

## Bestimmungen.

| Mol.-Gew. | Trocknung                          | Ein-<br>wage<br>mg | Me-<br>than<br>ccm | Druck, Temp. | Akt.<br>H-Atome |      | Rkt.-<br>Temp.<br>(°) | Reakt.-<br>Dauer |
|-----------|------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------|-----------------|------|-----------------------|------------------|
|           |                                    |                    |                    |              | ber.            | gef. |                       |                  |
| 651.5     | 4 Stdn. bei 111°<br>u. 11 mm Druck | 145.3              | 16.8               | 722 mm/11°   | 3               | 3.00 | 20                    | 5 Min.           |
|           |                                    |                    | 17.8               |              |                 | 3.18 | 45                    | „                |
|           |                                    |                    | 19.2               |              |                 | 3.43 | 50                    | „                |
| 651.5     | „                                  | 142.3              | 16.4               | 725 mm/11°   | 3               | 3.00 | 12                    | —                |
|           |                                    |                    | 18.0               |              |                 | 3.29 | 45                    | 5 Min.           |
|           |                                    |                    | 19.1               |              |                 | 3.49 | 50                    | „                |
| 651.5     | „                                  | 122.6              | 13.9               | 729 mm/11°   | 3               | 2.98 | 20                    | —                |
|           |                                    |                    | 14.1               |              |                 | 3.01 | 45                    | 5 Min.           |
|           |                                    |                    | 14.6               |              |                 | 3.12 | 50                    | „                |
| 615       | „                                  | 135.3              | 11.1               | 722 mm/11°   | 2               | 2.01 | 20                    | 5 Min.           |
|           |                                    |                    | 11.6               |              |                 | 2.10 | 50                    | „                |
|           |                                    |                    | 15.2               |              |                 | 2.09 | 40                    | 5 Min.           |
| 615       | 5 Stdn. bei 111°<br>u. 11 mm Druck | 175.9              | 15.7               | 721 mm/13°   | 2               | 2.16 | 55                    | 10 „             |
|           |                                    |                    | 5.4                |              |                 | 1.01 | 30                    | —                |
|           |                                    |                    | 7.4                |              |                 | 1.38 | 50                    | 5 Min.           |
| 679.5     | 4 Stdn. bei 111°<br>u. 11 mm Druck | 145.0              | 5.4                | 722 mm/11°   | 1               | 1.01 | 30                    | —                |
|           |                                    |                    | 7.4                |              |                 | 1.38 | 50                    | 5 Min.           |
|           |                                    |                    | 3.5                |              |                 | 1.05 | 20                    | „                |
| 679.5     | 3 Stdn. bei 116°<br>u. 11 mm Druck | 89.33              | 3.5                | 720 mm/12°   | 1               | 1.05 | 20                    | —                |
|           |                                    |                    | 6.0                |              |                 | 1.00 | 40                    | 3 Min.           |
|           |                                    |                    | 6.0                |              |                 | 1.00 | 40                    | 3 Min.           |

76.2 mg Hämin aus Rinderblut ergaben 13.5 mg AgCl (gef. Cl 4.4%); 106.1 mg Allo-hämin gaben 19.8 mg AgCl (gef. Cl 4.6%).

In den phyllin-haltigen Niederschlägen, die beim Zersetzen der Reaktionsgemische mit Wasser erhalten wurden, fanden wir durch Aufschluß mit Magnesiumsuperoxyd, Abrauchen mit Schwefelsäure, Reduktion mit Cadmium-Spänen und Titration mit  $\text{KMnO}_4$  über 80% des Eisens wieder, das im angewandten Hämin enthalten war.

### 18. W. S. Ssadirow und A. L. Klebansky: Hydrierung des Anilins unter Druck in Gegenwart von Osmium und Iridium.

[Aus d. Staats-Institut für angewandte Chemie zu Leningrad.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1927.)

