Ameisensäure entwickeltes Gas = 11.2 ccm, bei Dehydrierung des Gemisches entstandener Wasserstoff = 820 ccm.

Dann wurden nach der abgeänderten Methode 10 Portionen Palladiumschwarz für sich dargestellt und in der vorherbeschriebenen Weise

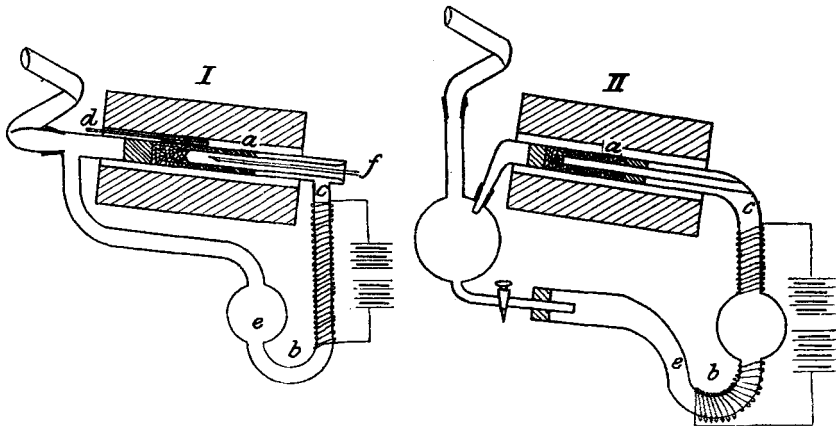
auf Ameisensäure-Zersetzungsfähigkeit geprüft. Diese Versuche ergaben als Durchschnittswert für die Gasentwicklung aus Ameisensäure 458 ccm. 1 g des aktivsten Präparates entwickelte 840 ccm.

Bei den quantitativen Untersuchungen zeigte es sich, daß die Dehydrierungsversuche mit Hexan und Cyclohexanen, resp. Gemischen davon, in den üblichen Hydrierungs- und Dehydrierungs-Einrichtungen nicht gut durchführbar sind. Deshalb wurden folgende Apparate verwendet.

Beschreibung der Apparate.

(Siehe Zeichnung Nr. I und II.)

Diese Apparate ermöglichen eine wiederholte Berührung der Kohlenwasserstoff-Dämpfe mit dem Katalysator. Dabei kann der Kohlenwasserstoff nicht in flüssiger Form mit dem Katalysator in Berührung kommen, wodurch das sonst leicht auftretende Unwirksamwerden des Katalysators vermieden wird.



Der zu dehydrierende Kohlenwasserstoff wird in den heizbaren Schenkel b eingefüllt. Die nach links verlaufende Verlängerung des Schenkels e ist nicht geheizt und führt zum Ende des im elektrischen Ofen liegenden Heizrohres und zu den Kühlern. Die Verlängerung rechts (c) führt wagerecht herauf zum Heizrohr am Anfang des elektrischen Ofens. C trägt eine Nickel-Heizspirale, die ein glattes Aufsteigen der Dämpfe in den Ofen ermöglicht. In dem Ofen passieren die Dämpfe die Palladiumschwarz-Schicht a, deren Temperatur durch das Thermoelement f und das Glasthermometer d gemessen wird. Die aus dem Ofen austretenden Dämpfe gelangen zusammen mit dem abgespaltenen Wasserstoff in die Kühler, werden dort kondensiert und fließen dann durch Schenkel e nach Schenkel b zurück, wo sie von

neuem verdampft und dem elektrischen Ofen im Kreisprozeß zugeführt werden.

Die Heizung des Rohres *c* wird durch eine direkt auf dem Glase aufliegende Nickelspirale bewerkstelligt, diejenige von *a* wird durch einen elektrischen Ofen besorgt, der besonders leicht gebaut sein muß. Der Ofen besteht aus einem mit einer dünnen Asbestschicht umklebten Messingrohr, das Wickelungen von Nickeldraht trägt. Diese sind mit Asbestpapier umgeben, dessen äußerste Lage mit Wasserglas verklebt ist. Bei Apparat I wird die Nickelspirale bei 110 Volt mit 1—2 Amp. belastet. Als Vorschalt-Widerstand werden hierbei Kohlenfaden-Glühlampen verwendet. Beim Arbeiten mit über 100° siedenden Flüssigkeiten ist es angebracht, die Drahtwickelungen und die außerhalb des Ofens liegenden Teile des Apparates mit einer Lage von Baumwolle zu umgeben. Bei Apparat II kann die Heizung von *c* auch mit einem Wasser- bzw. Ölbad bewirkt werden.

