

pentanon und Methyl-cyclopentanon gefehlt hat, da diese Ketone eine außerordentlich große Neigung zur Bildung von Kondensationsprodukten untereinander aufweisen.

Die angeführten Daten führen zu folgenden Schlüssen:

1. Osmium stellt einen sehr aktiven Katalysator von Reduktions-Reaktionen dar.
2. Die Reduktion verläuft bei viel niedrigeren Temperaturen als bei Pt und Pd und erst recht bei Ni.
3. Bei der Reduktion von hochsiedenden Verbindungen muß man den Katalysator von Zeit zu Zeit durch Waschen mit reinem Benzol oder Hexamethylen im Wasserstoffstrom reaktivieren, wodurch die adsorbierten Produkte der Katalyse beseitigt werden; auch muß man nötigenfalls die Temperatur bis auf 250—300° steigern.
4. Osmium-Asbest vermag die Arbeit der Reduktion im Laufe von einigen Monaten zu verrichten, ohne seine Aktivität zu verlieren.
5. Bei längerer Berührung mit den zu katalysierenden Substanzen bei Temperaturen über 150° beginnt Os, dieselben zu zerstören (vergl. Vers. I).
6. Die dehydrogenisierende Aktivität des Os ist schwächer ausgedrückt als beim Pd und Pt, weshalb Os vorzugsweise als hydrogenisierender Katalysator anzuwenden ist.

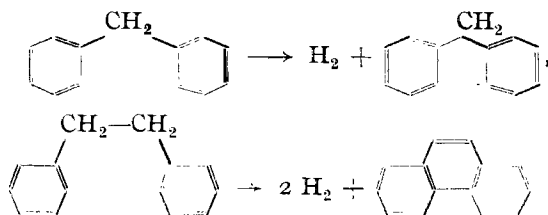
Wie die Reaktionen der Dehydrogenisation mit Os verlaufen und welchen Charakter sie haben, werden wir in einem späteren Bericht mitteilen.

#### 455. N. D. Zelinsky und I. N. Titz: Über die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei der Dehydrogenisations-Katalyse.

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

(Eingegangen am 10. Oktober 1929.)

In der vorigen Arbeit<sup>1)</sup> zeigten wir, daß Diphenyl-methan beim Überleiten über Pt-Kohle bei 300° 2 H-Atome verliert und in Fluoren verwandelt wird, während 1,2-Diphenyl-äthan unter Ausscheidung von 4 H-Atomen Phenanthren gibt:



Wir gingen nun zum 1,3-Diphenyl-propan über. Würde auch in diesem Fall ein Ringschluß der Brücke stattfinden, so würde ein kondensiertes System mit einem inneren 7-gliedrigen Ring entstehen. Diese wichtige Frage wollten wir besonders aus dem Grunde entscheiden, weil in diesem Fall das negative Ergebnis ebensogut wie das positive Resultat beachtenswert ist, da es das notwendige Licht in die Mechanik der Bildung von komplizierten Kohlenwasserstoffen hineinbringen würde.

Das 1,3-Diphenyl-propan bereiteten wir aus Trimethylenchlorobromid im Überschuß von Benzol durch Einwirkung von  $\text{AlCl}_3$ . Der gewonnene Kohlenwasserstoff wies

<sup>1)</sup> B. 59, 2591 [1926].

folgende Konstanten auf: Sdp.<sub>10</sub> 177—178°;  $d_4^{17.5} = 0.9982$ ;  $n_D^{17.5} = 1.5712$ ,  $M_D = 64.53$ , ber. 64.57. Konowalow<sup>2)</sup> hatte gefunden:  $d^{20} = 1.0071$ ,  $n^{20} = 1.5760$ .