Unter den Elementen der Platingruppe sind Pt und Pd hinsichtlich ihres Hydrogenisations-Vermögens bereits mehr oder weniger gründlich erforscht. Die anderen Elemente dieser Gruppe, wie Ru und Rh, Os und Ir, fanden dagegen nur selten Anwendung. Sabatier<sup>1)</sup> sagt in seinem Werke „Die Katalyse in der organischen Chemie“ Folgendes über diese vier Elemente: „In Form von Mohr verhalten sie sich dem Pt analog hinsichtlich der Oxydations- und Zersetzungs-Reaktionen; als Wasserstoff-Überträger sind sie dagegen weniger aktiv.“

Madinaveitia<sup>2)</sup> entdeckte, als er nach der Willstätterschen Methode mit Ru, Rh, Os und Ir arbeitete, ihr schwaches Hydrogenisations-Vermögen: 0.05 g Ru-

<sup>1)</sup> Sabatier, letzte deutsche Ausgabe, 1927, S. 16.

<sup>2)</sup> Soc. Espan. Fis. Quim. **11**, 328 [1913].

Mohr, zu einer Lösung von 0.5 g Zimtsäure in 2 ccm Eisessig hinzugefügt, bewirkten innerhalb von 8 Stdn. keine vollständige Umwandlung in  $\beta$ -Phenyl-propionsäure, und der aromatische Kern blieb ganz unverändert. Toluol, in Eisessig gelöst, wird vom Ru-Mohr in 2 Stdn. nicht hydriert. Analog dem Ru verhält sich auch Ir-Mohr. Durch Os-Mohr wurde in 5 Stdn. keine Hydrierung von Zimtsäure hervorgerufen<sup>3)</sup>. Auch Paal<sup>4)</sup> konstatierte, daß kolloidales Os, nach seiner Methode hergestellt, weniger aktiv als kolloidales Pt und Pd ist: 0.12 g seines Präparates, die 0.046 g Os enthielten, riefen bei der Einwirkung auf 2 g Nitro-benzol in 4 Stdn. nur eine geringe Bildung von Anilin hervor.

Diese Angaben machen den Eindruck, als stehe Os nach seinem Hydrogenisations-Vermögen in der Pt-Reihe an letzter Stelle. Diesem widerspricht jedoch die Arbeit von Lehmann<sup>5)</sup>, dem es gelang, mit Hilfe von OsO<sub>2</sub> in der Konzentration von 0.5—1% Öle zu hydrieren. Auch Ssadikow und Michailow<sup>6)</sup>, die das Hydrierungs-Vermögen von Os in Bezug auf Pyridin bei hohem Druck erforschten, fanden, daß die Reaktion mit Hilfe von Os am besten vor sich geht. An zweiter Stelle steht Ir; dann folgen Pd und Pt. Hier macht sich also eine umgekehrte Reihenfolge der Hydrierungs-Geschwindigkeit bemerkbar, als man es nach den obigen Arbeiten erwarten könnte. Für Pt ist die Hydrierungs-Geschwindigkeit bei Pyridin 2 Atm. pro Stde. Besser verläuft die Reaktion mit 20-proz. Pd-Asbest: Die Geschwindigkeit erreicht dann 3—4 Atm. pro Stde, und die Reaktion geht bis zu 70% vor sich. Noch besser verläuft die Reaktion mit 20-proz. Ir-Asbest. Die Anfangs-Geschwindigkeit erreicht 20 Atm. pro Stde., fällt dann aber auf 12 und schließlich auf 8 Atm. Die Aufnahme von H<sub>2</sub> ist vollständig. Mit Os ist die Aufnahme-Geschwindigkeit des H<sub>2</sub> anfangs 30 Atm., sinkt dann jedoch bis auf 10 Atm. pro Stde.; in 5—6 Stdn. ist die Reaktion beendet. Die Aktivität des Katalysators bei der Pyridin-Hydrogenisation bildet hiernach folgende Reihe: Os, Ir, Pd und Pt. Dieser Widerspruch zu den Beobachtungen von Paal, Madinaveitia und anderen bei der Zimtsäure läßt sich vom Standpunkte der Wielandschen Theorie, dem sich auch Skita anschließt, erklären: Nach Wieland<sup>7)</sup> findet bei der Katalyse nicht die Spaltung des H<sub>2</sub>-Moleküls in Atome statt, sondern die Bildung einer Komplexverbindung zwischen Metallhydrür und Doppelbindung. Diese unbeständige Komplexverbindung zerfällt dann in die Dihydroverbindung und freies Metall, welches hiernach von neuem Hydrüre bildet.

