

**495. N. D. Zelinsky: Katalyse und Formänderung der Molekeln¹⁾.
(Experimentell bearbeitet mit Frau I. N. Titz.)**

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

(Eingegangen am 4. November 1925.)

Es unterliegt keinem Zweifel, daß katalytische Reaktionen und Kontakt-Erscheinungen sehr viel Gemeinschaftliches aufweisen, so daß scharfe Abgrenzungen beider Reaktionsklassen nicht möglich erscheinen. Die wichtigsten Fragen der chemischen Mechanik sind auf das engste mit Kontakt-Prozessen verknüpft, deren Wesen für uns unverständlich bleibt, so daß wir bisher keine befriedigende Definition der Katalyse besitzen und über den Verlauf katalytischer Prozesse im unklaren sind.

Im Verlauf von fast 100 Jahren sind wir, trotz einer großen Fülle von einschlägigen Untersuchungen, im Verständnis der in Frage stehenden Erscheinungen kaum einen Schritt weiter gekommen. Die Ostwaldsche Definition der Katalyse: „Ein Katalysator ist jeder Stoff, der ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert,“ unterscheidet sich nur wenig von den bezüglichen Vorstellungen von Berzelius. In seinen Betrachtungen über Katalyse kommt Berzelius dem eigentlichen Wesen der Erscheinung bereits derart nahe, daß kein noch so tiefes Eindringen in die Mechanik der Kontakt-Reaktionen an seiner Definition etwas zu ändern imstande wäre.

Berzelius verwirft jegliche chemisch nachweisbare Einwirkung eines Katalysators auf den Verlauf der Reaktion und behauptet, daß chemische Einwirkungen einfach durch den Kontakt der Körper hervorgerufen werden. „Gewisse Körper“, sagt er, „üben durch ihre Berührung mit anderen einen solchen Einfluß auf diese aus, daß eine chemische Wirksamkeit entsteht, Verbindungen zerstört oder neue gebildet werden, ohne daß der Körper, dessen Gegenwart dies veranlaßt, den mindesten Anteil daran nimmt. Wir nennen die Ursache dieses Verhaltens die katalytische Kraft²⁾.“

Die Geschichte der Lehre von der Katalyse zeigt uns aber, daß die Mehrzahl der Forscher auf Grund experimenteller Befunde zur Annahme gewisser Zwischenprodukte neigt, an deren Bildung der Katalysator sich nur vorübergehend beteiligen soll, so daß er in dem Endprodukt der Reaktion sich wieder unverändert vorfindet. Jedoch erscheint in vielen Fällen, besonders bei den eigentlichen Kontakt-Reaktionen, selbst bei rein theoretischer Betrachtung, die Annahme einer Bildung solcher Zwischenprodukte unzulässig, an deren Zustandekommen der Katalysator irgendeinen Anteil nehmen könnte.

Etwas abweichende, weitaus nicht allgemein anerkannte Vorstellungen über die chemische Natur der Katalyse entwickelt Raschig. In seinen „Gedanken über Katalyse“³⁾ gibt er der Auffassung Ausdruck, daß katalytische Erscheinungen durch die vermöge äußerer Einflüsse zustandekommenden Formänderungen der Molekeln hervorgerufen werden, die ihrerseits Änderungen in den chemischen Eigenschaften zur Folge haben

¹⁾ Vortrag, gehalten (19. Sept. 1925) in der allgemeinen Sitzung der Sektionen des IV. Mendelejeffschen Kongresses für reine und angewandte Chemie in Moskau.

²⁾ Berzelius, Lehrbuch der Chemie [1843], S. 110.

³⁾ Z. Ang. 19, 1748, 2083 [1906].

müssen. Daher die erhöhte Aktivität der Molekeln im Falle der positiven und das gänzliche Ausbleiben des Reaktionsvermögens bei der negativen Katalyse. Raschig formuliert seine Ansicht folgendermaßen: „Katalyse ist eine durch äußere Einflüsse bewirkte Änderung der Molekularstruktur, welche Änderungen der chemischen Eigenschaften zur Folge hat.“

