

symm. Di-*o, o'*-anilino-diphenylharnstoff

wurde bei der Einwirkung von Phosgen auf *o*-Amino-diphenylamin in Toluol-Lösung gewonnen. Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 204°. 0.1040 g Sbst.: 12.48 ccm N (12° 750 mm).

C₂₂H₂₂ON₄. Ber. N 14.20. Gef. N 13.99.

Mäßig in Äther, leicht in Alkohol und Benzol löslich. Eine Probe, aus Alkohol durch Wasser ausgefällt, löst sich auf Zusatz von Natronlauge, nicht von Sodalösung. Ist nicht diazotierbar.

Als Nebenprodukt entstand in geringer Menge ein bei 160° schmelzender, noch näher zu untersuchender Körper, der stark chlorhaltig war und bei Behandlung mit Pyridin oder Alkalien den vorbeschriebenen Harnstoff lieferte, so daß ein Chlorameisensäure-Abkömmling des *o*-Amino-diphenylamins vorliegen dürfte.

Meinem Privatassistenten Hrn. Dr. O. Kramer sage ich auch an dieser Stelle für seine eifrige und geschickte Unterstützung besten Dank. Heidelberg, Chem. Institut d. Universität, 8. Mai 1924.

210. N. Zelinsky und G. Pawlow: Nicht umkehrbare Katalyse der ungesättigten Kohlenwasserstoffe (I. Mitteilung).

(Eingegangen am 5. Mai 1924.)

Kinetik der Dehydrogenisations-Katalyse¹ des Cyclohexens.

Der Kohlenwasserstoff wurde aus Chlor-cyclohexan durch Behandlung mit alkohol. Kali bereitet: Sdp. 83.5° (korr. und n_D^{20} 1.4462. Katalysator Pd-Asbest (42 %); in Arbeit wurden davon 7 g genommen. Jeder Versuch wurde mit 4.75 g Cyclohexen ausgeführt, die theoretisch V 2560 ccm Wasserstoff ausscheiden sollten.

Tabelle 1.

Vers.-Nr.	t ⁰	Vol. H ₂ ccm	% H ₂	n_D^{20}
1.	164.5	25	0.98	1.4448
3.	223	240	9.37	1.4489
4.	295	1736	67.81	1.4790
5.	320	2307	90.12	1.4911

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, findet eine Wasserstoff-Entbindung schon bei 164° statt. Mit steigender Temperatur sollte das Katalysat aus begreiflichen Gründen einen steigenden Benzol-Gehalt und dementsprechend ein regelmäßiges Ansteigen des Brechungsindex von 1.4460 (Cyclohexen bis 1.5015 (Benzol) aufweisen; doch bemerken wir in den Versuchen 1 und 2 eine Abweichung, nämlich eine geringe Abnahme des Brechungsindex. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß das in der Vorlage sich ansammelnde Katalysat schon nach dem ersten Versuch bei 164° keinen Cyclohexen-Geruch mehr aufweist; ferner entfärbt das Katalysat Bromwasser nicht und verhält sich auch passiv gegen Permanganat. Das demnach von ungesättigtem Kohlenwasserstoff freie Produkt erwies sich lediglich als Gemisch von Benzol und Cyclohexan.

Die sehr geringe Abnahme des Brechungsindex in den Versuchen 1 und 2, sowie das Fehlen des Cyclohexens im Katalysat gaben a priori zur Annahme Veranlassung, daß ein der Umwandlung von Cyclo-

¹) B. 56, 1249 [1923], 57, 669 [1924].

hexen in Benzol und Cyclohexan, im Sinne der Gleichung: $3C_6H_{10} = C_6H_6 + 2C_6H_{12}$, entsprechendes Gemisch einen geringeren Brechungsindex als 1.4469 aufweisen müßte, und in der Tat erhielten wir auch bei einem Kontrollversuch mit einem Gemisch der nach obiger Gleichung genau abgewogenen Mengen von Benzol und Cyclohexan ein $n_D^{20} = 1.4455$.

Umwandlung von Cyclohexen unter dem Einfluß von Palladium als Kontaksubstanz.