In Anbetracht der oben hervorgehobenen Widersprüche hielten wir es für nötig, das Hydrierungs-Vermögen von Osmium in Bezug auf noch andere Verbindungen zu erforschen; als Objekt wählten wir Anilin. Letzteres wird von Pt und Ni nicht besonders gut hydriert; Bredig und Ikata<sup>8)</sup> sehen das Anilin sogar als Katalysator-Gift an. Die Anilin-Hydrierung gibt, laut Literatur-Angaben, gute Resultate nur nach den Methoden von Skita und Adams-Hiers. Unsere Resultate mit Os bei hohem Druck und entsprechender Konzentration stehen den Erfolgen der letztgenannten Forscher kaum nach.

<sup>3)</sup> Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, S. 167—168 [1927].

<sup>4)</sup> B. **40**, 2209 [1907].

<sup>5)</sup> Arch. Pharmaz. **251**, 152 [1913].

<sup>6)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **1926**, 257.

<sup>7)</sup> B. **45**, 481 [1912], **46**, 3327 [1913], **47**, 2085 [1914].

<sup>8)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **37**, 1 [1906].

## Beschreibung der Versuche.

### I. Katalytische Hydrierung des Anilins in Gegenwart von Osmium.

Der Katalysator wurde folgendermaßen hergestellt: In eine wäßrige Lösung von Osmiumsäure ( $\text{OsO}_4$ ) wurde vorher ausgeglüht, dann mit Salzsäure und Wasser gewaschener Asbest eingetragen. Nachdem dieser mit der Lösung gut durchtränkt war, fügten wir allmählich unter stetigem Durchmischen die berechnete Menge Hydrazin-Chlorhydrat und hierauf Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzu. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade war die sofort beginnende Ausscheidung der schwarzen Verbindung  $\text{OsO}_2$  beendet<sup>9)</sup>. Der Asbest samt dem ausgefallenen  $\text{OsO}_2$  wurde abgesaugt, mit Wasser, Essigsäure und dann wieder mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Hierauf wurde der Asbest zunächst einen Tag im Thermostaten bei  $50^\circ$  getrocknet und dann noch einige Tage im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen.

Der so erhaltene Katalysator ist sehr aktiv und besitzt eine gute Oberfläche. Während des Hydrierungs-Prozesses wird das  $\text{OsO}_2$  durch den Wasserstoff zu metallischem Os reduziert. Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator von der Substanz abgesaugt und zur vollständigen Entfernung der letzten Rückstände im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Durch Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  läßt sich der Katalysator regenerieren. Die Rolle des Perhydroxyls ist hierbei eine zweifache: Es oxydiert die letzten Verunreinigungen des Katalysators und gleichzeitig das Os zu  $\text{OsO}_2$ ; letzteres wird dann während des Hydrierungs-Prozesses wieder reduziert, und der Katalysator erhält dadurch eine besondere Aktivität. Diese Aktivität hängt von der Anwesenheit des Sauerstoffs ab, welcher zur katalytischen Hydrierung unbedingt nötig ist, vergl. Willstätter: „Keine Reduktion ohne Sauerstoff.“ Allerdings wäre es auch möglich, daß die durch Reduktion des  $\text{OsO}_2$  erhaltene Metalloberfläche besonders rein ist und dadurch die erhöhte Aktivität hervorgerufen wird.