Der Gedanke eines Zusammenhangs zwischen dem Reaktionsvermögen der Molekeln und der einen oder anderen Form derselben bildet das führende Motiv in den Betrachtungen Raschigs. Als neu in den theoretischen Grundlagen von Raschig muß gerade diese Abhängigkeit des Reaktionsvermögens von der angenehmen Form der Molekel betont werden. In seiner Erwiderung auf die von Bredig und Luther veröffentlichten Ausführungen⁴⁾ sagt Raschig: „Bleibt also von allem, was ich vorschlug, als neu nur noch der Gedanke übrig, daß der veränderten Molekülform veränderte chemische Eigenschaften des Moleküls entsprechen,“ und weiter: „Denn meines Erachtens ist das chemische und physikalische Verhalten der Moleküle, d. h. also aller Körper, abhängig nur von der Zusammensetzung der Moleküle und von ihrer Form; eine dritte Wesensäußerung der Moleküle kann ich mir nicht vorstellen, gibt es also für mich nicht. Ändere ich weder Zusammensetzung noch Form, so ist damit das chemische und physikalische Verhalten des Moleküls eindeutig bestimmt. Ändere ich die Zusammensetzung nicht, ändert sich aber das chemische Verhalten doch, wie es bei der Katalyse geschieht, so bleibt für mich gar keine andere Vorstellung übrig, als die, daß die Form des Moleküls sich geändert hat.“

Ich führe mit Absicht wörtlich die von Raschig im Jahre 1906 über die Ursachen der Katalyse entwickelten Gedanken an, um seine Ansicht mit den Gedanken, die Mendelejeff⁵⁾ im Jahre 1886, demnach 20 Jahre vorher, über die Bedeutung und die Rolle der Kontakt-Erscheinungen ausgesprochen hat, vergleichen zu können.

In der Abhandlung „Über den Einfluß des Kontaktes auf den Gang chemischer Umwandlungen“ führt Mendelejeff aus: „Stellt man sich die isolierte Masse eines Körpers vor, so muß man sich in allen seinen Zuständen auf seiner Oberfläche eine andere Art der inneren Bewegung, eine andere Verteilung der Partikeln, der Moleküle und Atome denken als im Innern der Masse. Wenn aber auf der begrenzenden freien Oberfläche eines Körpers die Molekel- wie auch die Atombewegungen andere sind als die sich im Innern des Körpers vollziehenden, so müssen wiederum andere Innenbewegungen gedacht werden, welche sich an der Berührungsfläche zweier Körper, beim Zusammenstoßen zweier Punkte, abspielen. . . .“ „Man muß somit annehmen, daß an den Berührungspunkten oder Flächen zweier Körper die Molekel- wie die Atombewegungen andere sein müssen als in der übrigen Masse der Körper. Der Grad und die Zeitdauer dieser Perturbationen hängen von den individuellen Eigenschaften der Körper ab, tragen demnach einen rein chemischen Charakter. . . .“ „Ihrem Wesen nach stehen die an den Berührungsflächen zweier Körper sich abspielenden Erscheinungen den direkten Aufgaben der Chemie sehr nahe, da die chemischen Einwirkungen nur beim Kontakt bzw. bei der Durchdringung der Körper vor sich gehen, d. h. sich unter Bedingungen abspielen, unter welchen die Bewegungsvorgänge der isolierten Massen Veränderungen erleiden. Diese durch bloße

⁴⁾ Z. Ang. 19, 1985 2049 [1906].

⁵⁾ H. 18, 8 [1886].

Berührung der Körper zustande kommenden Bewegungsänderungen können in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht an die Seite derjenigen Energie-Änderungen gestellt werden, welche unter der Einwirkung physikalischer Bedingungen, wie z. B. unter dem Einfluß der Temperatur-Änderungen, vor sich gehen. Dies erlaubt uns, die katalytischen Vorgänge und die Kontakt-Wirkungen mit den Dissoziations-Erscheinungen in nähere Beziehung zu bringen. Die Zustandsänderungen, welche sich an den Berührungsflächen vollziehen, sind somit nicht nur imstande, die Reaktionstemperatur bei den Umsetzungs- oder Verbindungsvorgängen, sondern selbst bei den Spaltungsprozessen zu erniedrigen — ein Umstand, der bislang keine genügende Beleuchtung erfahren hat.“

Diese vor 40 Jahren veröffentlichten Gedanken Mendelejeffs haben einen hervorragenden Wert. Er entwickelte in ganz besonders überzeugender Form dasjenige, was in der Berzeliusschen Formulierung verborgen geblieben ist.