Das 1.3-Diphenyl-propan wurde dann im schwachen CO<sub>2</sub>-Strom bei 300—310° mit der Geschwindigkeit von 1 Tropfen pro Min. über aktive Pt-Kohle geleitet. Nach 2-maligem Überleiten war das  $n^{17} = 1.5712$ . Eine Änderung der Refraktion trat nicht ein, und eine Wasserstoff-Ausscheidung war nicht zu bemerken. Wegen des negativen Resultats wurde die Aktivität des Katalysators kontrolliert: Er dehydrierte über ihn hinweggeleitetes Hexamethylen gut. Somit bleibt Diphenyl-propan unverändert, und die Überbrückung — wie beim Diphenyl-methan und -äthan unter Bildung eines intermediären fünf- bzw. sechsgliedrigen Ringes — und der Aufbau eine 7-gliedrigen Rings gelang nicht.

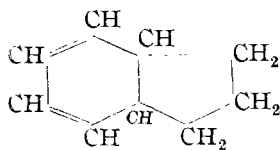
Dehydrogenisation des Stilbens: Der Kohlenwasserstoff wurde nach Grignard<sup>3)</sup> bereitet. Er schmolz, aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, bei 124° und wurde dann im schwachen CO<sub>2</sub>-Strom 3-mal über stark aktive Pt-Kohle bei 300° geleitet. Das krystalline Katalysat schmolz nach dem Umlösen aus verd. Alkohol bei 100° und bestand aus Phenanthren; die Ausbeute war mit Rücksicht auf die Verluste bei der Krystallisation als quantitativ zu bezeichnen.

Das Stilben verliert also, wie nach den früheren Versuchen schon zu erwarten war, bei der Dehydrogenisations-Katalyse 2 H-Atome, wobei ein kondensiertes System mit einem intermediären 6-gliedrigen Ring entsteht.

Ein analoger Prozeß verläuft bekanntlich bei gewissen pyrogenetischen Reaktionen. So erhielt Graebe<sup>4)</sup> beim Durchleiten des Stilbens durch ein glühendes Röhrchen Phenanthren, Toluol und einen harzigen Rückstand. Da die Reaktion bei pyrogenetischen Prozessen ganz allgemein nach verschiedenen Richtungen verläuft, treten hierbei stets Produkte einer tieferen Zersetzung auf, so daß die Ausbeute am gesuchten Produkt gering ist. Unter den Bedingungen der katalytischen Dehydrogenisierung geht die Bildung des Phenanthrens, sowie der anderen kondensierten Kohlenwasserstoffe dagegen glatt und mit fast quantitativer Ausbeute, sowie bei niedrigerer Temperatur vor sich. Nebenprodukte waren nicht zu beobachten.

Dehydrogenisation des Hydrindans (Bicyclo-[0.3.4]-nonan): Diese Dehydrogenisation bietet besonderes Interesse. Im Hydrindan liegt die Kombination eines 6- mit einem 5-gliedrigen Ring vor, so daß zwei Kohlenstoffatome gleichzeitig beiden Ringsystemen angehören, und der Hexamethylenkern nicht imstande ist, sich vollständig zu hydrogenisieren, ohne den anellierten Pentamethylenring in Mitleidenschaft zu ziehen.

Die Dehydrogenisation des Bicyclo-[0.3.4]-nonans wurde schon von Zelinsky und Borissow<sup>5)</sup> untersucht, die zu dem Schluß gekommen sind, daß sie das Inden-tetrahydrid von nebenstehender Formel erhalten hatten. Dieser Schluß war auf Grund aller unserer früheren und späteren Beobachtungen über die Reaktions-Unfähigkeit der Pentamethylen-Kohlenwasserstoffe zu erwarten. Wegen des passiven Verhaltens dieses Kohlen-



<sup>2)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 548 [1905].

<sup>3)</sup> vergl. hierzu Meisenheimer, A. **355**, 274 [1907].

<sup>4)</sup> A. **167**, 158 [1873].

<sup>5)</sup> B. **57**, 2060 [1924].

wasserstoffs gegen  $\text{KMnO}_4$  stellten wir uns jedoch die Frage, ob hier tatsächlich Inden-tetrahydrid vorliegt, und ob es möglich wäre, die Dehydrogenisation so weit zu treiben, daß der mit dem Cyclopentan konjugierte Hexamethylenring vollständig dehydrogenisiert wird.

