

sierung des Dekalins hervorrufen. Der Prozeß verläuft unter dem Einflusse von Aluminiumbromid sehr leicht. In der Absicht, uns zu überzeugen, ob man Dekahydro-naphthalin in Gegenwart von Aluminiumbromid auch acetylieren kann, wie dies bei den einfacheren cyclischen Kohlenwasserstoffen der Fall ist<sup>8)</sup>, hat einer unserer Mitarbeiter, Hr. M. Bestuschew, folgenden Versuch angestellt: Aluminiumbromid wurde mit *cis*-Dekalin (Sdp. 192 bis 193,6°) vermischt und in der Kälte Acetylchlorid zugesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zersetzt und mit Wasserdampf abdestilliert. Neben dem entsprechenden Keton wurde das intakt gebliebene Dekalin gewonnen, das sich aber als die *trans*-Form erwies und bei 186—186,5° vollständig überging; seine Eigenschaften waren:  $d_4^{21} = 0.8704$ ;  $n_D^{21} = 1.4682$ ;  $M_D = 44.17$ .

Zum Schluß sei noch ein Versuch angeführt, der die Ergebnisse der Hückelschen Untersuchungen bestätigt, daß das Dekahydro-naphthalin in zwei geometrisch isomeren Formen existiert. Wir unterwarfen unter unseren üblichen Bedingungen das technische Dekahydro-naphthalin vom Sdp. 191—193°, welches unzweifelhaft ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Form darstellt, der Dehydrogenisation. Nach 4-maligem Überleiten des Präparats über den Katalysator (30-proz. Pd-Asbest) konnten wir uns überzeugen, daß alles in Arbeit genommene Dekalin bis auf den letzten Tropfen in Naphthalin<sup>9)</sup> vom Schmp. 80,2° übergegangen war.

Wenn *trans*-Dekalin (Sdp. 186—186,5°) — das Umlagerungsprodukt des *cis*-Dekalins — mit platinierter aktiver Kohle dehydrogenisiert wird, so ist einmaliges Überleiten über die Kontaksubstanz bei 300° genügend, um den gesamten Kohlenwasserstoff in Naphthalin überzuführen.

### 237. N. D. Zelinsky und M. B. Turowa-Pollak: Edelmetalle als Hydrogenisations- und Dehydrogenisations-Katalysatoren.

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

(Eingegangen am 28. April 1925.)

Die bekannten Untersuchungen von Sabatier und Senderens über die Hydrogenisation von ungesättigten Verbindungen, im besonderen von aromatischen Kohlenwasserstoffen, verleihen dem Nickel als Katalysator eine Sonderstellung. Sämtliche theoretisch wie praktisch bedeutungsvollen Arbeiten dieser Forscher wurden mit Hilfe dieses Metalls ausgeführt und damit dem Nickel ein breites Anwendungsgebiet verschafft. Welche Bedeutung dem Nickel, als einem außerordentlich aktiven Reduktions-Katalysator mit seiner spezifischen Wirkungsweise auf Benzol, zukommen soll, erhellt aus der folgenden Äußerung der beiden Verfasser<sup>1)</sup>: „L'activité du nickel pour provoquer régulièrement l'hydrogénation du benzène est donc une propriété spécial à ce métal.“ In der Tat tritt die Sonderstellung des Nickels um so schärfer hervor, als das nach seiner chemischen Natur ihm so nahe verwandte Element Kobalt für den genannten Zweck viel weniger geeignet erscheint und das Eisen überhaupt nicht imstande ist, den aromatischen Kern zu hydrogenisieren. Gleichfalls passiv verhält sich der

<sup>8)</sup> Zelinsky, *Ж.* 31, 402 [1899].

<sup>9)</sup> s. auch Zelinsky, *B.* 56, 1723 [1923].

<sup>1)</sup> A. ch. [8] 4, 367—368 [1905].

Platinschwamm. Auch das Platinschwarz erwies sich unter gleichen Bedingungen der Reduktionskatalyse weniger aktiv als Nickel. Nach Sabatier und Senderens stellt es einen noch schwächeren Katalysator dar als selbst das Kobalt.

Die katalytische Aktivität der Metalle hängt jedoch von ihrer physikalischen Beschaffenheit und ihrem Dispersionsgrad ab, welcher letzterer seinerseits durch die jeweils gewählte Zerkleinerungsart der Metalle bedingt ist.