Die Hydrierung selbst wurde nach dem Verfahren von W. N. Ipatjefff unter hohem Druck ausgeführt. Ihre Geschwindigkeit hängt von der Reinheit des Materials und der Menge des Katalysators ab. Das zur Hydrierung verwendete Anilin wurde durch Überführung in das Sulfat gereinigt; letzteres wurde dann wieder zerlegt und die Base destilliert; sie ging innerhalb eines Grades über. Wie aber die beiden folgenden Hydrierungs-Versuche zeigen, ist eine solche Reinigung noch nicht genügend. Zu diesen Versuchen wurden je 50 g Anilin verwendet, während die Katalysator-Menge verschieden war: bei Versuch I wurden 11 g 10-proz. Os-Asbest (1.1 g Os) verwendet, zu dem zweiten Versuch dagegen 15 g 1-proz. Os-Asbest (0.15 g Os), von welchen 12 g schon im Gebrauch gewesen waren.

1. Versuch: Die Reduktion wurde im Ipatjefffschen Druckrohr (Volumen 800 ccm) unter hohem Druck (bis 100 Atm.) durchgeführt. Die Reaktion verlief bei  $300^\circ$  Ofen-Temperatur; im Laufe von 36 Stdn. wurden 57 Atm. absorbiert, worauf die Reaktion zum Stillstand kam<sup>10)</sup>. Nach dem Erkalten wurde in den Gasen der  $\text{NH}_3$ -Gehalt bestimmt: gef. 1.28 g  $\text{NH}_3$ .

Aus dem Druckrohr wurden 34.4 g Substanz zurückgewonnen, deren Fraktionierung ergab:

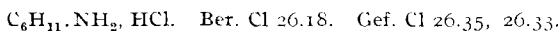
<sup>9)</sup> O. Ruff, Ztschr. anorgan. Chem. **65**, 429.

<sup>10)</sup> Vielleicht war jedoch der Gleichgewichtspunkt noch nicht erreicht, obwohl die Reaktion bis zum kaum noch Merklichen verlangsamt war.

1. 95—100<sup>o</sup>, norm. Dr.: 3 g = 9%
2. 130—150<sup>o</sup>, „ : 12 g = 35%
3. 165—180<sup>o</sup>, „ : 7 g } = 21% bezogen auf die gewonnene Menge
4. 120—125<sup>o</sup> bei p = 15 mm: 11 g = 33% } = 14% bezogen auf die anfängliche Menge

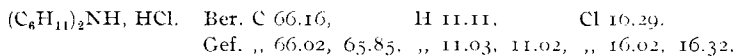
Fraktion 1, Sdp. 95—100<sup>o</sup>, besteht aus zwei Schichten. Die untere Schicht ist Wasser, welches sich aus OsO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> gebildet hat, die obere Schicht ist Cyclohexylamin<sup>11)</sup>, Schmp. des Chlorhydrats<sup>11)</sup> 203—204<sup>o</sup>, der aus Alkohol umkrystallisierten Benzoylverbindung 146<sup>o</sup>. Der zu niedrige Siedepunkt ist durch das beigemengte Wasser bedingt. Adams<sup>12)</sup> zeigte, daß ein Gemenge aus 59.2% Cyclohexylamin und 40.8% Wasser den konstanten Sdp. 94—95<sup>o</sup> hat.

Fraktion 2, Sdp. 130—150<sup>o</sup>, wurde in das Chlorhydrat verwandelt, welches, aus Alkohol-Äther umkrystallisiert, den Schmp. 203—204<sup>o</sup> besaß, also ebenfalls Cyclohexylamin-Chlorhydrat war.



Fraktion 3, Sdp. 165—180<sup>o</sup>, besteht aus reinem Anilin.

