

cellulose. Während das Natriumsalz eines Xanthogenates aus Alkali-cellulose durch Alkohol lederartig und hellgelb ausfällt, kennzeichnet sich die Fällung des Xanthogenates aus Acetyl-cellulose als eine dunkelbraune gummiartige Masse. Aber nicht allein das Aussehen, sondern auch das Verhalten der aus Alkali-cellulose und Acetyl-cellulose erhaltenen Xanthogenate ist verschieden. Das äußert sich schon beim Lagern der ausgefällten Natriumsalze an feuchter Luft, wobei die aus Acetyl-cellulose dargestellten stärker Schwefelwasserstoff abspalten als die Natriumsalze der gewöhnlichen Xanthogenate. Auch die aus den Xanthogenaten der Acetyl-cellulose herstellbaren Schwermetallsalze, wie z. B. Blei- und Kupfersalze, zersetzen sich leichter zu den Metallsulfiden als die entsprechenden Salze aus den Xanthogenaten, der Alkali-cellulosen.

Die obige Mitteilung bildet nur den Auszug aus einer ausführlichen Untersuchung, die noch fortgesetzt wird, so daß wir uns dieses Gebiet vorbehalten.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Charlottenburg.

#### 110. N. Zelinsky: Weitere Versuche über die katalytische Dehydrogenisation von hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen.

[Aus d. Organ.-Chem. Laborat. an d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 9. Februar 1923.)

Das experimentelle Material dieser Mitteilung gewann ich bereits vor Jahren als Resultat einer Untersuchung<sup>1)</sup> über den Dehydrogenisationsprozeß bei den Kohlenwasserstoffen der Cyclo-hexan-Reihe. Es wurde das Verhalten der isomeren Hexahydro-xylene und des Menthans gegen Platin- und Palladiumschwarz bei höherer Temperatur untersucht.

*o*-Dimethyl-cyclohexan wurde durch Reduktion eines älteren Präparats von *o*-Xylol (Kahlbaum) im Wasserstoffstrom in Gegenwart von Platinschwarz erhalten: Sdp. 124.5° (korr.),  $n_D^{22} = 1.4266$ .

5 ccm *o*-Dimethyl-cyclohexan wurden langsam durch die Röhren mit Platinschwarz geleitet, und zwar bei 300—310°. Die theoretisch zu erwartende Wasserstoffmenge sollte 2400 ccm betragen. Beim ersten Durchleiten durch die Platinschwarz-Röhren wurden im Laufe von 80 Min. 1500 ccm Wasserstoff abgespalten; beim zweiten Durchleiten 400 ccm und beim dritten wiederum 400 ccm, insgesamt also 2300 ccm. Das dehydrogenisierte *o*-Dimethyl-cyclohexan zeigte ein Brechungsvermögen  $n_D^{22} = 1.4962$ , während das als Ausgangsmaterial benutzte *o*-Xylol  $n_D^{22} = 1.5034$  hatte. Die Dehydrogenisation erwies sich somit als nahezu vollständig.

*m*-Dimethyl-cyclohexan vom Sdp. 121—121.5° (korr.) und  $n_D^{22} = 1.4239$  wurde durch Hydrogenisation von *m*-Xylol über Palladiumschwarz erhalten. 7.7 ccm des Kohlenwasserstoffs wurden über Platinschwarz bei 310° geleitet, wobei ca. 3750 ccm Wasserstoff zu erwarten waren.

<sup>1)</sup> B. 44, 3121 [1911]. 45, 3677 [1912].

Beim ersten Durchleiten wurden im Laufe von 2.5 Stdn. 3450 ccm Wasserstoff aufgesammelt, nach dem zweiten Durchleiten noch 300 ccm; insgesamt mithin 3750 ccm. Das Brechungsvermögen des katalysierten Kohlenwasserstoffs war  $n_D^{20} = 1.4910$ .

*p*-Dimethyl-cyclohexan vom Sdp. 120.5—121° (korr.) und  $n_D^{20} = 1.4224$  wurde, im Unterschied von den beiden bisher behandelten Fällen, nach Sabatier und Senderens durch Reduktion über Nickel dargestellt.

In Arbeit wurden 21.3 ccm = 15 g genommen. Katalysator: Palladiumschwarz; Temperatur 310°. Theoretisch zu erwartende Wasserstoffmenge 9500 ccm. Beim ersten Durchleiten wurden während 5.5 Stdn. 5800 ccm Wasserstoff aufgefangen, beim zweiten Durchleiten (2.5 Stdn.) weitere 2600 ccm, beim dritten (70 Min.) noch 550 ccm und beim vierten (1.5 Stdn.) noch 200 ccm, zusammen also 9150 ccm, die 96% der theoretischen Wasserstoffmenge entsprechen. Der Brechungsexponent des katalysierten Kohlenwasserstoffs war  $n_D^{22} = 1.4875$  und der Sdp. 136—138° (746 mm).

Menthan wurde durch Reduktion von Cymol gewonnen, welches letzteres durch Fraktionierung des rohen Kohlenwasserstoffs aus Römisch-kümmelöl dargestellt worden war. Der Reduktion über Palladiumschwarz wurde die Fraktion 170—174° unterworfen, deren Brechungsexponent  $n_D^{20} = 1.4837$  war. Zur vollständigen Hydrogenisierung des Cymols genügte ein zweimaliges langsames Überleiten über Palladiumschwarz. Das gewonnene Menthan siedete bei 167—169° (744 mm) und hatte einen Brechungsexponenten  $n_D^{20} = 1.4441$ .

Die Dehydrogenisierung wurde durch Überleiten über Palladiumschwarz bei 300—305° durchgeführt. 10 ccm Menthan sollten bei vollständiger Dehydrogenisierung 3600 ccm Wasserstoff abgeben; es wurden jedoch nur folgende Wasserstoffmengen ausgeschieden: beim ersten Durchleiten 2650 ccm, beim zweiten 150 ccm; zusammen also 2800 ccm. Der Brechungsexponent des dehydrogenisierten Menthans war  $n_D^{20} = 1.4755$ . Der Versuch wurde in raschem Tempo und, wie gesagt, nur durch zweimaliges Überleiten über den Katalysator durchgeführt, ungeachtet dessen war bereits der größte Teil des Menthans dehydrogenisiert worden.

Bei der Ausführung obiger Versuche hat mich Hr. W. Longinow in dankenswerter Weise unterstützt.