Bereits vor längerer Zeit zeigte Zelin<sup>sky</sup> <sup>2)</sup> daß der unter der Einwirkung von Palladium und Platin quantitativ verlaufende Dehydrogenisations-Prozeß der hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe unter gewissen Temperaturbedingungen umkehrbar ist, somit auch zu einer Hydrogenisation der Benzol-Kohlenwasserstoffe führen kann. Der letztere Prozeß verläuft bei Temperaturen, welche erheblich niedriger liegen (100° bis 150°) als die Optimalgrenzen (180°), die von Sabatier und Senderens für Nickel angegeben wurden. Wir sind nun zu der Überzeugung gelangt, daß irgend welche spezifischen Eigenschaften als Reduktions-Katalysator für Benzol dem Nickel nicht zukommen, und daß dieses Metall in vielen Fällen mit Vorteil durch Palladium bzw. Platin ersetzt werden kann, da die katalytischen Eigenschaften dieser Metalle in viel geringerem Maße, als es beim Nickel der Fall ist, zu sekundären Einwirkungen des Katalysators auf die gebildeten Dehydrogenisations- bzw. Reduktionsprodukte Veranlassung geben. Somit stellen das Platin- wie auch das Palladiumschwarz, bei zweckmäßiger Zubereitungsweise, vorzügliche Katalysatoren dar.

### Beschreibung der Versuche.

In der vorliegenden Arbeit suchten wir festzustellen, inwiefern hier auch die diesbezüglichen Aktivitäts-Eigenschaften anderer Edelmetalle, wie Ruthenium, Rhodium und Iridium, in Frage kommen, und zwar, ob diesen Metallen in ihren katalytischen Eigenschaften, im Vergleich zu Platin, Palladium und Nickel, etwaige Verschiedenheiten zukommen.

Somit suchten wir festzustellen, in welcher Weise der Ersatz eines Metalls durch das andere der Verlauf der Reaktion zu beeinflussen vermag, wenn Dämpfe eines aromatischen Kohlenwasserstoffes in einer Wasserstoff-Atmosphäre bzw. eines hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffes in Abwesenheit von freiem Wasserstoff, in Kontakt mit den genannten Metallen gebracht werden.

Alle von uns ausgeführten Versuche verliefen, abgesehen von den Temperaturdifferenzen, stets unter gleichen Bedingungen. Bei der Hydrogenisation wurde die Schnelligkeit der Wasserstoff-Zuleitung so gewählt, daß das aus dem Katalysator-Rohr entweichende Gas etwa 60 Blasen in der Minute bildete. Der Zufluß des Kohlenwasserstoffes wurde so reguliert, daß je ein Tropfen in der Minute zugeführt wurde; dies entspricht beim Benzol 0.0154 g, beim Hexamethylen 0.0127 g in der Minute (0.924 g bzw. 0.762 g in der Stunde). Der Gehalt der Edelmetalle im Katalysator betrug, wie auch beim Nickelschwarz, 30%.

Der entsprechende Katalysator wurde jedesmal in ein Quarzröhrchen von 40 cm Länge und 7 mm Weite eingefüllt. Der nutzbare Arbeitsraum

<sup>2)</sup> H. 44, 274 [1912]; B. 44, 3121 [1911], 45, 3678 [1912], 56, 1249, 1718 [1923], 57, 669, 1066, 2055, 2058 [1924].

im Röhrrchen betrug 22,8 ccm. Das Metallschwarz wurde im Röhrrchen auf der Länge von 29 cm ausgebreitet. Der katalytische Effekt wurde nach dem Brechungsindex der erhaltenen Katalysate beurteilt.

Die Rhodium-, Palladium-, Iridium- und Platin-Katalysatoren, welche wir im Laufe dieser Arbeit verwendet haben, stellten wir auf folgende Weise dar:

Der ganz reine, zuvor durch Waschen mit Lauge, dann mit Salpetersäure und Wasser in der Wärme gewaschene, faserige Asbest wurde mit konz., schwach angesäuerten Lösungen der betreffenden Chloride getränkt und nach dem Erkalten mit 35-proz. Formalin-Lösung behandelt, wobei bei Platin und Iridium auf 1 g Metall 2,5—3 ccm, bei Palladium und Rhodium 4,5—5 ccm der Formalin-Lösung zur Anwendung kamen. Nachdem die Mischung des Chlorids mit dem Formalin vom Asbest aufgesaugt worden war, wurde das Ganze unter Kühlung mit einem geringen Überschuß an 50-proz. Ätzkali-Lösung (10—12 g) behandelt. Das Metall schlägt sich dann schon in der Kälte unter Schwärzung auf der Asbestfaser nieder; durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaktion zu Ende geführt. Der so metallisierte Asbest wird nun zur Entfernung der Lauge mit Wasser, welches zum Schluß mit Essigsäure angesäuert wird, ausgewaschen und dann bei 120° getrocknet. Wie man sieht, benutzten wir zur Reduktion der genannten Metalle das von Löw für die Darstellung des Platinschwarzes angegebene Verfahren.