Der Mechanismus der Katalyse erfordert nicht die Bildung von Zwischenprodukten, sondern hängt von dem Spannungsgrade des chemischen Systems ab, welche Spannung zur Einleitung chemischer Wirkungen erforderlich ist und durch den Kontakt der Körper, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, erzeugt wird. Die Änderungen des dynamischen Zustandes der Molekel während katalytischer Prozesse unterliegen keinem Zweifel und bilden den Hauptimpuls beim Zustandekommen katalytischer Erscheinungen.

Die Anschauungen von Mendelejeff und Raschig haben vieles Gemeinschaftliche. Wenn ersterer das Wesen der Erscheinung auf die Bewegungsänderungen in der Molekel sowie in den die Molekel zusammensetzenden Atomen zurückführt, so kommt der letztere denselben Vorstellungen insofern sehr nahe, als jegliche Formänderungen des molekularen Systems Spannungsänderungen desselben hervorrufen müssen. Über das Wesen der Katalyse haben somit Mendelejeff und Raschig fast die gleichen Gedanken, wenn auch zu verschiedenen Zeiten ausgesprochen. Offenbar sind dem deutschen Forscher die Ausführungen Mendelejeffs unbekannt geblieben.

Die angeführten Anschauungen über das Wesen der Katalyse haben nicht die ihnen zukommende Beachtung gefunden. Die betreffenden experimentellen Arbeiten, sowie die theoretischen Deutungen der katalytischen Erscheinungen liefen auf das Suchen nach Zwischenprodukten hinaus, welche bei diesen Prozessen, unter obligatorischer Mitwirkung des Katalysators, vorübergehend gebildet werden sollten.

Erst ganz vor kurzem kam Bodenstein⁶⁾ bei seinen Betrachtungen über den Mechanismus der Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart von Platin zu dem Schluß, daß in diesem Falle nur die Oberfläche des Katalysators eine Rolle spielt, und daß der vom Metall adsorbierte Wasserstoff darin weder als Hydrid noch in einem in Atome dissoziierten Zustand, sondern in Form einer deformierten Wasserstoff-Molekel vorhanden ist. Der Katalysator ermöglicht hier das Zustandekommen der Verbindung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff dadurch, daß er die Wasserstoff-Molekeln deformiert. „Die Deformation kommt zustande,“ sagt Boden-

⁶⁾ A. 440, 177 [1924].

stein, „indem der Katalysator an seiner Oberfläche ein Kraftfeld erzeugt, welches die Adsorption beeinflusst und die damit verbundene Deformation der Molekel bewirkt.“

Diese Erklärung stimmt fast ganz mit den seinerzeit von Mendelejeff, später von Raschig entwickelten Ideen überein, wenn nicht ausschließlich in der Adsorption das Hauptmoment gesucht wird, welches die Wirkung der Molekeln aufeinander vermitteln soll. Es müßte hierfür auch der bloße Kontakt mit der aktiven Oberfläche des Katalysators genügen.

Auf Grund experimenteller Untersuchungen über die Dehydrogenisations- bzw. Hydrogenisations-Katalyse einerseits und die Umwandlungen andererseits, die unter dem Einfluß der Kontaktwirkung vor sich gehen und die zu beobachten wir Gelegenheit hatten, komme ich gleichfalls zu der Ansicht, daß katalytische Reaktionen nicht unbedingt an die Bildung von Zwischenprodukten gebunden sein müssen. Die Zwischenprodukte stellen daher keine *conditio sine qua non* katalytischer Prozesse dar. Nicht wenig bekräftigen diese meine Überzeugungen die eben dargelegten Anschauungen von Mendelejeff, und je mehr ich nun Gelegenheit hatte, die Reduktions- und die Dehydrogenisations-Katalyse zu studieren — Prozesse, die unter dem Einfluß von fein verteilten Metallen vor sich gehen —, um so mehr verstärkte sich bei mir die Vorstellung, daß hier nicht die Zwischenformen der Metall-Wasserstoff-Verbindungen die Hauptrolle spielen, sondern die Dispersionsstufe des angewandten Katalysators, mit seiner erhöhten Oberflächenspannung, ausschlaggebend ist. Dadurch daß die Oberflächen-Energie des Katalysators Änderungen in den Bewegungen der Molekeln und Atome hervorruft, werden die damit in Berührung kommenden Molekeln deformiert und wird die Erreichung des Gleichgewichtszustandes beschleunigt. Die Oberflächen-Energie des Katalysators bewirkt tief eingreifende Änderungen in der chemischen Natur der damit in Berührung kommenden Körper.