Fraktion 4, Sdp.<sub>15</sub> 120—125<sup>o</sup>, ist Dicyclohexylamin;  $d_4^{20} = 0.9399$ , nach Sabatier<sup>13)</sup>  $d_4^{20} = 0.9360$ .

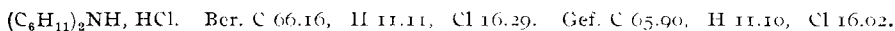


II. Versuch: 50 g Anilin mit 0.15 g Os hydriert (15 g 1-proz. Os-Asbest). Die Reaktion geht sehr langsam vor sich. Der Druck fällt in 16 Stdn. bis auf 78 Atm., wonach die Reaktion zum Stillstand kommt. In den entweichenden Gasen wurden 0.3085 g NH<sub>3</sub> bestimmt. Das Hydrierungsprodukt (48.5 g) wurde der fraktionierten Destillation unterworfen.

Gewonnen: 6.8 g bei 130—150<sup>o</sup>, norm. Dr. — 3 g bei 100<sup>o</sup>, 10 mm Dr.  
Das Übrige hatte den Sdp. 176—184<sup>o</sup> des Anilins.

Die Fraktion vom Sdp. 130—150<sup>o</sup> wurde wie oben in das Chlorhydrat umgewandelt: Schmp. 204<sup>o</sup>; Schmp. der Benzoylverbindung 147<sup>o</sup>. Es handelte sich also wie dort um Cyclohexylamin.

Die Fraktion vom Sdp.<sub>10</sub> 100<sup>o</sup> war auch in diesem Falle Dicyclohexylamin.



Die Fraktion vom Sdp. 176—184<sup>o</sup> erwies sich als reines Anilin.

Bei einer Katalysator-Menge von 0.15 g auf 50 g Anilin hatte sich die Reaktion mithin nur zu 20% vollzogen; denn es wurden erhalten: Cyclohexylamin 14%, Dicyclohexylamin 6%, während 78% Anilin zurückerhalten wurden. Es hat den Anschein, als stehe der Hydrierungsgrad mit der Katalysator-Menge in Zusammenhang.

III. Versuch: Da die langsame Hydrierung des Anilins einigermaßen durch Verunreinigungen erklärt werden könnte, wurde es für nötig gehalten, das Anilin nach der Methode von Hantzsch und Freese<sup>14)</sup> durch 10-stdg. Kochen mit Aceton zu reinigen. Das so gereinigte Anilin wird bei der angegebenen Katalysator-Menge schneller hydriert, und zwar:

<sup>11)</sup> Bauer, A. **278**, 103 [1894].

<sup>12)</sup> B. **59**, 163 [1926].

<sup>13)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 457 [1904].

<sup>14)</sup> B. **27**, 2906 [1894].

50 g Anilin + 0.6 g Os, d. h. 0.11 g Os auf 0.1 g-Mol Anilin, werden bei dem gleichen Verhältnis der Katalysator-Menge zum Substanzgewicht mit derselben Geschwindigkeit wie bei Skita, Adams und Hiers hydriert. Os zeigt sich hier als ein vorzüglicher Katalysator und überragt bei weitem das Ni, bei welchem die Reaktion 40—50 Stdn. dauert, wenn auf 30 g Anilin 2 g Katalysator verwendet werden. Es wurden 50 g Anilin nach Hantzsch gereinigt und 6 g 10-proz. Os-Asbest genommen. Die Hydrierung verlief bei 260°. Der Wasserstoff-Druck fiel innerhalb 11 Stdn. von 100 Atm. des anfänglichen Druckes bis auf 17 Atm., d. h. es wurden 83 Atm. aufgenommen, statt der theoretisch berechneten 90 Atm. Der Gang der Hydrierung war nicht gleichmäßig. Nach einer kurzen Induktionsperiode erreichte die Geschwindigkeit 2 Atm. pro 15 Min., wuchs bald bis auf 10 Atm. an und fiel dann langsam bis auf 8 und 5 Atm., wuchs wieder etwas an und fiel wieder.