Rutheniumschwarz schlägt sich nicht beim Behandeln des Rutheniumchlorids mit Lauge und Formalin-Lösung (4 ccm auf 1 g Metall) in der Kälte nieder. Die Reaktion geht erst beim Erwärmen auf 60—65° vorstatten. Im übrigen wurde genau, wie oben angegeben, verfahren.

### Nickel-Katalysatoren.

I. Der ganz reine Asbest wurde mit einer konz. Lösung von Nickelchlorid getränkt, dann mit Formalin (4 ccm auf 1 g Metall) und darauf mit Ätzkali-Lösung in geringem Überschuß behandelt. Die Reduktion geht hier weder in der Kälte, noch beim Erwärmen vor sich, und der Asbest bleibt durch das niedergeschlagene Nickeloxydhydrat apfelgrün gefärbt. Nach dem Waschen und Trocknen wird mit Wasserstoff erst bei 300°, dann bei 350° reduziert. Erst bei letzterer Temperatur erzielt man eine vollständige Schwärzung der Asbestfaser.

II. Kohlensaures Nickel, aus der Lösung von salpetersaurem Nickel mit konz. Sodalösung gefällt, wird bis zur neutralen Reaktion gewaschen, im Exsiccator getrocknet und bei 310—320° reduziert. Eine Probe des so erhaltenen schwarzen Nickelpulvers erwärmte sich stark an der Luft.

III. Das käufliche pulverförmige metallische Nickel von Kahlbaum wird durch 4-stdg. Erhitzen im Wasserstoff-Strom auf 310° von Spuren von Feuchtigkeit und dem Oxydgehalt befreit.

IV. Zum Vergleich benutzten wir auch den für gewöhnlich in unserem Laboratorium für Zwecke der präparativen Reduktions-Katalyse gebräuchlichen nickelierten Asbest. Man stellt das Präparat durch Tränken der reinen Asbestfaser mit konz. Nickelnitrat-Lösung dar unter nachträglichem Glühen im Porzellantiegel bis zum völligen Entweichen der Stickoxyde und darauffolgender 5-stdg. Reduktion bei 310°. Die Reduktion geht bei dieser Temperatur nicht ganz zu Ende, so daß der Inhalt der Röhre nicht vollkommen schwarz wird.

V. Katalysator nach Sabatier<sup>3)</sup> wie das vorstehende Präparat, aber ohne Verwendung von Asbest als Träger, dargestellt.

VI. Auf Tonerde nach Zelinsky und Komarewsky niedergeschlagenes Nickel<sup>4)</sup>.

Die oben angeführten Katalysatoren-Präparate wurden im Röhrrchen unter Überleiten von Wasserstoff auf 150° erhitzt, um Spuren von Feuchtig-

<sup>3)</sup> A. ch., loc. cit., S. 323.

<sup>4)</sup> B. 57, 667 [1924].

keit und adsorbiertem Sauerstoff zu entfernen. Dann wurde auf die gewünschte Temperatur eingestellt, darauf, ohne den Wasserstoff-Strom zu unterbrechen, mit der Hydrogenisation von Benzol begonnen, oder beim Hexamethylen ohne Zufuhr von Wasserstoff die Dehydrogenisation durchgeführt. Die Benzol- bzw. Hexamethylen-Dämpfe passierten das Rohr nur einmal.