Die Form der Molekeln ist für den Verlauf eines katalytischen Prozesses von größter Bedeutung. Nur das Cyclohexan und dessen Derivate unterliegen, wie ich gezeigt habe, der Dehydrogenisations-Katalyse, andere Polymethylenringe sind einer solchen Dehydrogenisation nicht fähig.

Daß unter dem Einfluß des Katalysators molekulare Veränderungen vor sich gehen können, ersieht man aus dem Phänomen der Kontakt-Isomerisation⁷⁾. So verwandelt sich das α -Pinen unter dem Einfluß von Palladium in das isomere „*i*-Pinen“, welches letzteres aller Wahrscheinlichkeit nach einem polycyclischen System angehört.

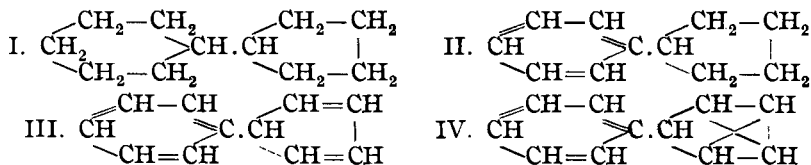
Vor kurzem zeigte ich⁸⁾ ferner, daß Pinen im Kontakt mit Palladium eine irreversible Umwandlung erleidet, bei welcher sich aus 2 Molekeln Pinen eine Molekel Dihydro-pinen und eine Molekel Cymol bilden. Das letztere konnte nur unter Entstehung eines monocyclischen Gebildes aus dem bicyclischen Pinen hervorgehen. Auch hier sehen wir als Resultat der Katalyse die Formänderung der Molekel.

Im vergangenen Sommer-Semester haben wir nun Gelegenheit gehabt, einige neue Fälle von Kontakt-Umwandlungen zu beobachten, als wir die Dehydrogenisations-Katalyse auf solche Systeme ausdehnten, welche zugleich zwei Ringformen angehören, nämlich dem Cyclohexan und dem

⁷⁾ B. 44, 2783 [1911].

⁸⁾ B. 58, 864 [1925].

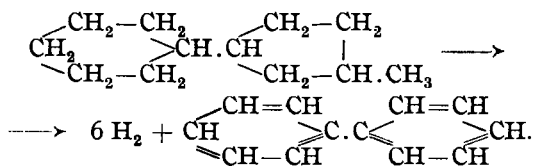
Cyclopentan. Der Versuch lehrte, daß der Dehydrogenisations-Prozeß beim Cyclohexyl-cyclopentan (I) abnorm und ganz eigentümlich verläuft, d. h. daß er sich gleichzeitig auf beide Kerne erstreckt. Infolgedessen wurde das zu erwartende Zwischenprodukt (II), das Phenyl-cyclopentan, nicht erhalten. Der gebildete Kohlenwasserstoff hat die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}$, kann aber auch nicht das Phenyl-cyclopentadien (III) sein, da die Verbindung einen völlig gesättigten Charakter hat.



Der entstandene Kohlenwasserstoff muß daher eine andere Konstitution und der Cyclopentamethylen-Ring während der Dehydrogenisation eine tiefgreifende Deformation erfahren haben. Die nähere Untersuchung des Körpers steht jedoch noch aus. Vorläufig möchten wir seine Struktur durch die Formel IV zum Ausdruck bringen.

Es war nun von Interesse festzustellen, wie sich das Phenyl-cyclopentan bei der Dehydrogenisations-Katalyse verhalten würde. Der Versuch zeigte, daß die Verbindung weder mittels palladierten bzw. platinieren Asbests noch unter Zuhilfenahme von platinierter aktiver Kohle dehydrogenisiert werden kann. Dagegen bleibt beim Cyclohexyl-cyclopentan der Dehydrogenisations-Prozeß merkwürdigerweise nicht auf den Schsring beschränkt, sondern erstreckt sich auch auf den Cyclopentamethylen-Kern. Der Cyclopentamethylen-Ring darf daher, falls er zur Dehydrogenisation veranlaßt werden soll, nicht mit dem Phenyl-, sondern muß mit dem Hexahydro-phenyl-Rest kombiniert sein. Da das letztere Radikal bei der Katalyse leicht Wasserstoff abspaltet, zwingt es den Cyclopentamethylen-Ring, dasselbe zu tun. Somit liegt der Fall einer konjugierten Dehydrogenisation vor.