Apparat I ist ausschließlich zur Dehydrierung verwendbar, Apparat II zur Hydrierung und Dehydrierung. Während bei Apparat I der Verlauf der Dehydrierung ein kontinuierlicher ist, ist diese bei Apparat II auch diskontinuierlich durchführbar.

Kühlung. Bei Verwendung von reinem Cyclohexan wurde der erste Kühler mit Wasser von + 6°, der zweite mit Kohlendioxyd-Äther-Gemisch gefüllt. In allen übrigen Fällen wurde für den ersten Kühler eine Eis-Kochsalz-Mischung, für den zweiten eine feste Kohlendioxyd-Äther-Mischung verwendet. Nur bei Arbeiten mit Pentan erwies sich die Beschickung des ersten Kühlers mit festem Kohlendioxyd und die des zweiten mit flüssiger Luft als nötig.

Das Auffangen der entwickelten Gase geschieht bei kleinen Mengen in einer gewöhnlichen Bunte-Bürette. Etwas größere Mengen werden in einer mit einem Wasser-Niveaugefäß versehenen 1-l-Bunte-Bürette aufgefangen. Bei Versuchen, bei denen eine starke Wasserstoff-Entwicklung zu erwarten ist, empfiehlt sich gleich die Anschaltung eines größeren gläsernen Gasometers. Die Bestimmung der jeweilig entwickelten Wasserstoffmenge geschieht indirekt durch Messung des durch den entwickelten Wasserstoff aus dem Gasometer verdrängten Wassers. Vor jeder Ablesung wird der Trichter mit der Gasometer-Sperrflüssigkeit auf gleiches Niveau eingestellt.

Bei der Dehydrierung im Vakuum wurde eine Töplersche Quecksilberpumpe verwendet, die Gase wurden in der vorbeschriebenen Weise gesammelt.

Darstellung bezw. Bezugsquelle der verwendeten Kohlenwasserstoffe.

Pentan: bezogen von Kahlbaum; Hexan, dargestellt aus Propyljodid und Natrium; Heptan: dargestellt aus Heptylen¹⁾ und Wasserstoff; Octan: dargestellt aus Caprylen¹⁾ in Dampfform und Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz.

Arbeitsweise.

Vor Ingangsetzung der Versuche wurde der Apparat jedesmal mit Wasserstoff gefüllt. Es war vorzusehen, daß beim Anheizen des Kreisapparates die sich entwickelten Dämpfe den im Apparat befindlichen Wasserstoff verdrängen würden. Dieser Wasserstoff sammelte sich ebenfalls in dem Gasometer an, mußte daher von der gesamten Gasmenge abgezogen werden, wenn die bei der Dehydrierung entwickelte Wasserstoffmenge erhalten werden sollte. Um diesen Betrag festzustellen, wurden zwei Reihen von Versuchen ausgeführt:

Das Rohr a wurde statt des Katalysators mit kleinen Glasperlen, dem Volumen des Katalysators entsprechend, gefüllt, das U-Rohr mit der üblichen Menge Benzol beschickt, das Rohr a auf 300° erhitzt und dann der Heizdraht der Spirale bei c eingeschaltet. In ca. 5 Minuten, d. h. bis zum ersten Erscheinen eines Tropfens am oberen Ende des Apparats unter dem Kühler wurden 60, 79, 82, 77, 81 — bei 5 Versuchen also rund 80 — ccm Gas verdrängt. Nach Erscheinen des ersten kondensierten Tropfens hörte, wie vorzusehen war, jede weitere Gasverdrängung auf. Das Gas konnte also nur durch Verdrängung in den Gasometer gelangt sein. Wurde die Heizspirale ausgeschaltet, so mußte sich infolge der Dampfkondensation ein entsprechender Unterdruck einstellen. Dieser wurde auch immer beobachtet, er entsprach vollständig der Gasverdrängung, da er durch Einlassen von ca. 80 ccm Gas vollständig kompensiert wurde. Die genauen Werte dieser zur Aufhebung des Unterdrucks erforderlichen Gasmengen, in der Reihenfolge der obigen Versuche waren: 79, 76, 80, 76, 80 ccm. Es ist deshalb notwendig, von der im Gasometer gesammelten Gasmenge 80 ccm als physikalisch, durch Verdrängung entstanden, in Abzug zu bringen.