Die Aufnahme von H<sub>2</sub> erreichte 83 Atm., d. h. es traten mehr als 90% H<sub>2</sub> in Reaktion; auf 50 g Anilin berechnen sich 3.22 g H<sub>2</sub>, welche bei dem Volumen unseres Druckrohres (400 ccm) einen Druck von 90 Atm. leisten. In den entweichenden Gasen wurden 1.1547 g NH<sub>3</sub> bestimmt. Es wurden 49 g eines flüssigen Produktes gewonnen:

- |                                |                                      |
|--------------------------------|--------------------------------------|
| 1. 75—80°, norm. Dr.: 2 g = 4% | 4. 170—185°, norm. Dr.: 14 g = 27%   |
| 2. 95—100°, „ : 2 g = 4%       | 5. 145—148° (p = 30 mm): 9.5 g = 20% |
| 3. 130—150°, „ : 15 g = 31%    | 6. 165—166° „ : 2.5 g = 5%.          |

Fraktion 1, Sdp. 75—80°, besteht aus Benzol, welches sich durch Spaltung des Anilins gebildet hat und nicht hydriert worden ist.

Fraktion 2, Sdp. 95—100°, erwies sich als Cyclohexylamin.

Fraktion 3, Sdp. 145—148° bei 30 mm, war Dicyclohexylamin.

(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>NH, HCl. Ber. C 66.16, H 11.11. Gef. C 65.91, H 11.00.

Fraktion 6, Sdp. 165—166°, stellte *N*-Cyclohexyl-anilin dar.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, HCl. Ber. C 68.05, H 8.57. Gef. C 67.73, H 8.95.

Das Gesamtergebnis dieser Anilin-Hydrierung ist mithin folgendes:

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| Benzol .....                      | 4%  |
| Cyclohexylamin .....              | 25% |
| Dicyclohexylamin .....            | 20% |
| <i>N</i> -Cyclohexyl-anilin ..... | 5%  |
| Anilin .....                      | 29% |

Wie aus den angegebenen Versuchen folgt, ist zur vollständigen Hydrierung des Anilins bei einer bestimmten Menge H<sub>2</sub> die Gewichtsmenge des Katalysators von Bedeutung. Bei ungenügender Menge des Katalysators bleibt die Hauptmasse des Anilins unverändert. Es scheint ein eigenartiges Gleichgewicht im System: Katalysator-Menge, Anfangs-Substanz und Hydrierungs-Produkt zu bestehen.

## II. Hydrierung des Anilins in Gegenwart von Iridium.

Bereitung des Katalysators: Das Iridiumsalz (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> wird in einer großen Menge siedenden Wassers gelöst, darauf Alkohol zwecks teilweiser Reduktion des Salzes zu (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>IrCl<sub>4</sub> hinzugefügt und eine berechnete Menge durchgeglüht und mit HCl und Wasser ausgewaschenen Asbests eingetragen. Nachdem der Asbest gut durchtränkt ist, werden in das siedende Gemisch allmählich Ameisensäure und essigsäures Natrium oder Ammonium eingetragen. Der Iridium-Asbest wird abgesaugt, mit siedendem Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Zu seiner Aktivierung wird bei 350—400° ein

Sauerstoff-Strom während einiger Stunden durchgeblasen. Die Reduktion des Iridiums geschieht im Druckrohr während der Hydrierung.

Für die Hydrierung des Anilins wurde das gewohliche Druckrohr dadurch modifiziert<sup>15)</sup>, daß am oberen Ende ein Seitenrohr angebracht wurde, welches am freien Ende mittels eines Kupfer-Stopfels zuzuschrauben war. Dieses Seitenrohr war von einer Kupferschlange, durch welche kaltes Wasser zirkulierte, umgeben. In diesem Seitenrohr sammelten sich die niedrig siedenden Hydrierungs-Fractionen an und wurden dadurch vor weiterer Veränderung bewahrt. In diesem Autoklaven wurden 3 Versuche zur Hydrierung des Anilins mit Iridium angestellt. Zu jedem Versuch wurden 100 g Anilin und 25 g 20-proz. Iridium-Asbest verwendet.