Wir können nun nicht umhin, unsere Untersuchungen auch auf das 1-Cyclohexyl-3-methyl-cyclopentan zu erweitern. Der katalytische Prozeß verlief hier in äußerst überraschender Form. Da auch hier das Cyclohexyl-Radikal einen Teil seines Wasserstoff-Gehalts verliert, zwingt es den Cyclopentyl-Rest, ebenfalls Wasserstoff abzuspalten. Das Methyl-cyclopentyl-Radikal erleidet aber, neben dem Verlust von 6 Atomen Wasserstoff, zugleich eine tiefgreifende Umlagerung, da als einziges Produkt der Kontakt-Wirkung Diphenyl gebildet wird. Die Deformation der Molekel wird hierbei rein katalytisch bewirkt, ohne Zuhilfenahme irgendwelcher chemischen Agenzien:



Der bloße Kontakt vermag in diesem Fall demnach das System so tief zu erschüttern, daß im Endprodukt ganz neue Kohlenstoff-Gruppierungen entstehen.

Hieraus ist zu ersehen, daß bei den katalytischen Prozessen die Formänderungen des Systems infolge der durch Kontakt-Wirkungen hervorgerufenen Bewegungsänderungen der Molekeln und Atome zustandekommen; anderenfalls würden so tiefgreifende Umgruppierungen nicht stattfinden können. Ein chemisches Gebäude, welches aus ein und denselben Bausteinen errichtet, aber unsymmetrisch konstituiert ist, geht unter Wasserstoff-Verlust in ein völlig symmetrisches System über.

Beschreibung der Versuche.

Cyclohexyl-cyclopentan.

Zur Darstellung des von uns benötigten Kohlenwasserstoffs gingen wir vom Cyclohexyl-cyclopentanol aus, welches letzteres durch Einwirkung von Cyclohexyl-magnesiumbromid auf Cyclopentanon dargestellt wurde.

Unter den üblichen Bedingungen erhielten wir aus 60 g Bromid, 9 g Magnesium und 31 g Cyclopentanon 21 g des tertiären Alkohols, der in seiner Hauptfraktion bei 115–118° (10 mm) überging. Beim Kochen dieses Alkohols mit wäßriger Oxalsäure, sowie bei seiner Behandlung mit Kaliumbisulfat wurde ein ungesättigter Kohlenwasserstoff vom Sdp. 226–228° erhalten; er wurde nicht näher untersucht, sondern ohne weiteres der Hydrierung im Wasserstoff-Strom über Palladium-Asbest bei 160° unterworfen. Das erhaltene Cyclohexyl-cyclopentan wies folgende Eigenschaften auf: Sdp. 225–227°; $d_4^{21} = 0.8813$; $n_D^{21} = 1.4767$. $M_D = 48.77$, ber. für $C_{11}H_{20}$ 48.60.

Einfacher läßt sich dieser Kohlenwasserstoff durch Behandeln des Cyclohexyl-cyclopentanols mit Jodwasserstoff in Eisessig (bei 0° gesättigt) und nachheriges Erwärmen des Gemisches mit Zinkstaub darstellen.

Dehydrogenisierung des Cyclohexyl-cyclopentans.

Der Kohlenwasserstoff (8.5 ccm) wurde mit einer Geschwindigkeit von einem Tropfen in der Minute 2-mal durch ein mit palladiiertem Asbest (30-proz.) gefülltes Quarzröhrchen (40 cm lang, 7 mm breit) bei 300–305° geleitet. Das gewonnene Katalysat wies eine bedeutend höhere Refraktion auf ($n_{21} = 1.5026$). Ein drittes Mal wurde der Kohlenwasserstoff dann über platiniierten Asbest geleitet: dieses Mal begann in der Vorlage für das Katalysat eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, und am Ende des Versuches stellte das Katalysat eine mit dem flüssigen Kohlenwasserstoff durchtränkte Masse dar. Platin dehydrogenisiert das Cyclohexyl-cyclopentan mithin energischer als Palladium.

