

erfolgter Vergiftung wurde noch 20 Min. lang Wasserstoff über den Katalysator geleitet, worauf seine Eigenschaften abermals geprüft wurden. Diese Prüfung geschah wie vorstehend beschrieben und unter Innehaltung derselben Tropfenzahl. Die Ergebnisse sind nachstehend tabellarisch zusammengefaßt:

t °	Ausgangsmaterial n_D^{20}	Katalysat n_D^{20}
220	1.5005	1.4972
310	1.5005	1.4999
310	1.4242	1.4995

Vergleicht man die Eigenschaften des Katalysators vor und nach der Vergiftung, so sieht man mit aller Deutlichkeit, daß eine völlige Umkehr derselben eingetreten ist. Besonders bemerkenswert ist, daß nach der Vergiftung der Katalysator die Fähigkeit zu hydrieren vollständig verloren hat, dagegen umso besser dehydriert.

Mit der weiteren Untersuchung dieser außerordentlich interessanten „Vergiftungs-Erscheinung“ des Katalysators sind wir zur Zeit beschäftigt.

Wir möchten nicht versäumen, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Zelinsky für sein freundliches Entgegenkommen bei der Durchführung dieser Untersuchung unseren Dank auszusprechen.

271. Costin D. Nenitzescu und Dimitrie A. Isacescu: Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, X. Mitteil.: Über die hydrierende Wirkung des Systems Aluminiumchlorid-gesättigter Kohlenwasserstoff gegenüber einigen anorganischen Halogeniden.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 21. Juni 1934.)

Wie früher¹⁾ gezeigt wurde, vermag das Aluminiumchlorid, bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, den Wasserstoff eines gesättigten Kohlenwasserstoffs so stark zu aktivieren, daß er leicht von Acceptoren aufgenommen wird. Am besten fungieren als Acceptoren Halogenderivate mit reaktionsfähigem Halogen (aromatisch gebundenes Halogen reagiert nicht), welche zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduziert werden: $R.Hlg + 2H \rightarrow R.H + H.Hlg$.

Die Säure-chloride gehen teilweise in Aldehyde über. In Abwesenheit von Halogenderivaten kann die Kohlenstoffkette des gesättigten Kohlenwasserstoffs selbst als Acceptor für den Wasserstoff wirken, wobei sie in kleinere gesättigte Bruchstücke zerfällt (Mc. Affees Crack-Verfahren).

In vorliegender Arbeit stellten wir uns die Aufgabe, die hydrierende Wirkung des Systems Aluminiumchlorid-gesättigter Kohlenwasserstoff auf anorganische Halogenverbindungen zu erweitern. Als gesättigten Kohlenwasserstoff wählten wir das Cyclohexan, und zwar aus folgendem Grunde: Die Kohlenwasserstoffe der Paraffin-Reihe, wie z. B. Hexan und Heptan, gehen bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid, abgesehen von den oben erwähnten Spaltungen, drei verschiedene wasserstoff-

¹⁾ A. 491, 189 [1931].

liefernde Reaktionen ein ²⁾, eine Dehydrierung zu Olefinen, eine Ringschließung zu Cyclo-paraffinen und eine Vereinigung zweier Moleküle zu einem Kohlenwasserstoff mit der doppelten Zahl von Kohlenstoffatomen. Durch Überlagerung dieser verschiedenen Vorgänge ergibt sich eine recht komplizierte Gesamtreaktion. Die Cyclo-paraffine, z. B. das Cyclohexan, zeigen dagegen ein viel einfacheres Verhalten. Bei diesen Körpern tritt die Olefinbildung ganz in den Hintergrund, während die Cyclisierung naturgemäß unmöglich ist. Eine Ringspaltung, die zum *n*-Hexan führt, tritt auch nur in untergeordnetem Umfange auf. Die einzige Reaktion, welche in nennenswertem Maße stattfindet, ist eine von einer Isomerisierung des 6-Ringes zum 5-Ring begleitete, dehydrierende Kondensation: $2 \text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{22} + 2 \text{H}$, $3 \text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{32} + 4 \text{H}$, $4 \text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{42} + 6 \text{H}$ usw.

Diese Reaktionen finden nur dann statt, wenn ein Acceptor für den entstehenden Wasserstoff zugegen ist. In Abwesenheit eines solchen erfolgt lediglich eine Isomerisierung des Cyclohexans zu Methyl-cyclopentan, weil die Kohlenstoffkette des Cyclohexans, wie gesagt, ein schlechter Acceptor für Wasserstoff ist. Die Bildung der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}$ usw. beim Behandeln des Cyclohexans mit Aluminiumchlorid und einem vermutlichen Acceptor für Wasserstoff ist also ein sicheres Zeichen, daß eine Hydrierung stattgefunden hat.

Die ersten Beobachtungen wurden an Chloriden der Elemente der 5. Reihe des periodischen Systems gemacht, die leicht eine Reduktion bis zu den Elementen erlitten: $\text{AsCl}_3 + 3 \text{H} \rightarrow \text{As} + 3 \text{HCl}$, $\text{PCl}_3 + 3 \text{H} \rightarrow \text{P} + 3 \text{HCl}$. Der isolierte Phosphor hat eine dunkelgelbe Farbe und ist dem „hellroten Phosphor“ von Schenk, der beim Erwärmen von weißem Phosphor mit Phosphortribromid entsteht, sehr ähnlich.