Von Böeseken und Sillevis² ist bereits die Beobachtung gemacht worden, daß Cyclohexen bei 180° unter dem Einfluß von Nickel in ein Gemisch von Benzol und Cyclohexan verwandelt wird, gegen 4% Cyclohexen bleiben hierbei jedoch unverändert, und so entspricht auch das Mengenverhältnis des Benzols zum Cyclohexan in ihrem Kondensat nicht dem theoretischen. Böeseken und Sillevis gaben dem Nickel gegenüber Palladium und Platin als Katalysatoren den Vorzug, weil nach ihrer Annahme Nickel den gebundenen Wasserstoff besser aktiviert als Palladium und Platin, die deshalb weniger geeignet sind. Das völlige Fehlen des ungesättigten Kohlenwasserstoffs in unserem Kondensat berechtigte jedoch zur Annahme, daß der so leicht und vollständig verlaufende Prozeß der Umwandlung des Cyclohexens sich unter dem Einfluß von Palladium auch bei niedrigerer Temperatur als 164.5° abspielen würde. Wir haben deshalb noch die folgenden 3 Versuche angestellt:

Versuch 1: T 130°; Wasserstoff wird nicht ausgeschieden, es sind aber auch keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe mehr vorhanden. Das Katalysat wies das $n_D^{20} = 1.4447$ auf. Versuch 2: T = 110°; Wasserstoff wird nicht ausgeschieden, ungesättigte Kohlenwasserstoffe konnten nicht nachgewiesen werden, $n_D^{20} = 1.4447$.

Diese beiden Versuche geben für n_D Werte, die sogar etwas kleiner sind, als dem erwähnten Gemisch entspricht (1.4455). Das wäre so zu erklären, daß der im Pd-Röhrchen vorhandene Wasserstoff unter den gegebenen Versuchsbedingungen³) wegen der Hydrogenisierung des Benzols außer dem als Produkt der Umwandlung des Cyclohexens gebildeten noch einen gewissen Überschuß an Cyclohexan entstehen ließ.

Versuch 3 wurde bei noch niedrigerer Temperatur ausgeführt, und nicht in einer Wasserstoff-Atmosphäre, sondern in einem schwachen Kohlensäure-Strom. Das Pd-Röhrchen war von geringerm Durchmesser, und dementsprechend wurden nur ca. 4 g Pd-Asbest zur Beschickung genommen. Auch in diesem Versuch, bei einer Temperatur von 92°, ging die Umwandlung ohne Entbindung von Wasserstoff vor sich; die das Kondensat in die Vorlage treibende Kohlensäure wurde dann in eine Lösung von Atzkali geleitet, wobei kein Gasrest beobachtet wurde. Das Kondensat hatte einen Brechungsindex $n_{21} = 1.4450$; der Cyclohexen-Geruch war vollständig verschwunden; und das erhaltene Kohlenwasserstoff-Gemisch erwies sich gegen Permanganat und Brom völlig indifferent.

Hieraus ist zu ersehen, daß das Cyclohexen auch in diesem Falle lediglich in ein Gemisch von Benzol und Cyclohexan übergegangen war. Diese merkwürdige, durch die Kontaktwirkung von Palladium hervorgerufene und bei so niedriger Temperatur verlaufende Umwandlung gab uns Veranlassung, das Verhalten des Cyclohexens gegen erhöhte Temperatur in Abwesenheit von Palladium zu untersuchen. Dabei stellte sich aber heraus, daß das Cyclohexen selbst bei 9-stdg. Erhitzen im zu-

² Proc. K. A. Amsterdam 1913, 492. ³) B. 56, 1250 [1923].

geschmolzenen Rohr auf 200° keine chemischen Veränderungen erlitt, so daß auch der Berechnungsindex ($n_D^{20} = 1.4460$) unverändert blieb.

Umwandlung des Cyclohexadiens-(1.3).

In demselben Röhrchen, in Gegenwart desselben Katalysators und ebenfalls im schwachen Kohlensäure-Strom wurde der Versuch mit Cyclohexadien bei 91° ausgeführt, und zwar benutzten wir hierzu das seinerzeit von Zelinsky und Gorsky⁴⁾ erhaltene Präparat. Das Röhrchen, in welchem das Präparat aufbewahrt worden war, wurde geöffnet und das Cyclohexadien über Natrium destilliert; der Sdp. 80.5° war auch nach so vielen Jahren der Aufbewahrung unverändert und der Kohlenwasserstoff farblos geblieben.