Aus dem festen Produkt der Dehydrogenisation wurden durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol 3 g eines Kohlenwasserstoffs vom Schmp. 69.4° erhalten. Sein Verhalten gegen Brom und Permanganat war passiv. Aktive platiniierte bzw. palladiierte Holzkohle bewirkte eine noch energischere Dehydrogenisation des Cyclohexyl-cyclopentans. Schon nach einmaligem Überleiten des Kohlenwasserstoffs erschienen im Katalysat Krystalle der völlig dehydrogenisierten Verbindung (IV) vom Sdp. 248–249° und Schmp. 69.4°.

Die Analyse dieser Krystalle ergab:

0.0895 g Sbst.: 0.3059 g CO_2 , 0.0545 g H_2O . — 0.1262 g Sbst.: 0.4310 g CO_2 , 0.0770 g H_2O .

$C_{11}H_{10}$. Ber. C 92.90, H 7.10. Gef. C 93.25, 93.13, H 6.81, 6.83.

Diese Krystalle sind nicht sublimierbar und geben mit Pikrinsäure keine Komplexverbindung, obgleich sie die Zusammensetzung des Methyl-naphthalins besitzen. Mit Phenyl-cyclopentadien sind sie ebenfalls nicht identisch; beim Kochen ihrer Benzol-Lösung mit metallischem Kalium verhalten sie sich passiv. Seinem gesättigten Charakter nach erinnert unser Kohlenwasserstoff an das „Phenyl-cyclobutadien“ ($C_{10}H_{10}$) von Doebner und Staudinger⁹⁾.

Von den darin reichlich enthaltenen Krystallen befreit, siedete das flüssige Katalysat bei ca. 225°, wobei im Kölbchen ein krystallinischer Rückstand hinterblieb, welcher letzterer sich als das bereits erwähnte Produkt der erschöpfenden Dehydrogenisation des Cyclohexyl-cyclopentans erwies.

Die Analyse des flüssigen Katalysats ergab:

0.1262 g Subst.: 0.4162 g CO_2 , 0.1121 g H_2O .

$C_{11}H_{10} + C_{11}H_{22}$. Ber. C 89.80, H 10.20. Gef. C 89.93, H 9.94.

$C_{11}H_{14}$. Ber. C 90.35, H 9.65.

Der flüssige Kohlenwasserstoff kann kein Zwischenprodukt der Dehydrogenisation, d. h. Phenyl-cyclopentan, sein, da letzteres viel niedriger siedet (bei 215–217°). In Wirklichkeit haben wir in dem flüssigen Katalysat auch ein äquimolares Gemisch von Cyclohexyl-cyclopentan mit dem Produkt seiner erschöpfenden Dehydrogenisation vor uns.

Phenyl-cyclopentan.

Um den Dehydrogenisations-Prozeß näher kennenzulernen, entschlossen wir uns, einen neuen Versuch auszuführen, und zwar dieses Mal mit Phenyl-cyclopentan als Ausgangsmaterial. Zur Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffs brachten wir Phenyl-magnesiumbromid und Cyclopentanon miteinander zur Reaktion. Die Umsetzung verlief normal und lieferte in guter Ausbeute ein Phenyl-cyclopentanol von folgenden Eigenschaften: Sdp. 132–133° (18 mm); $d_4^{19} = 1.0609$; $n_D^{19} = 1.5472$. $M_D = 48.43$, ber. für $C_{11}H_{14}O$ 48.72.

Auf den gewonnenen Alkohol (27 g) ließen wir Eisessig-Jodwasserstoffsäure einwirken und erwärmten das Gemisch ca. 1 Stde. auf dem Wasserbade unter allmählichem Zusatz von Zinkstaub. Der mit Wasserdampf übertriebene Kohlenwasserstoff war gesättigten Charakters und siedete bei 215–217°. Spez. Gew. $d_4^{19} = 0.9503$; $n_D^{19} = 1.5305$. $M_D = 47.53$, ber. für $C_{11}H_{14}(1/3)$ 47.35.

Die Eigenschaften unseres Kohlenwasserstoffs stehen denen sehr nahe, die Borsche und Menz¹⁰⁾ für ein auf anderem Wege gewonnenes Phenyl-cyclopentan angegeben haben.

Die Analyse ergab: $C_{11}H_{14}$. Ber. C 90.35, H 9.65. Gef. C 90.17, H 9.67.