Das Hydrindan wurde nach Zelinsky und Borissow<sup>6)</sup> durch Hydrierung des Indens über Pd-Asbest bei 150–160° im starken H-Strom gewonnen; es siedete bei 166–167° und zeigte das  $n^{20} = 1.4696$ . Die Dehydrogenisierung geschah im schwachen  $\text{CO}_2$ -Strom durch Überleiten über Pt-Kohle bei 300–310° mit der Geschwindigkeit von 1–2 Tropfen pro Min. Nochmaliges Überleiten ergab als maximale Refraktion des Katalysates  $n^{18} = 1.5272$ . Das Katalysat enthielt noch Ausgangsmaterial. Nach sorgfältiger Fraktionierung wurde ein Kohlenwasserstoff von folgenden Konstanten isoliert: Sdp. 175.5–177.5°;  $d_4^{19.5} = 0.9547$ ;  $n^{19.5} = 1.5343$ . Brom und  $\text{KMnO}_4$  werden nicht entfärbt. Diese Konstanten kommen denen des Hydrindens sehr nahe.  $M_D = 38.47$  für  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  ber. 37.96.

0.1676 g Subst.: 0.5603 g  $\text{CO}_2$ , 0.1345 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

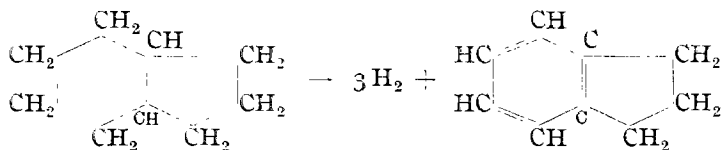
$\text{C}_9\text{H}_{10}$  (Hydrinden). Ber. C 91.45, H 8.55.

$\text{C}_9\text{H}_{12}$  (Inden-tetrahydrid). Ber. C 89.92, H 10.08. Gef. C 91.16, H 8.98.

Nach Krämer und Spilker<sup>7)</sup> sind die Eigenschaften des Hydrindens: Sdp. 176° bis 176.5°;  $d = 0.957$ . Nach Perkin<sup>8)</sup> sind sie: Sdp. 177°;  $d = 0.9625$  und  $n = 1.5387$ .

Die Analyse und alle übrigen Eigenschaften sprechen dafür, daß die mehrmalige Dehydrogenisierung Hydrinden lieferte. Offenbar haben Zelinsky und Borissow in ihrem ersten Versuch die Dehydrogenisierung nicht bis zu Ende geführt und ein Gemisch von Hydrinden mit Hydrindan ( $2 \text{C}_9\text{H}_{10} + \text{C}_9\text{H}_{16}$ ) erhalten, das bei der Analyse der Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  entsprach.

Padoa und Fabris<sup>9)</sup> weisen darauf hin, daß Hydrinden beim Überleiten seiner Dämpfe über Ni in einer H-Atmosphäre bei 300° in Inden und Wasserstoff zersetzt wird, wobei gleichzeitig gasförmige Kohlenwasserstoffe entstehen. Bei unseren Versuche trat jedoch keine Spur von Inden auf, vielmehr erhielten wir bei der Dehydrogenisierung des Hydrindans über Pt Hydrinden (Indan):



Pt wirkt, wie man sieht, auf Hydrindan nicht wie Ni zerstörend.

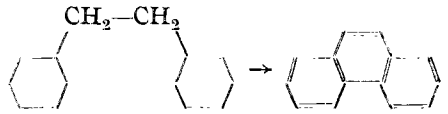
Die Neigung des Hexamethylen-Kerns zur vollständigen Dehydrogenisierung erwies sich stärker als der Widerstand des Pentamethylen-Kerns, der mit einer seiner Seiten an der Bildung des Hexamethylen-Rings teilnimmt. So kommen wir zur vollständigen Dehydrogenisierung des Hexamethylens im kondensierten System des Hydrindans.

