

396. N. D. Zelinsky: Nicht umkehrbare Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe. (II. Mitteilung.)

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1924.)

Bei ihrer Erforschung der Kinetik von Dehydrogenisations-Katalysen haben Zelinsky und Pawlow¹⁾ die Beobachtung gemacht, daß aus Cyclohexen schon bei einer Temperatur von 164,5° unter dem Einfluß von Palladium Wasserstoff ausgeschieden wird, und zwar im Betrage von 0,98% derjenigen Menge, die der vollständigen Umwandlung des Cyclohexens in Benzol entspricht. Das aus dem Katalysator-Rohr austretende Produkt ließ erkennen, daß eine tiefgreifende chemische Veränderung eingetreten war, da es keine Spur von Cyclohexen mehr enthielt und weder mit Brom noch mit Permanganat reagierte. Bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, daß die Kontaktwirkung mit Palladium selbst bei bedeutend niedrigeren Temperaturen zu einer Umwandlung des Cyclohexens in ein Gemenge von 2 Mol. Cyclohexan und 1 Mol. Benzol führt:



Das zur Katalyse benutzte Cyclohexen hatte folgende Eigenschaften besessen: Sdp.₇₆₀ 83,5°; $n_D^{20} = 1.4460$; $d_4^{20} = 0.8098$, während das Umwandlungsprodukt die Konstanten aufwies: Sdp. 77–79°; $n_D^{20} = 1.4448$; $d_4^{20} = 0.8031$.

Diese letzteren Zahlen entsprachen den in obigem Schema angegebenen Mengen von Cyclohexan und Benzol, da ein Gemisch von genau nach dem Schema abgewogenen Quantitäten dieser Verbindungen folgende Eigenschaften aufwies: $n_D^{20} = 1.4445$ und $d_4^{20} = 0.8033$, was auf eine vollkommene Übereinstimmung des Katalysats mit dem künstlichen Gemisch hinweist.

Böeseken und Sillevi²⁾ betrachten das Cyclohexen aus theoretischen Rücksichten als einen Kohlenwasserstoff, der einerseits viel stärker ungesättigt ist als Benzol und andererseits mit Wasserstoff übersättigter ist als Cyclohexan. Der interessante Gedankengang der genannten Forscher beruht auf der gleichmäßigen räumlichen Verteilung der Verwandtschaft in den aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen, was auch deren relative Beständigkeit im Vergleich zum nicht vollständig hydrogenisierten Benzol bedingt. Deshalb wird Cyclohexen unter Bedingungen leicht in Benzol übergehen, bei denen Cyclohexan nicht dehydrogenisiert wird, z. B. in Gegenwart eines Katalysators, welcher Wasserstoff zu aktivieren vermag. Da Nickel Wasserstoff am besten bei etwa 180° aktiviert, so haben die genannten Forscher ihren Versuch auch gerade bei dieser Temperatur angestellt.

Des weiteren bemerken Böeseken und Sillevi, daß sie deshalb Nickel als Katalysator wählten, weil Palladium und Platin nicht genügend aktiv und nicht imstande sind, eine Umwandlung des Cyclohexens bei niedriger Temperatur hervorzurufen. Nun haben jedoch Zelinsky und Glínka³⁾ schon früher festgestellt, daß der Tetrahydro-terephthalsäure-ester unter dem Einfluß von Palladiumschwarz bereits bei Zimmertemperatur eine Umwandlung von demselben Mechanismus erleidet, wie

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

²⁾ Proc. Kgl. Akad. Amsterdam 1913, 482.