Die Dehydrogenisation des Phenyl-cyclopentans verlief mit negativem Resultat: Nach dem ersten Überleiten über palladinierten Asbest unter den oben beschriebenen Bedingungen erwies sich das Brechungsvermögen des erhaltenen Kondensats als unverändert ($n_{20} = 1.5295$). Beim zweiten Mal wurde das Phenyl-cyclopentan über platinieren Asbest geleitet, aber auch diesmal ohne Erfolg ($n_{20} = 1.5305$). Dann wurde frisch bereitete platinierete, hoch aktive Kohle genommen und der Kohlenwasserstoff bei 300° 2-mal darüber geleitet; aber auch in diesem Falle war keine

⁹⁾ B. 36, 4319 [1903]. ¹⁰⁾ B. 41, 205 [1908].

Wasserstoff-Abspaltung zu bemerken; in der Vorlage sammelte sich ein flüssiges Kondensat an ohne Ausscheidung des krystallinischen Kohlenwasserstoffs ($C_{11}H_{10}$), der unter gleichen Bedingungen bei der Dehydrogenisation des Cyclohexyl-cyclopentans entstand. Das flüssige Kondensat wies eine etwas geringere Refraktion (1.5224) auf, woraus folgt, daß nach dem Überleiten über platiniierte Kohle eine teilweise Zersetzung des Phenyl-cyclopentans eingetreten ist.

Der beschriebene Versuch beweist aufs klarste, daß Phenyl-cyclopentan als solches keine dehydrogenisierende Katalyse erleidet, und daß diese letztere sich nur dann auch auf den Cyclopentamethylen-Ring ausdehnt, wenn, wie wir oben sahen, dieser Ring mit einem hydrierten Phenylradikal verbunden ist.

Dehydrogenisation des Cyclohexyl-(1)-methyl-(3)-cyclopentans.

Diesen Kohlenwasserstoff bereiteten wir uns aus dem Alkohol, der durch Einwirkung von Cyclohexyl-magnesiumbromid auf Methyl-(1)-cyclopentanon-(3)¹¹⁾ erhältlich ist. Das synthetisierte Cyclohexyl-(1)-methyl-(3)-cyclopentanol-(1), das in seiner Hauptfraktion gegen 125° (15 mm) überging, wurde auch in diesem Falle mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub behandelt. Aus 16 g des tertiären Alkohols wurden 8 g Kohlenwasserstoff erhalten; letzterer ging beim Fraktionieren über Natrium fast restlos bei 231–233° über und wies gesättigten Charakter auf. Seine Konstanten waren: $d_4^{17} = 0.8902$; $n_D^{17} = 1.4787$. $M_D = 52.93$, ber. für $C_{12}H_{20}$, 53.13.

Bereits beim ersten Überleiten des Cyclohexyl-(1)-methyl-(3)-cyclopentans über platiniierte (30-proz.) Kohle unter den früher angegebenen Bedingungen enthielt das gewonnene Katalysat Krystalle, die abgetrennt wurden; als wir den flüssig gebliebenen Teil dann von neuem über denselben Katalysator leiteten, fiel wiederum der krystallinische Kohlenwasserstoff aus. Bei Anwendung von palladiertem Asbest geht die Dehydrogenisation weniger intensiv vor sich, und das Katalysat ist ärmer an Krystallen. Nach dem Umlösen aus wäßrigem Alkohol wies der Kohlenwasserstoff den Schmp. 68.5–69° auf. Er verhielt sich gegen Brom und Permanganat völlig passiv und ergab bei der Analyse folgendes Resultat.

0.1227 g Sbst.: 0.4214 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . — 0.1043 g Sbst.: 0.3578 g CO_2 , 0.0633 g H_2O .

$C_{12}H_{16}$. Ber. C 93.50, H 6.50. Gef. C 93.58, H 6.79.

Die nähere Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs überzeugte uns, daß das Produkt der erschöpfenden Dehydrogenisation des Cyclohexyl-(1)-methyl-(3)-cyclopentans Diphenyl ist. Der Schmelzpunkt eines Gemisches aus Diphenyl und unserem Kohlenwasserstoff war derselbe (68.5–69°) wie der des von uns durch Dehydrogenisation erhaltenen Produktes.