## Hydrogenisation (Tabelle I).

| Temperatur<br>Katalysator | Hydrogenisation von Benzol ( $n_{22} = 1.4982$ ) |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|---------------------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                           | 100—110°   | 130—135°          | 155—160°          | 175—180°          | 200—210°          | 250—260°          | 300—310°          |
| Pt                        | $n_{21} = 1.4254$                                | $n_{21} = 1.4250$ | $n_{21} = 1.4246$ | $n_{23} = 1.4240$ | $n_{23} = 1.4376$ | $n_{23} = 1.4305$ | $n_{22} = 1.4607$ |
| Ir                        | $n_{25} = 1.4246$                                | $n_{26} = 1.4251$ | $n_{25} = 1.4240$ | $n_{23} = 1.4235$ | $n_{23} = 1.4200$ | $n_{22} = 1.4325$ | $n_{22} = 1.4951$ |
| Pd                        | $n_{23} = 1.4397$                                | $n_{23} = 1.4294$ | $n_{22} = 1.4270$ | $n_{21} = 1.4254$ | $n_{21} = 1.4290$ | $n_{21} = 1.4440$ | $n_{21} = 1.4890$ |
| Rh                        | $n_{20} = 1.4250$                                | $n_{20} = 1.4255$ | $n_{22} = 1.4288$ | $n_{22} = 1.4245$ | $n_{23} = 1.4301$ | —                 | $n_{24} = 1.4730$ |
| Ru                        | $n_{22} = 1.4252$                                | $n_{23} = 1.4204$ | $n_{24} = 1.4220$ | $n_{23} = 1.4256$ | $n_{24} = 1.4267$ | $n_{24} = 1.4783$ | $n_{24} = 1.4965$ |
| Ni I                      | $n_{23} = 1.4244$                                | $n_{24} = 1.4237$ | $n_{24} = 1.4243$ | $n_{24} = 1.4241$ | $n_{23} = 1.4249$ | $n_{23} = 1.4389$ | $n_{22} = 1.4951$ |
| Ni II                     | $n_{21} = 1.4835$                                | $n_{21} = 1.4745$ | $n_{21} = 1.4689$ | $n_{21} = 1.4640$ | $n_{21} = 1.4665$ | $n_{21} = 1.4797$ | —                 |
| Ni III                    | $n_{21} = 1.4965$                                | $n_{21} = 1.4965$ | $n_{21} = 1.4965$ | —                 | —                 | —                 | —                 |
| Ni IV                     | $n_{24} = 1.4790$                                | $n_{22} = 1.4270$ | $n_{22} = 1.4248$ | $n_{22} = 1.4254$ | $n_{22} = 1.4294$ | $n_{21} = 1.4492$ | $n_{21} = 1.4980$ |
| Ni V                      | $n_{21} = 1.4380$                                | $n_{22} = 1.4256$ | $n_{22} = 1.4253$ | $n_{23} = 1.4248$ | $n_{23} = 1.4293$ | $n_{23} = 1.4373$ | $n_{25} = 1.4964$ |
| Ni VI                     | $n_{24} = 1.4874$                                | $n_{24} = 1.4635$ | $n_{23} = 1.4345$ | $n_{23} = 1.4259$ | $n_{22} = 1.4320$ | $n_{22} = 1.4880$ | $n_{23} = 1.4933$ |

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß nicht nur Platin, sondern auch Iridium, Rhodium und Ruthenium in weiten Temperaturgrenzen (100—180°) zur Hydrogenisation von Benzol vorzüglich geeignet sind. Sie führen sämtlich Benzol in Hexamethylen ebenso vollständig bei 100°, wie auch bei 180° über. Bei 200—210° macht sich, selbst in Gegenwart von freiem Wasserstoff, mit Ausnahme von Iridium, der Dehydrogenisations-Prozeß bemerkbar. Das Hydrogenisations-Vermögen von Palladium bleibt etwas zurück und erreicht bei der Hydrogenisation von Benzol den vollen Wert erst bei 155—180°.

Als ein besonders aktiver, in weiten Temperaturgrenzen (100—210°) gleich wirksamer Hydrogenisations-Katalysator erwies sich das Nickelschwarz I, dargestellt durch Reduktion des mit Alkali in Gegenwart von Formaldehyd niedergeschlagenem Nickeloxydul-Hydrates. Das mit Hilfe dieses Nickels in 5 Versuchen bei verschiedenen Temperaturen erhaltene Hexamethylen wies ein und dasselbe Brechungsvermögen auf. Im Unterschiede zu auf anderen Wegen dargestellten Nickel-Präparaten besitzt das Nickelschwarz I ein ebenso aktives Reduktionsvermögen wie die ausgezeichnet arbeitenden Platin-, Iridium-, Rhodium- und Ruthenium-Katalysatoren.

Als ein sehr schwacher Hydrogenisations-Katalysator erwies sich das Nickel-Präparat II, erhalten durch Reduktion von kohlenurem Nickel; gleichfalls gänzlich unbrauchbar ist das Präparat III, in Form von fein verteiltem metallischem Nickel.