Es folgt nun die Zusammenstellung der ausgeführten Dehydrierungsversuche und zwar:

1. Die Dehydrierung der reinen Kohlenwasserstoffe
 - a) die der Cyclohexane,
 - b) die der Paraffine, wobei ein Hydrierungsversuch mit Hexylen eingeschaltet ist.
2. Die Dehydrierung der Mischungen von Paraffinen und cyclischen Kohlenwasserstoffen.

Eine besondere Ausarbeitung erfährt diese Methode bei der Dehydrierung von Cyclohexan neben Hexan.

¹⁾ J. Tausz und M. Peter, Zentralbl. f. Bakteriologie, 1919, Abt. II.

Die Angaben über die einzelnen Versuche enthalten: Die angewandte Menge der Kohlenwasserstoffe in ccm, die entwickelte Gasmenge in ccm, abzüglich 80 ccm.

Der aufgefangene Wasserstoff war, wie gasanalytisch nachgewiesen wurde, sehr rein, aber doch nicht 100-proz., weshalb die entwickelte Gasmenge in ccm auf 100-proz. Wasserstoff von 20° umgerechnet wurde.

Die Rohrfüllung bestand, falls nicht besonders angegeben, aus 12 g nach der oben beschriebenen Methode gewonnenen Palladiumschwarzes.

Die Versuchstemperatur war 300°, ausgenommen bei Hexahydro-toluol und Hexahydro-xylo, wo sie 270° betrug.

In den Tabellen sind diese Ergebnisse zusammengestellt:

1a) Dehydrierung von Cyclohexan-Kohlenwasserstoffen.

Angew. K.-W.	Entw. H (100-proz.) ccm	Berechnet K.-W. ccm
5 ccm Cyclohexan	3033	4.68
10 » »	6140	9.50
3 » Methyl-cyclohexan	1853	3.28
5 » Dimethyl-1.3-cyclohexan	2520	5.12
5 » Dimethyl-1.3 cyclohexan (100 mm Hg Vakuum)	2495	5.05

Aus der Menge des reinen Wasserstoffs wurde der Gehalt an cyclischen Kohlenwasserstoffen berechnet.

1 ccm C_6H_{12} entwickelt theoretisch bei 20° 648 ccm Wasserstoff. Methyl-cyclohexan unter den gleichen Umständen 564 ccm, Dimethyl-cyclohexan 491 ccm.

1b. Dehydrierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen.

Beim Ueberleiten von *n*-Hexan-Dämpfen über Palladiumschwarz bei 300° wird Wasserstoff abgespalten. Die Gasentwicklung hört aber nach 1—2 Stunden auf, da der Katalysator nach dieser Zeit seine Wirksamkeit verloren hat. Deshalb wird das Palladiumschwarz öfter durch frisches ersetzt, und die Dämpfe des zu dehydrierenden Hexans werden so lange über frisches Palladiumschwarz geleitet, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Der Versuch zeigte, daß das Palladiumschwarz nach seiner fünften Erneuerung das veränderte Hexan nicht noch weiterhin spaltete. Es wurden 10 ccm *n*-Hexan und zu jeder Füllung 12 g Palladiumschwarz angewandt.