Das Versuchsergebnis gestaltete sich wie folgt: Wasserstoff wird nicht ausgeschieden; der Geruch des Cyclohexadiens ist verschwunden; die alkoholische Lösung des Kondensats gibt mit Schwefelsäure nicht die für das Cyclohexadien-(1.3) charakteristische⁵⁾ violettstichig tiefblaue Färbung; gegen Permanganat und Brom verhält sich das Umwandlungsprodukt indifferent. Somit verwandelt sich auch das Cyclohexadien, analog dem Cyclohexen, bereits bei einer Temperatur von 91° in ein Gemisch von Benzol mit Cyclohexan: $2 C_6H_6 \leftarrow 3 C_6H_8 \rightarrow C_6H_{12}$. Wir sehen also, wie unbeständig die Tetrahydro- resp. Dihydro-benzole in Gegenwart eines Katalysators wie Palladium sind. Dieselbe Erscheinung ist offenbar auch in Gegenwart von Platin zu erwarten. Das labile Gleichgewicht der nicht vollständig hydrierten Benzole äußert sich deutlich schon bei niedriger Temperatur durch das Eintreten eines neuen Prozesses, der in dem gleichzeitigen Verlauf zweier entgegengesetzt gerichteter Reaktionen besteht, wobei die Dehydrogenisation von 1 Molekel des Cyclohexens die Hydrierung von 2 anderen Molekeln dieses Kohlenwasserstoffs hervorruft. Im Falle des Cyclohexadiens veranlaßt die Dehydrogenisierung von 2 Molekeln desselben die Hydrogenisierung von 1 Mol. des Cyclohexadiens.

Der Katalysator wirkt hier wie ein Ferment, indem er labilen Wasserstoff zwischen 3 Molekeln verteilt, und zwar in der Richtung der Bildung stabilerer Systeme.

Dieser Erscheinung liegt, wie es scheint, derselbe Mechanismus zugrunde, wie der seinerzeit von Zelinsky und Glinka⁶⁾ beobachteten, bereits bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Umwandlung des Tetrahydro-terephthalsäure-methylesters in die Ester der Hexahydro-terephthalsäure und der Terephthalsäure. Man faßte diesen Prozeß damals als eine gleichzeitige Reduktions- und Oxydationskatalyse auf. Auch die eben beschriebenen Umwandlungen kann man als solche betrachten. Die glatte Umwandlung des Cyclohexens und des Cyclohexadiens in Benzol und Cyclohexan repräsentiert ein Beispiel eines nicht umkehrbaren katalytischen Prozesses.

Solch ein leichter Übergang der Di- und Tetrahydro-benzole in die entsprechenden Gemische von Benzol und Cyclohexan gibt zur Annahme Veranlassung, daß die Dehydrogenisationskurve des Cyclohexens dieselbe sein wird, wie die eines Gemisches von 2 Molekeln Cyclohexan mit 1 Mol. Benzol. Ein solches Gemisch aus reinem Benzol und Cyclohexan hat, wie oben gezeigt wurde, das $n_D^{20} = 1.4455$. Mit diesem Gemisch wurden

⁴⁾ B. 41, 2482 [1908].

⁵⁾ B. 41, 2484 [1908].

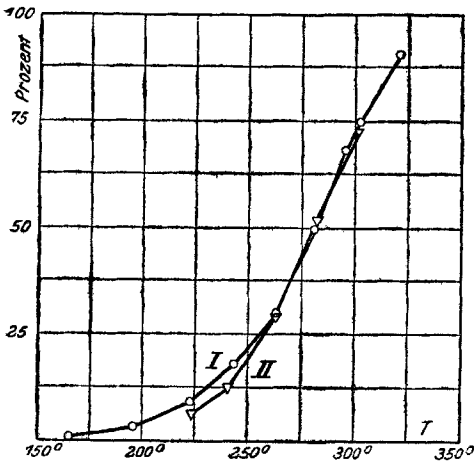
⁶⁾ B. 44, 2305 [1911].

innerhalb 220° und 300° und alsdann nach Möglichkeit bei denselben Temperaturen Messungen am Cyclohexen vorgenommen; letzteres siedete bei 83.5° und hatte das $n_D^{20} = 1.4459$.

Tabelle 2. Katalysator: Palladinierter Asbest.

	Vers. Nr.	t	Vol. H ₂	Proz. H ₂	n
2 Mol. Cyclohexan + 1 Mol. Benzol	1.	222.5	160	6.30	1.4485
	2.	240.0	310	12.20	1.4517
	3.	262.5	757	29.80	1.4593
	4.	281.5	1306	51.42	1.4700
	5.	301.5	1838	72.36	1.4287
Cyclohexen	1.	222.5	240	9.37	1.4489
	2.	243.0	450	17.58	1.4525
	3.	262	769	30.04	1.4582
	4.	281	1268	49.53	1.4679
	5.	302	1896	74.06	1.4817

Für das Gemisch, dessen spez. Gew. $d_4^{20} = 0.8033$ ist, während das spez. Gew. des Cyclohexens $d_4^{20} = 0.8098$ ist, würde sich bei völliger Spaltung ein Wasserstoff-Volumen von 2540 ccm berechnen.