Der nickelierte Asbest IV fängt schon bei Temperaturen von unter 130° an, gut zu hydrogenisieren. Das Nickelpräparat V gibt gute Resultate bei der Hydrogenisation von Benzol in den Grenzen von 130—180°.

Das auf Tonerde niedergeschlagene Nickel äußert seine größte Wirksamkeit erst bei 175—180°.

Selbst bei der relativ hohen Temperatur 250—260° bewirken Palladium, Platin, Iridium und Rhodium die Hydrogenisation von Benzol. Für Ruthenium ist das Hydrogenisations-Vermögen, wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, bei dieser Temperatur sehr schwach ausgeprägt. Sogar bei 300—310° wird Benzol bei Gegenwart von Platin und Rhodium noch hydrogenisiert, beim Palladium hingegen ist eine Hydrogenisation kaum zu beobachten ( $n_{21} = 1.4890$ ), an Iridium und Ruthenium bleibt sie praktisch völlig aus. Was das Nickel anbetrifft, so wirken die Katalysatoren I, IV und V bei 250° bis 260° noch stark hydrogenisierend, sehr schwach ist diese Fähigkeit bei Nickel II und VI ausgedrückt. Bei noch höherer Temperatur hingegen (300—310°) verlieren alle Nickel-Präparate das Hydrogenisations-Vermögen.

Dehydrogenisation (Tabelle 2).

| Temperatur<br>Katalysator | Dehydrogenisation von Hexamethylen ( $n_{20} = 1.4269$ ) |                   |                   |                   |
|---------------------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|
|                           | 200—210°   | 250—260°          | 300—310°          | 350—360°          |
| Pt . . . . .              | $n_{21} = 1.4258$  | $n_{21} = 1.4342$ | $n_{21} = 1.4630$ | $n_{21} = 1.4965$ |
| Ir . . . . .              | $n_{23} = 1.4230$  | $n_{23} = 1.4225$ | $n_{23} = 1.4544$ | $n_{24} = 1.4954$ |
| Pd . . . . .              | $n_{22} = 1.4260$  | $n_{22} = 1.4311$ | $n_{21} = 1.4765$ | $n_{21} = 1.4982$ |
| Rh . . . . .              | $n_{24} = 1.4219$  | $n_{22} = 1.4558$ | —                 | $n_{22} = 1.4981$ |
| Ru . . . . .              | $n_{26} = 1.4204$  | $n_{26} = 1.4288$ | $n_{24} = 1.4454$ | $n_{23} = 1.4518$ |
| Ni I . . . . .            | $n_{21} = 1.4250$  | $n_{21} = 1.4285$ | $n_{21} = 1.4693$ | $n_{21} = 1.4964$ |
| Ni II . . . . .           | $n_{21} = 1.4303$  | $n_{21} = 1.4340$ | $n_{21} = 1.4464$ | $n_{21} = 1.4914$ |
| Ni III . . . . .          | —  | —                 | $n_{22} = 1.4340$ | $n_{22} = 1.4410$ |
| Ni IV . . . . .           | $n_{24} = 1.4242$  | $n_{23} = 1.4311$ | —                 | —                 |
| Ni V . . . . .            | $n_{25} = 1.4279$  | $n_{24} = 1.4303$ | $n_{22} = 1.4390$ | $n_{22} = 1.4410$ |
| Ni VI . . . . .           | $n_{22} = 1.4244$  | $n_{22} = 1.4281$ | $n_{22} = 1.4898$ | $n_{22} = 1.4901$ |

Mit Ausnahme von Ruthenium stellen die oben erwähnten Edelmetalle bei erhöhten Temperaturen vorzügliche Dehydrogenisations-Katalysatoren dar. Ebenso verhalten sich das Nickelschwarz I und Nickel II, welch letzteres Präparat, bei schwach ausgesprochenem Hydrogenisations-Vermögen, sich, bei der Temperatur von 350—360°, als ein über Erwarten aktives Dehydrogenisations-Agens erwies.

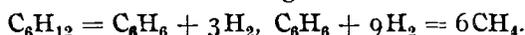
Das Ruthenium bildet eine Ausnahme, es dehydrogenisiert schwach, weil es von Temperaturen von 250° an bereits stark zersetzend auf das Hexamethylen zu wirken beginnt. Trotz der Kühlung mit fester Kohlensäure und Alkohol konnte kein flüssiges Kondensat in der Vorlage erhalten werden. Das entweichende Gas brannte mit einer nichtleuchtenden Flamme. Um einige Tropfen des Katalysats zu sammeln, mußte der Zufluß von Hexamethylen auf 5 Tropfen in der Minute erhöht werden. Die Analyse stellte fest, daß das entweichende Gas ausschließlich aus Methan und Wasserstoff zusammengesetzt ist, und zwar im Verhältnis von 60:40.