³⁾ B. 44, 2305 [1911].

er später auch am Cyclohexen beobachtet worden ist. In Gemeinschaft mit Pawlow⁴⁾ habe ich ferner bewiesen, wie leicht und vollständig diese Umwandlung selbst bei niedriger Temperatur nicht nur beim Cyclohexen, sondern auch bei anderen, nicht vollständig hydrogenisierten aromatischen Kohlenwasserstoffen vor sich geht. Die Konstanten unseres Cyclohexen-Katalysats sind, wie erwähnt: Sdp. 77—79°; $d_4^{20} = 0.8031$, $n_D^{20} = 1.4448$, während das Katalysat von Böeseken und Sillevis folgende Eigenschaften zeigte: $d_4^{20} = 0.8189$; $n_D^{20} = 1.4631$. Letzteres Katalysat repräsentiert mithin ein Gemisch von Benzol mit Cyclohexan und Cyclohexen (bis 4%), so daß hier keine vollständige Umwandlung stattgefunden hat und dieses Katalysat sich von dem unserigen scharf unterscheidet.

Ich selbst habe nun mittels nickelierten Tonerdehydrats als Katalysator⁵⁾ das Cyclohexen weder bei 110° noch bei 180° in glatter Weise in Benzol und Cyclohexan verwandeln können, denn das Katalysat reagierte nach wie vor mit Permanganat. Nickel ist also für solche Umwandlungen kein geeigneter Katalysator.

Es war nun von Interesse zu prüfen, ob diese so leicht, glatt und vollständig verlaufende irreversible Katalyse mittels Palladiums sich auf sämtliche nicht vollständig hydrogenisierte, aromatische Kohlenwasserstoffe ausdehnen ließe. Denn daß wir es hier wirklich mit einer irreversiblen Katalyse zu tun haben, geht wohl schon daraus hervor, daß Cyclohexen sich katalytisch nicht aus Cyclohexan und Benzol darstellen läßt.

Im Anschluß hieran sei noch eine Reihe von Kontakt-Umwandlungen angeführt, die ich neuerdings in Gemeinschaft mit B. Kasansky beobachten konnte.

Katalyse des 1-Methyl-cyclohexens-(1)⁶⁾.

Der Kohlenwasserstoff (Sdp. 110.5—111°, korrr.; $n_D^{17.5} = 1.4499$, $d_4^{20} = 0.8099$) wurde in einem schwachen Kohlensäure-Strom mit der Geschwindigkeit von 20—30 Tropfen in der Minute bei 116—118° über den Katalysator (25-proz. Palladiumasbest) geleitet, welcher letzterer sich in einem 60 cm langen und 15 mm weiten Rohr befand. Schon nach einmaligem Durchleiten erwies sich das Katalysat als völlig frei vom ungesättigten Kohlenwasserstoff: der für das 1-Methyl-cyclohexen charakteristische, scharfe Geruch war verschwunden, während sich der Geruch des entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffs (Toluol) deutlich wahrnehmen ließ. Permanganat wirkte auf das Katalysat nicht ein. Bei der Destillation ging alles bei 100—104° über, während das Ausgangs-1-Methyl-cyclohexen innerhalb von $\frac{1}{2}$ ° siedete. Auch im übrigen wies das Katalysat ganz andere Konstanten auf: $d_4^{20} = 0.7930$; $n_D^{17} = 1.4451$.

1-Methyl-cyclohexen-(2).

Das benutzte Präparat war durch Einwirkung von Diäthyl-anilin auf 1-Methyl-cyclohexylchlorid-(3) dargestellt und längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr aufbewahrt worden. Seine Eigenschaften waren: Sdp. 104° (korrr.); $d_4^{20} = 0.8009$; $n_D^{17} = 1.4451$. Als es unter den beschriebenen Bedingungen bei 116—118° über den Katalysator geleitet wurde, trat vollständige Umwandlung ein. Das Katalysat war frei von ungesättigtem Kohlenwasserstoff und wies folgende Eigenschaften auf: Sdp. 101—104°; $d_4^{20} = 0.7941$; $n_D^{19} = 1.4441$.

4) loc. cit.

5) B. 57, 667 [1924].

6) H. 38, 476.