Die Daten der Tabelle sind in beistehender Zeichnung durch 2 Kurven graphisch veranschaulicht, von denen I dem Cyclohexen und II dem Gemisch entspricht. Wie man sieht, kann man von einer befriedigenden Übereinstimmung beider Dehydrogenisationskurven sprechen, was nochmals beweist, daß dem Prozeß der Dehydrogenisierung des Cyclohexens eine vollständige Umwandlung in stabilere Gebilde vorangeht. Schon der Charakter der beistehenden Kurven erinnert an denjenigen der Dehydrogenisationskurve des Cyclohexans⁷⁾.

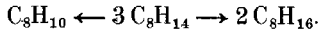
Wie weitere Versuche gezeigt haben, bleiben die beschriebenen Erscheinungen einer nicht umkehrbaren Katalyse nicht auf die beiden hier angeführten Fälle beschränkt, sondern können auch auf die substituierten Cyclohexene, wie auch auf die teilweise hydrierten Formen mehrkerniger kondensierter Kohlenwasserstoffe übertragen werden.

Umwandlung von Dimethyl-(1.4)-cyclohexen-(3).

Dieser Kohlenwasserstoff ist bereits vor Jahren in meinem Laboratorium mit guten Ausbeuten durch Einwirkung von siedenden wäßrigen Oxalsäure-Lösungen auf Dimethyl-(1.4)-cyclohexanol-(4) erhalten worden. Das Präparat zeigt folgende Eigenschaften: Sdp. 128.5° (korr.); $d_4^{20} = 0.8005$ und $n_D^{21.5} = 1.4457$; es hat angenehmen, aromatischen, anis ähnlichen Geruch. Das im Kohlensäure-Strom bei 140° über palladinierten Asbest hinweg-

⁷⁾ B. 56, 1250 [1923].

geleitete Dimethyl-cyclohexen ergab ein Katalysat von vollständig gesättigtem Charakter; $n_D^{15} = 1.4514$. Der Geruch des Ausgangsmaterials war verschwunden. Der Mechanismus der Umwandlung ist der gleiche wie oben:



Umwandlung von Menthen.

Beim Überleiten von Menthen-Dämpfen über palladierten Asbest im Kohlensäure-Strom bei $175\text{--}180^\circ$ erhält man ein Katalysat, das weder Brom noch alkalische Permanganatlösung entfärbt. Brechungsindex des erhaltenen Produktes $n_D^{20.5} = 1.4527$. Dieses Verhalten stimmt damit überein, daß sich das Menthen hier in derselben Weise in Menthan und Cymol ungewandelt hat: $C_{10}H_{14} \leftarrow 3 C_{10}H_{18} \rightarrow 2 C_{10}H_{20}$.

Umwandlung von Δ^2 -Dihydro-naphthalin.

Das Dihydro-naphthalin wurde nach Bamberger und Lodter⁸ dargestellt und als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $211\text{--}212^\circ$ erhalten. Der Katalysator (4 g palladiierter Asbest von 42% Palladiumgehalt wurde in das Röhrchen gebracht, welches mit einem Würtzschen Kölbchen, beschickt mit 7 g Dihydro-naphthalin, verbunden war. Der Katalysator wurde nun bei 250° im Kohlensäure-Strom von Feuchtigkeit befreit, dann bei verlangsamttem Strom die Saugpumpe angeschlossen und die Temperatur des Ofens auf 130° herabgesetzt. Darauf wurde das Dihydro-naphthalin im Kölbchen zum schwachen Sieden gebracht, so daß die Dämpfe von der Kohlensäure langsam über den Katalysator hinweg getrieben wurden, immer bei 130° . Der Versuch dauerte 2 Stdn. Die ersten Tropfen des Kondensates erstarrten krystallinisch am Ende des Katalysatorröhrchens, welches an die Vorlage angeschlossen war. Der gesammelte Kohlenwasserstoff stellte eine mit Krystallen reichlich durchsetzte Flüssigkeit dar. Die Krystalle bestanden aus Naphthalin; der flüssige Teil erwies sich als eine Lösung von Naphthalin in Tetrahydro-naphthalin. Mechanismus der Umwandlung: $C_{10}H_8 \leftarrow 2 C_{10}H_{10} \rightarrow C_{10}H_{12}$.

Die beschriebenen Beobachtungen lassen vermuten, daß die angeführten Umwandlungerscheinerungen es uns ermöglichen werden, in solchen Fällen eine bestimmte Entscheidung zu treffen, in welchen es darauf ankommt zu ermitteln, ob die Doppelbindung isomerer Kohlenwasserstoffe etwa der Seitenkette angehört. Denn aller Wahrscheinlichkeit nach werden sämtliche Tetra- und Dihydroderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe der beschriebenen, nicht umkehrbaren katalytischen Umwandlung fähig sein, solche dagegen, welche Doppelbindungen in den Seitenketten aufweisen, dieser Umwandlung nicht unterliegen.

⁸) B. 26, 1833 [1893].