Es entwickelten sich beim Ueberleiten:

über die 1. Füllung 204 ccm Wasserstoff,		
»	»	2. » 107 »
»	»	3. » 62 »
»	»	4. » 33 »
»	»	5. » 2 »

Im ganzen wurden 408 ccm Wasserstoff erhalten. Die nach der letzten Erneuerung des Palladiumschwarzes erhaltenen 2 ccm Wasserstoff sind praktisch bedeutungslos.

Die Anwesenheit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in dem Hydrierungsprodukt konnte durch Mercuriacetat scharf nachgewiesen werden.

Der Brechungsexponent stieg von $n_D^{20} = 1.3759$ auf $n_D^{20} = 1.3778$.

Die weiteren Versuche wurden mit einer je einmaligen Palladiumschwarz-Füllung von je 5 g vorgenommen. Darauf wurden verschiedene Mengen Hexan einwirken gelassen. Hierbei entwickelten sich aus 5 ccm *n*-Hexan 132 ccm Wasserstoff, aus 30 ccm *n*-Hexan 338, aus 50 ccm 456 ccm, aus 100 ccm 604 ccm Wasserstoff.

Aus diesen Daten geht hervor, daß mit Ansteigen der angewandten Kohlenwasserstoffmenge das Volumen des durch dieselbe Katalysatormenge abgespaltenen Wasserstoffes relativ sinkt. Das deutet auf eine Erschöpfung des Katalysators hin. Daß der entstandene ungesättigte Kohlenwasserstoff aber nicht als Katalysatoren gift betrachtet werden kann, beweist die sogleich zu beschreibende Hydrierung des Hexylens. Überhaupt wird das Palladiumschwarz nach fünfständiger katalytischen Tätigkeit bei 300° für sich schon unwirksam.

Außer Hexan wurden folgende Paraffin-Kohlenwasserstoffe dehydriert:

Angew. K.-W.:

10 ccm synthet. Isopentan, 10 ccm synthet. *n*-Heptan, 10 ccm *n*-Octan
Entw. H (100-proz.):

380 ccm	325 ccm	360 ccm
---------	---------	---------

Hydrierung des Hexylens im Gegensatze zur Dehydrierung der Paraffin-Kohlenwasserstoffe.

Es wurden 4.3 g Hexylen aus Mannit bei 300° in dem etwas abgeänderten, mit zwei Dreiweghähnen versehenen Kreisapparate hydriert. Hierbei wurden 1030 ccm Wasserstoff verbraucht, während zur vollständigen Hydrierung 1230 ccm (von 20°) nötig gewesen wären. Das Hydrierungsprodukt gab beim Kochen mit Mercuriacetat einen Niederschlag von Mercuroacetat, wodurch die Anwesenheit von noch ungesättigtem Kohlenwasserstoff bewiesen wurde. Der Brechungsexponent des Hexylens sank von $n_D^{20} = 1.3979$ bis auf $n_D^{20} = 1.3781$. Der Brechungsexponent des reinen Hexans ist $n_D^{20} = 1.3759$.

Elementaranalyse des Hydrierungsproduktes:

0.0943 g Sbst.: 0.2898 g CO₂, 0.1341 g H₂O.

Gef. C 83.86, H 15.91.

Ber. für C₆H₁₂ » 85.62, » 14.38.

» » C₆H₁₄ » 83.72, » 16.28.

2. Dehydrierung von Gemischen aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen und Cyclohexanen.

Volumen des Gemisches	davon ccm Hexan	angewandt ccm	gefunden Naphthen	entwickelte ccm 100-proz. H ₂ von 20°
6	5	1 Cyclohexan	1.13	736
10	1	9	8.70	5640
10	5	5	4.60	2976
10	5	5	4.58	2970
10	6	4	3.88	2512
10	7	3	2.78	1710
10	8	2	1.86	1207
10	8,7	1.3	1.13	732
10	9	1	0.86	556
10	9,5	0.5	0.68	442
21	20	1	0.96	620
50	49,5	0.5	0.52	339
100	99,5	0.5	1.44	938
10	5	5 Methylcyclohexan	5.35	3010
21	10	1 Methylcyclohexan	1.17	650

Für die Anwendung der vorliegenden Methode folgt aus dieser Zusammenstellung, daß bei Anwesenheit von wenig Cyclohexan 100 ccm und, wenn größere Mengen davon vorhanden sind, 10 ccm des zu untersuchenden Ausgangsmaterials angewendet werden müssen.