Die von Hrn. Prof. N. N. Smirnow freudlichst ausgeführte krystallographische Untersuchung des Kohlenwasserstoffs ergab Folgendes: „Die Krystalle gehören nach ihrem optischen Verhalten dem monoklinen System an: Positive Doppelbrechung, rhomboidale Formen, bald gerade, bald schiefe Auslöschung, gut ausgeprägte Spaltbarkeit. Die gleichzeitige Untersuchung von Diphenyl-Krystallen, deren optisches Verhalten schon bestimmt ist, hat die volle Identität dieser Krystalle mit den obigen bewiesen“.

¹¹⁾ dargestellt durch Ringschluß der β -Methyl-adipinsäure.

Wir sehen somit, daß die Katalyse eine vollständige Dehydrogenisation des Cyclohexyl-(1)-methyl-(3)-cyclopentans hervorrief, und daß unter dem Einfluß des Kontakts eine vorherige Isomerisation des Methyl-cyclopentyl-Radikals zum Cyclohexyl(Hexahydrophenyl)-Radikal eingetreten ist.

Bei diesem Beispiel tritt mit besonderer Deutlichkeit die tiefe Veränderung der Form der Molekel durch den katalytischen Prozeß hervor. In Berührung mit der Oberfläche der Kontaktmasse unterliegt die Molekel großen mechanischen Einflüssen, die ihren Ausdruck in der Formänderung der Molekel in dem Endprodukt der Katalyse finden, wobei der Körper einen neuen, für ihn stabilen Gleichgewichts-Zustand annimmt.

496. Hans Schmalfuß und Hans Werner: Über das Hautskelett von Insekten (I.).

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1925.)

Unsere Studien über die fermentative Pigment-Bildung¹⁾ und unsere Arbeit über den „Chemismus der Entstehung von Eigenschaften“²⁾ führten auf die gleiche grundlegende Frage hin: Sind im Hautskelett von Insekten Chromogene der *o*-Dioxy-benzol-Reihe vorhanden? Denn erst, wenn solche Stoffe aufgefunden sind, lassen sich die Erkenntnisse, die auf rein chemischem Wege gewonnen wurden, mit einigem Recht auch auf die Entstehung von Pigment in Insekten übertragen.

Es genügte uns zunächst, diese Frage qualitativ zu beantworten. Denn schon dieser Befund hat für die Vererbungswissenschaft außerordentliche Bedeutung: aus chemischen Analogien können so wirkliche Erklärungen werden.

Obwohl unendlich oft aus Insektenpanzern Chitin dargestellt ist, wurden doch, soweit wir wissen, niemals *o*-Dioxy-benzole als Nebenprodukt gewonnen. Entweder sind also im Hautskelett von Insekten keine *o*-Dioxy-benzole vorhanden, oder aber diese empfindlichen Verbindungen wurden durch die gewaltsamen Operationen zerstört.

Deshalb suchten wir auf möglichst schonende Weise *o*-Dioxyverbindungen aus Käferbruch und leeren Puppenhülsen zu gewinnen. Die Extraktion des fein gepulverten Materials mit siedendem Äther führte nicht zum ge-

¹⁾ Hans Schmalfuß: Über einen einfachen und empfindlichen Nachweis des Sauerstoffs auf biochemischem Wege, B. 56, 1855 [1923]. Hans Schmalfuß: Ein empfindlicher Nachweis von Sauerstoff, Umschau 28, 97 [1924]. Hans Schmalfuß: Studien über die Bildung von Pigmenten, Fermentforschung 8, 1 [1924]. Hans Schmalfuß und Hans Werner: Studien über die Bildung von Pigmenten (II.), Fermentforschung 8, 116 [1924]. Hans Schmalfuß: Über fermentative Pigment-Bildung als Untersuchungsmittel für die Systematik, Fermentforschung 8, 86 [1924]. Hans Schmalfuß und Hans Werner: Studien über die Bildung von Pigmenten, III.: Fermentativer Mikronachweis von *L*-β-3,4-Dioxyphenyl-α-amino-propionsäure neben Tyrosin. Zur Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Konstitution und chromogenen Eigenschaften der Stoffe, Fermentforschung 8, 423 [1925].

²⁾ Hans Schmalfuß und Hans Werner: Chemismus der Entstehung von Eigenschaften, Zeitschrift für induktive Abstammungs- und Vererbungslehre [1925], wird demnächst erscheinen.