Die Hydrierungs-Dauer war verschieden und hing von der Aktivität des Katalysators ab. Beim ersten Versuch dauerte die Hydrierung 49 Stdn., und es wurden 66 Atm. aufgenommen (das Vol. des Rohres war 800 ccm). Der H<sub>2</sub> war nur zu 73% verbraucht. Dies erklärt sich dadurch, daß der Katalysator vor dem Versuch nicht mit Sauerstoff aktiviert worden war.

Bei dem zweiten Versuch kam ein schon gebrauchter, aber mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> regenerierter Katalysator zur Verwendung; hier ging die Hydrierung viel schneller vor sich. Der Druck fiel von 95 auf 21 Atm., d. h. es traten 82% der theoretischen Menge H<sub>2</sub> in Reaktion.

Die Hydrierungs-Produkte aus dem Haupt- und dem Seitenrohr gaben bei der Fraktionierung folgende Resultate:

|                                      | 1. Versuch | 2. Versuch |
|--------------------------------------|------------|------------|
| 75—80 <sup>o</sup> , norm. Dr. ....  | 25 %       | 9 %        |
| 120—140 <sup>o</sup> „ .....         | 25 %       | 40 %       |
| 175—190 <sup>o</sup> „ .....         | 35 %       | 30 %       |
| 143—147 <sup>o</sup> (p = 30 mm) ... | 15 %       | 15 %       |

Die letzte Fraktion wurde dem Hauptrohr entnommen.

Fraktion 1, Sdp. 75—80<sup>o</sup>, spez. Gew.  $d_4^{15} = 0.7974$ ; angegeben für Benzol  $d_4^{15} = 0.8799$ , für Cyclohexan  $d_4^{15} = 0.7780$ . Refrakt.-Koeff.  $n_D^{15} = 1.4425$ ; angegeben für Benzol  $n_D^{15} = 1.5236$ , für Cyclohexan  $n_D^{15} = 1.43197$ .

Durch ein Nitrierungs-Gemisch aus 2 Vol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 1 Vol. HNO<sub>3</sub> wurde diese Fraktion in Benzol und Cyclohexan zerlegt.

Fraktion 2, Sdp. 120—140<sup>o</sup>, bestand hauptsächlich aus Cyclohexylamin (Chlorhydrat, Benzoylverbindung), Fraktion 3, Sdp. 175—190<sup>o</sup> aus Anilin, Fraktion 4, Sdp.<sub>30</sub> 143—147<sup>o</sup>, aus Dicyclohexylamin.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Hydrierungs-Versuche zusammengestellt:

| Katalysator               | Iridium    |            | Osmium | Osmium | Osmium |      |      |      |      |      |
|---------------------------|------------|------------|--------|--------|--------|------|------|------|------|------|
|                           | 2.5 g      | 2.5 g      | 1.1 g  | 0.15 g | 0.6 g  |      |      |      |      |      |
| Hydrierungs-Produkte      | 1. Versuch | 2. Versuch |        |        |        |      |      |      |      |      |
| Benzol .....              | }          | }          | }      | }      | }      |      |      |      |      |      |
| Cyclohexan .....          |            |            |        |        |        | 25 % | 9 %  | 0 %  | 0 %  | 4 %  |
| Cyclohexylamin .....      |            |            |        |        |        | 25 % | 40 % | 45 % | 14 % | 35 % |
| N-Cyclohexyl-anilin ..... |            |            |        |        |        | 0 %  | 0 %  | 0 %  | 0 %  | 5 %  |
| Dicyclohexylamin .....    |            |            |        |        |        | 15 % | 15 % | 33 % | 6 %  | 20 % |
| Anilin (unverbraucht) ... | 35 %       | 30 %       | 21 %   | 78 %   | 29 %   |      |      |      |      |      |

<sup>15)</sup> Diese Konstruktion wurde von W. S. Ssadi $\dot{c}$ ow vorgeschlagen. Über die Verwendung dieses Druckrohres wird in einem speziellen Artikel berichtet werden.