Auf diese Weise wurde nun festgestellt, daß Ruthenium bereits bei 250—260° auf Hexamethylen dehydrogenisierend einzuwirken beginnt, indem es gleichzeitig das gebildete Benzol — genau wie dies unter gleichen Bedingungen beim Nickel-Präparat IV der Fall ist — bis zu Methan aufspaltet. Bei 300—310° tritt völliger Abbau des Hexamethylens zu Methan ein. Bei dieser Temperatur vermag man — selbst beim erhöhten Zufluß von 5 Tropfen in der Minute — kein Kondensat mehr zu er-

halten; damit überhaupt, wenn auch nur ganz geringe Mengen des Katalysats aufgesammelt werden konnten, mußte der Zufluß von Hexamethylen noch mehr verstärkt werden. Führt man den Dehydrogenisations-Prozeß im Wasserstoff-Strom aus, so geht die Spaltung von Hexamethylen noch energischer vor sich, und es wird dann unmöglich, irgendwelche nennenswerten Mengen von Katalysat zu sammeln.

Weniger zersetzend als Ruthenium wirken bei 350—360° auf das Hexamethylen sowie auf das daraus entstehende Benzol die Nickel-Präparate I, II und VI.

Besonders gute Dehydrogenisations-Eigenschaften besitzt das auf Tonerdehydrat niedergeschlagene Nickel VI. Schon beim einmaligen Überleiten von Hexamethylen bei 300—310° wurde, wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, bereits vollkommen reines Benzol erhalten ( $n_D^{22} = 1.4898$ ). Dagegen wirkt das nach Sabatier dargestellte Nickel V bei Temperaturen von 300° bis 310° derart zersetzend auf das Hexamethylen ein, daß in dem gesammelten Katalysat nur ganz geringe Mengen von Benzol festzustellen waren. Im überschüssigen Wasserstoff-Strom geht hier, wie auch beim Ruthenium, die Katalyse bis zum Grenzwert, nach der Gleichung:



Der zuerst von Sabatier und Senderens<sup>5)</sup> bei 270° unter dem Einfluß von Nickel beobachtete Zerfall von Hexamethylen tritt demnach auch bei Verwendung von Ruthenium ein, welches Metall auf das Hexamethylen in einem noch höheren Grade zersetzend einzuwirken vermag als selbst das Nickel-Präparat V.

## 238. E. Wedekind und H. Uthe: Die Rolle der Solvat-Bildung beim Zerfall asymmetrischer Amin-ammoniumsalze.

### (54. Mitteilung<sup>1)</sup> über das asymmetrische Stickstoffatom).

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 1. Mai 1925.)

Kürzlich<sup>2)</sup> zeigten wir u. a., daß ein sog. Amin-ammoniumsalz, das Nitrat des *d*-Methyl-phenyl-benzyl - [ $\beta$  - (methyl-phenyl-amino) - äthyl]-ammoniums,  $(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)[(CH_3)(C_6H_5)N \cdot CH_2 \cdot CH_2]N \cdot NO_3$ , in chloroformischer Lösung eine starke Zunahme seiner an sich geringen Zerfallstendenz durch Zugabe von Anilin und anderen Basen erfährt, und daß dieser Zerfall auch in Anilin als Solvens allein ungefähr mit derselben Geschwindigkeit abläuft. Verschiedene Beobachtungen deuteten darauf hin, daß in diesen Lösungen Solvate — als mehr oder weniger lockere Komplexe des Nitrates mit Anilin gedacht — vorhanden sind, welche für den Zerfall des sonst relativ beständigen Nitrates in Anwesenheit von Anilin (und anderen Aminen) verantwortlich gemacht werden könnten.

Um das Vorhandensein von Solvaten festzustellen, haben wir unter einstweiligem Verzicht auf die kryoskopische Methode der Molekulargewichts-Bestimmung, welche wegen der anzunehmenden gleichzeitigen Assoziation der Salzmolekeln keine durchsichtigen Ergebnisse versprechen konnte, uns folgenden einfachen

<sup>5)</sup> loc. cit., S. 336, 361.

<sup>1)</sup> Letzte Mitteilung: A. 442, 119ff. [1925].

<sup>2)</sup> B. 58, 475, 473 [1925].