Antimontrichlorid reagiert nur sehr schwach. Äußerst heftig setzen sich dagegen die Chloride des Schwefels um, welche elementaren Schwefel und Chlorwasserstoff liefern. Die Entstehung von chlorierten Kohlenwasserstoffen oder von schwefelhaltigen Verbindungen wurde nicht beobachtet.

Die Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffs ist schon früher beschrieben worden. Silicium- und Stannichlorid reagieren nur sehr schwach. Es bildeten sich geringe Mengen des Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$, doch konnten elementares Silicium und Zinn nicht nachgewiesen werden. Keine Einwirkung wurde bei einigen Chloriden der Schwermetalle, wie z. B. Quecksilberchlorid und Silberchlorid, beobachtet, wohl wegen ihrer Unlöslichkeit in Cyclohexan.

Phenyl-dichlor-arsin reagierte sehr glatt, wobei sich nach der Reaktion ein großer Teil des Arsens in elementarem Zustand vorfand. Dagegen wurde beim Tetraphenyl-blei keine Metall-Abscheidung beobachtet.

Schließlich wurden auch einige anorganische Säure-chloride derselben Einwirkung unterworfen. Das Sulfurylchlorid liefert glatt Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{H} \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{HCl}$. Sehr heftig reagiert das Thionylchlorid, welches, neben Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff, auch elementaren Schwefel ergibt, wahrscheinlich nach folgendem Schema: $\text{SOCl}_2 + 2 \text{H} \rightarrow \text{SO} + 2 \text{HCl}$, $2 \text{SO} \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2$.

²⁾ C. D. Nenitzescu u. A. Dragan, B. **66**, 1892 [1933].

Das Chromylchlorid und das Phosphoroxychlorid konnten nicht zur Reaktion gebracht werden; letzteres wahrscheinlich, weil es mit Aluminiumchlorid eine sehr stabile Molekülverbindung eingeht, welche seine katalytische Wirksamkeit vollkommen aufhebt.

Beschreibung der Versuche.

Hydrierung des Arsentrichlorids in Gegenwart von Cyclohexan und Aluminiumchlorid.

72 g AsCl_3 wurden mit 54 g AlCl_3 und 200 ccm Cyclohexan 16 Stdn. bei $65-70^\circ$ intensiv durchgerührt. Nachdem die Salzsäure-Entwicklung stark nachgelassen hatte, wurde die obere Schicht abgetrennt, gewaschen und destilliert. Nach dem Entfernen des Cyclohexans blieben 40 g über 200° siedender Kohlenwasserstoffe zurück, von denen 21 g zwischen $212-215^\circ$ übergingen. Diese Fraktion erstarrte zum größten Teil beim Abkühlen mit Kohlendioxyd-Schnee und lieferte den Kohlenwasserstoff $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$, der, aus Methylalkohol umgelöst, bei 46° schmolz.

Die untere Schicht enthält, nach dem Zersetzen mit Eis, metallisches Arsen als braunen amorphen Körper. Dieser wurde von den anhaftenden Schmierstoffen durch wiederholtes Kochen mit Toluol befreit, dann mit warmer verd. Natronlauge und Salzsäure ausgezogen. Ausbeute 21.5 g.

0.1948 g Subst.: 50.4 ccm 0.1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — Gef. As 96.3%.

In ähnlicher Weise wurden aus 13.5 g Phenyl-dichlor-arsin 4 g Arsen erhalten.

Hydrierung des Phosphortrichlorids.

13 g PCl_3 , 13 g AlCl_3 und 150 ccm Cyclohexan wurden 27 Stdn. gekocht, wobei sich das AlCl_3 vollständig zu einer unteren Schicht verflüssigte und nur eine mäßige Chlorwasserstoff-Entwicklung stattfand. Die obere Schicht ging bis 110° vollständig über und enthielt also keine bicyclischen Kohlenwasserstoffe der Reihe $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$. Die untere Schicht bestand nach dem Zersetzen mit Eis aus öligen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen und aus einem dunkelgelben Pulver, welches abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wurde. Ausbeute 2.2 g. Dieses Pulver hinterläßt beim Verbrennen nur sehr wenig Asche und ist fast reiner Phosphor. Mit Kupfersulfat gibt der Körper einen schwarzen Niederschlag; mit 20-proz. Natronlauge entwickelt er heftig Phosphorwasserstoff, der durch Geruch, Verbrennbarkeit und die Reaktionen mit Silbernitrat und Kupfersulfat erkannt wurde. In der Lauge wurde unterphosphorige Säure nachgewiesen.

Hydrierung der Chloride und der Säure-chloride des Schwefels.

Die Reaktion mußte beim Schwefelchlorid und Thionylchlorid, wegen des zu heftigen Verlaufs, am Anfang durch Kühlung gemäßigt werden. Es wurde in beiden Fällen Schwefel in schön krystallisiertem Zustand erhalten. Beim Thionylchlorid entwickelte sich intensiv neben Chlorwasserstoff auch Schwefeldioxyd. Das Entstehen von organischen Schwefel-Verbindungen wurde nicht beobachtet. Das Sulfurylchlorid reagierte erst beim Erwärmen und bildete keinen elementaren Schwefel, dagegen mehr Schwefeldioxyd. In allen drei Fällen enthielt die obere Schicht den Kohlenwasserstoff $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$.