Aus dieser Tabelle kann man folgende Schlüsse ziehen: Die Hydrierung des Anilins geht mit Osmium viel leichter als mit Iridium. Osmium hat auch den Vorzug, daß es die Substanz weniger zersetzt. Am besten verläuft die Reaktion hinsichtlich des Anilin-Verbrauchs mit der maximalen, bei unseren Versuchen angewandten Osmium-Menge, 1.1 g auf 50 g Anilin (die Menge des unverbrauchten Anilins beträgt alsdann nur 21%).

Wenn die Katalysator-Menge bis auf 0.6 g Os pro 50 g Anilin vermindert wird, ermüdet der Katalysator viel schneller, so daß das unverbrauchte Anilin 28% beträgt, obwohl bei diesem Versuch die Reaktions-Geschwindigkeit wegen der besseren Reinigung des Anilins viel größer war. Wird die Katalysator-Menge noch weiter herabgedrückt (0.15 g Os auf 50 g Anilin), so kommt die Reaktion noch schneller zum Stillstand (hervorgerufen durch die Ermüdung des Katalysators); die Menge des unverbrauchten Anilins beträgt ungefähr 78%.

Es hat den Anschein, als ob zur Hydrierung einer bestimmten Menge Anilin eine bestimmte Menge Osmium nötig sei. Diese Erscheinung kann dadurch gedeutet werden, daß die Hydrierung des Anilins unter intermediärer Bildung von unbeständigen Doppelverbindungen zwischen Osmium und Anilin verläuft. Natürlich ist die Reaktion viel vollständiger, je größer die Katalysator-Menge ist. Viel schlechter als mit Osmium ging die Hydrierung mit Iridium, obwohl die Katalysator-Menge größer war: 2.5 g Iridium auf 50 g Anilin. Die Hydrierung ist in diesem Fall charakterisiert durch die gleichzeitige Bildung großer Mengen Benzol und Cyclohexan. Die Entstehung dieser Produkte kann man folgendermaßen erklären: Das zunächst entstandene Cyclohexylamin kondensiert sich mit dem Anilin zu *N*-Cyclohexyl-anilin. Das letztere wird unter der Einwirkung des Iridiums teilweise weiter zu Dicyclohexylamin hydriert; in größerem Maße zerfällt es aber in Cyclohexylamin und Benzol, und das letztere wird dann zu Cyclohexan hydriert. Die Verschiedenheit zwischen Os und Ir besteht darin, daß das erstere die Umwandlung des Cyclohexyl-anilins in Dicyclohexylamin hervorruft, während das zweite den Zerfall des Cyclohexyl-anilins in Cyclohexylamin und Benzol veranlaßt.

---

### 19. Eugen Pacsu: Umlagerung der $\beta$ -Glykoside und $\beta$ -Acetylzucker in ihre $\alpha$ -Form.

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 7. Dezember 1927.)

Die Eigenschaft aller reduzierender Zucker und Zucker-Derivate, in ihren frisch bereiteten Lösungen eine allmähliche Änderung ihrer spezifischen Drehung zu erfahren, kommt bekanntlich den glykosidisch substituierten Zuckern, also den Glykosiden und Acetylzuckern, nicht zu. Es wird allgemein angenommen, daß durch den Eintritt eines Substituenten in das glykosidische Hydroxyl die an das 1-ständige C-Atom gebundenen Gruppen ihre leichte Beweglichkeit verlieren, und es entstehen, je nach der sterischen Lagerung der Substituenten, die  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Formen, welche, ihrer Stabilität gemäß, in Lösung keine Mutarotation zeigen.