Dehydrogenisation des 1,2-Di-cyclohexyl-äthans: Diesen Kohlenwasserstoff stellten wir durch Hydrogenisation des Dibenzyls (Schmp. 52°) über Pt-Kohle bei 150–160° im H-Strom dar. Sdp. 272–273°;  $d_4^{24}$

<sup>6)</sup> loc. cit.    <sup>7)</sup> B. **23**, 3281 [1890].    <sup>8)</sup> Journ. chem. Soc. London **69**, 1229 [1896].

<sup>9)</sup> C. **1908**, I 1395.

= 0.8728 und  $n^{24} = 1.4745$ ;  $M_D = 62.59$ , ber. für  $C_{14}H_{26}$  62.45. Auch das 1.2-Di-cyclohexyl-äthan gibt bei vollständiger Dehydrogenisierung Phenanthren:



Wir waren diesmal bestrebt festzustellen, ob es möglich wäre, die intermediären Produkte dieser Dehydrogenisierung zu isolieren; denn es war von Interesse zu sehen, ob die Ausscheidung aller 16 H-Atome mit einem Male stattfindet oder in einigen, aufeinander folgenden Stadien? Zu diesem Zwecke wurden einige Versuche angestellt:

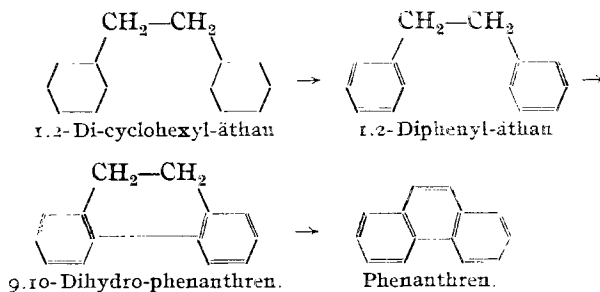
1. Di-cyclohexyl-äthan wurde im schwachen  $CO_2$ -Strom über stark aktive Pt-Kohle bei  $300-310^{\circ}$  mit der Geschwindigkeit von 1-2 Tropfen pro Min. geleitet. Das Katalysat war ein Gemisch einer Flüssigkeit mit Krystallen, die nach dem Umlösen aus wässrigem Alkohol bei  $99^{\circ}$  schmolzen: Es handelte sich also um Phenanthren. Aus dem flüssigen Anteil gelang es, außer der Ausgangs-Substanz, eine bei  $282-290^{\circ}$  siedende Fraktion zu isolieren, die beim Ausfrieren ebenfalls Krystalle lieferte, die nach dem Umlösen aus verd. Alkohol bei  $52^{\circ}$  schmolzen, d. h. Dibenzyl repräsentierten. Bei diesem Versuch herrschte Phenanthren bedeutend über Dibenzyl vor (20:1).

2. Di-cyclohexyl-äthan wurde nunmehr über denselben Katalysator mit der Geschwindigkeit von 5-6 Tropfen pro Min. bei  $300-310^{\circ}$  im starken  $CO_2$ -Strom geleitet, um die Berührungszeit des Kohlenwasserstoffs mit dem Katalysator zu verringern. Unter diesen Bedingungen war das Hauptprodukt Dibenzyl neben wenig Phenanthren (20:2).

3. Di-cyclohexyl-äthan wurde dann bei niedrigerer Temperatur ( $275^{\circ}$ ) dehydrogenisiert. Fast die ganze Menge des Katalysators erwies sich als unverändert, und nur einige Tropfen gingen oberhalb  $273^{\circ}$  über und kristallisierten aus; sie waren Dibenzyl. Somit vermag bei Temperaturen nicht über  $275^{\circ}$  nur die Dehydrogenisierung der Hexamethylen-Ringe des Di-cyclohexyl-äthans vor sich zu gehen.