1-Methyl-cyclohexen-(3).

Auch dieses Präparat war bereits mehrere Jahre im zugeschmolzenen Rohr aufbewahrt worden; ich hatte es seinerzeit neben dem Chlorid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 1-Methyl-cyclohexanol-(4) erhalten. Seine Eigenschaften waren: Sdp. 102.5–103⁰ (korr.); $d_4^{20} = 0.8000$; $n_D^{18} = 1.4423$. Nach der Katalyse bei 116–118⁰, die ebenso leicht wie in den früheren Fällen verlief, wies das Produkt einen völlig gesättigten Charakter auf und zeigte folgende Konstanten: Sdp. 101–103⁰; $d_4^{20} = 0.7966$; $n_D^{17.5} = 1.4463$.

Mithin verhalten sich alle isomeren Methyl-cyclohexene bei der Palladium-Katalyse gleich, und zwar tritt hierbei eine tiefgreifende chemische Veränderung nach dem Schema ein:



Die voranstehend mitgeteilten Tatsachen brachten uns auf den Gedanken, zu untersuchen, wie sich das

Methylen-cyclohexan

im Kontakt mit Palladium verhalten würde. In am besten individualisiertem Zustande wird dieser Kohlenwasserstoff⁷⁾ durch Einwirkung von alkohol. Kali auf das Jodid des Cyclohexyl-carbinols dargestellt; seine Eigenschaften sind dann: Sdp.₇₃₈ 101–102⁰; $d_4^{20} = 0.8015$; $n_D^{18} = 1.4506$. Der Versuch lehrte, daß auch dieser Kohlenwasserstoff wie sämtliche isomeren Methyl-cyclohexene schon durch einmaliges Überleiten über Palladium-asbest bei 116–118⁰ leicht, vollständig und irreversibel katalysiert wird. Das Katalysat erwies sich als permanganat-beständig und zeigte folgende Eigenschaften: Sdp. 99–105⁰; $d_4^{20} = 0.7945$; $n_D^{18} = 1.4425$. Das Produkt ist somit von demselben Charakter, wie das aus den drei isomeren Methyl-cyclohexenen erhaltene.

Wir sehen also, daß die irreversible Katalyse auch dann stattfindet, wenn die Äthylen-Bindung sich außerhalb des Ring-systems des Hexamethylen-Kerns befindet.

Um die Anwesenheit von Hexahydro-toluol in den bei den beschriebenen Umwandlungen gewonnenen Katalysaten zu beweisen, wurden diese behufs Beseitigung des Toluols mit rauchender Schwefelsäure (7%) behandelt; hierbei erwiesen sich $\frac{2}{3}$ der verarbeiteten Menge als reines Hexahydro-toluol: $d_4^{20} = 0.7688$; $n_D^{15.5} = 1.4253$. Diese Daten stimmen fast mit den von mir⁸⁾ für das Methyl-hexamethylen ermittelten Konstanten: $d_4^{20} = 0.7694$; $n_D^{19} = 1.4243$ überein.

Im Anschluß hieran sei auf die Tatsache hingewiesen, daß in allen bis jetzt untersuchten Fällen der irreversiblen Katalyse das Katalysat, das ein Gemisch von einem aromatischen Kohlenwasserstoff mit seinem Perhydrid darstellt, stets ein geringeres spez. Gewicht als der Ausgangs-Kohlenwasserstoff aufweist; dies steht im besten Einklange mit der Beobachtung von Zelinsky⁸⁾ und Alexandrow⁹⁾, daß beim Vermischen von Benzol mit Hexamethylen eine negative Kontraktion sich beobachten läßt, deren Konstante – 2.64 ist.

⁷⁾ vergl. Faworski und Borgmann, B. 40, 4865 [1907]; Wallach, A. 359, 294.

⁸⁾ B. 30, 1539 [1897]. ⁹⁾ Z. 45, 378 [1913].