Sämtliche Dehydrierungsprodukte wurden mittels Trioxymethylenschwefelsäure auf ihren Gehalt an Benzol-Kohlenwasserstoffen geprüft. Bei den aus reinen Paraffin-Kohlenwasserstoffen gewonnenen Dehydrierungsprodukten fiel diese Prüfung immer negativ aus. Bei Dehydrierungsprodukten von cyclohexan-haltigen Gemischen war die Reaktion positiv.

Ein aus amerikanischem Erdöl durch sorgfältige Fraktionierung gewonnenes *n*-Hexan (Siedebereich 69—71°) zeigte schon bei seiner Dehydrierung Unterschiede gegen das synthetische *n*-Hexan. Während 30 ccm synthet. *n*-Hexan 338 ccm Wasserstoff abspalteten, wurden unter genau denselben Bedingungen aus 30 ccm Erdöl-*n*-Hexan 446 ccm Wasserstoff erhalten, woraus sich ein Cyclohexan-Gehalt von 0.72 ccm berechnet.

Der Benzol-Gehalt des Dehydrierungsproduktes wurde durch Überführung in Dinitro-benzol festgestellt: Es wurden aus dem Dehydrierungsprodukt der 30 ccm Erdöl-*n*-Hexan 0.5592 g Dinitro-benzol vom Schmp. 90° erhalten. Damit ist zum ersten Male die Tatsache, daß das aus amerikanischem Erdöl gewonnene *n*-Hexan Hexahydrobenzol enthält, bewiesen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Exzellenz Engler für sein großes Interesse und seine wertvollen Ratschläge, sowie Hrn. Dr. H. Klever für seine liebenswürdige kollegiale Unterstützung zu danken.

175. Hermann Leuchs und Dorothea Ritter: Über den Abbau des Brom-strychnins und der Dihydro-strychninonsäure und die Bromierung der Strychnin-Spaltstücke.

(Über Strychnos-Alkaloide, XXVI.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Mai 1919.)

Für den Abbau verwendeten wir das von Beckurts¹⁾ beschriebene Monobrom-strychnin, da uns die Einheitlichkeit der anderen, in der Literatur behandelten, isomeren Derivate mehr oder weniger zweifelhaft ist. Vielleicht erklären sich die abweichenden Befunde verschiedener Autoren dadurch, daß bei der Bromierung von Strychnin selbst mit mehr als der berechneten Menge Brom stets ein Teil des Alkaloids unverändert bleibt, das sich wegen seiner geringen Löslichkeit nur schwer entfernen läßt.

In guter Ausbeute konnten wir deshalb das reine Bromderivat nur durch Krystallisation seines Hydrobromids gewinnen, wobei das leichter lösliche Salz des beigemengten Strychnins in der Mutterlauge bleibt.

Durch die Oxydation des Brom-strychnins hofften wir, das eine oder andere Abbauprodukt in größerer Menge zu erhalten als beim Strychnin selbst oder auch andersartige Stoffe als dort. Der Bromgehalt bringt den Vorteil, daß er ermöglicht, das Molekulargewicht genau zu bestimmen und so die richtige Formel in zweifelhaften Fällen zu finden.

Das Halogen befindet sich im Brom-strychnin, $C_{21}H_{21}O_2N_2Br$, in aromatischer Bindung, wie seine Unempfindlichkeit gegen Ammoniak und Laugen beweist. Da der aromatische Kern durch Permanganat in Aceton nicht angegriffen wird, so findet es sich auch noch in den Oxydationsprodukten, als die wir, neben 25% der schon früher erhaltenen Brom-strychninonsäure²⁾, etwa 10% der Brom-dihydrostrychninonsäure, $C_{21}H_{21}O_6N_2Br$, gewannen. Unter den gleichen Bedingungen war von der bromfreien Dihydrosäure nur 10%

¹⁾ B. 18, 1236 [1885]. ²⁾ B. 43, 2373 [1910].