4. Die Dehydrogenisierung wurde schließlich noch bei  $250^{\circ}$  durchgeführt; diesmal wurde aber das Di-cyclohexyl-äthan unverändert zurückerhalten. Nach Zelinsky wird Hexamethylen schon bei  $200^{\circ}$  katalytisch in bedeutendem Umfange dehydrogenisiert, als Bestandteil des Diphenyl-äthans erweist sich aber Hexamethylen als viel beständiger.

Aus diesen Versuchen ergibt sich das folgende, sehr anschauliche Bild der Dehydrogenisierung des 1.2-Di-cyclohexyl-äthans:



Somit verläuft der Prozeß der Abspaltung der 16 H-Atome in 3 Stadien. Im Anfang und bei niedriger Temperatur werden nur die Hexamethylen-Radikale dehydrogenisiert, wobei Dibenzyl entsteht. Darauf folgt das Stadium der Brückenbildung bei etwas höherer Temperatur unter Austritt von 2 H-Atomen und Schließung eines neuen 6-gliedrigen Ringes (9.10-Dihydro-phenanthren), und endlich tritt im 3. Stadium die vollständige Dehydrogenisierung dieses neuen, eben entstandenen, intermediären 6-gliedrigen Ringes zu Phenanthren ein.

Die Tatsache, daß während der Reaktion, falls sie genügend rasch durchgeführt wird, eine Anhäufung von Dibenzyl stattfindet, beweist, daß die Dehydrogenisierung der Hexamethylen-Reste früher und bedeutend rascher als der darauffolgende Brückenschluß geschieht. Andernfalls würde die Ausscheidung des Dibenzyls nicht gelingen. Nach dem Brückenschluß tritt die Dehydrogenisierung des entstandenen Dihydro-phenanthrens unter Austritt von 2 H-Atomen ein. Die Ausscheidung des Dihydro-phenanthrens als Zwischenprodukt ist prinzipiell unmöglich: der neu entstandene 6-gliedrige Ring wird momentan weiter dehydrogenisiert, weshalb es auch unmöglich war, dieses Zwischenprodukt der Dehydrogenisation des Di-cyclohexyl-äthans zu isolieren.

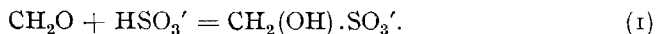
#### 456. Carl Wagner: Über die Kinetik der Reaktion von Formaldehyd mit Bisulfit und Sulfit.

[Aus d. Physikal.-chem. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Jena.]

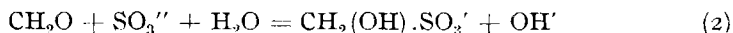
(Eingegangen am 10. Oktober 1929.)

Über die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Aldehyden und schwefeliger Säure bzw. deren Ionen unter Bildung von aldehyd-schwefeliger Säure bzw. deren Anion liegen bereits Beobachtungen von W. Kerp<sup>1)</sup> und von A. W. Stewart<sup>2)</sup> vor. Diese sind zur Auswertung nicht sehr geeignet, da die Verhältnisse durch die gleichzeitig vorhandene Gegenreaktion ziemlich unübersichtlich sind. Vorversuche mit Formaldehyd ergaben, daß mehrere Teilreaktionen beteiligt sein müssen. Daher schien eine Neuuntersuchung wünschenswert, insbesondere im Hinblick auf die Feststellung instabiler Zwischenprodukte, wie der Hydrat-Form des Formaldehyds u. a. Diese Erwartung hat sich indes nicht bestätigt.

Bei der experimentellen Untersuchung wurde ausgegangen von einem Gemisch von Natriumbisulfit und Natriumsulfit mit überschüssigem Formaldehyd. Hier erfolgt bruttomäßig der Umsatz zunächst im Sinne der Gleichung:



Nach Verbrauch des Bisulfits folgt weiter bis zur Erreichung des Gleichgewichts der bruttomäßige Vorgang:



<sup>1)</sup> Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt **21**, 180 [1904].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **87**, 185 [1905].