

Wurde der Methyl ester VIIa 6 Std. mit 20-proz. Salzsäure unter Rückfluss gekocht, so entstand wieder das oben beschriebene Hydrochlorid von VI, Smp. 290–291°, Zers. (im Kapillarrohr bestimmt, unkorrt.).

2-Chinuclidin-carbonamid (VIIb). 1,0 g 2-Carbomethoxy-chinuclidin (VIIa) und 10 ml bei ca. 20° mit trockenem Ammoniak gesättigtes abs. Methanol wurden 25 Std. im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Eindampfen der Lösung lieferte 0,87 g (96%) farbloses Amid, Smp. 140–144°. Aus Leichtbenzin kristallisierte VIIb in glänzenden Blättchen, Smp. 143–145°. Smp. nach *Rubtsov & Dorokhova* 142–143°<sup>1)</sup>.

1-Methyl-2-chinuclidinium-carbonsäure-methylester-jodid (VIII). 0,50 g 2-Carbomethoxy-chinuclidin (VIIa) wurden in 10 ml Aceton gelöst und mit 1 g Methyljodid versetzt. Unter Selbsterwärmung schied sich nach kurzem Stehen das Methojodid VIII aus (0,92 g). Es kristallisiert aus Methanol-abs. Äther in farblosen Prismen. Smp. 176–178°.

$C_{10}H_{18}O_2NJ$	Ber. C 38,60	H 5,83	N 4,50%
(311,15)	Gef. „ 38,47	„ 5,82	„ 4,25%

1-Methyl-2-chinuclidinium-carbonsäure-betain (IX). 0,92 g des obigen Methojodides VIII wurden mit 10 ml 20-proz. Salzsäure 4 Std. unter Rückfluss gekocht und die Lösung anschliessend im Vakuum eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde in 10 ml Wasser aufgenommen, mit 1,4 g Silberoxyd 45 Min. geschüttelt und filtriert. Das Filtrat wurde mit  $H_2S$  gesättigt, mit Tierkohle behandelt, filtriert und im Vakuum eingedampft. Beim Anreiben mit Aceton kristallisierte das farblose Betain IX aus. Die extrem hygroskopischen Kristalle zerflossen an der Luft und wurden deshalb mit methanolischer Pikrinsäurelösung in das Pikrat übergeführt. Aus Äthanol hellgelbe Blättchen. Smp. 215–220°.

$C_{15}H_{18}O_9N_4$	Ber. C 45,23	H 4,55	N 14,07%
(398,33)	Gef. „ 45,44	„ 4,64	„ 14,31%

Die Mikroanalysen wurden von Herrn und Frau *E. Thommen* ausgeführt.

#### SUMMARY.

An improved synthesis of 2-quinuclidine carboxylic acid is described.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

## 247. Katalytische Dehydrierungen mit Schwefelkohlenstoff.

### I. Dehydrierung von Oktahydro-azulen

von *E. Kováts*, *Hs. H. Günthard* und *Pl. A. Plattner*.

(II. X. 54.)

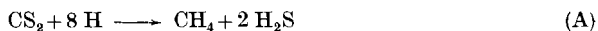
#### 1. Einleitung.

Die heute in der organischen Chemie angewendeten Methoden der katalytischen Dehydrierung an Platinmetallen werden in ihrer Anwendbarkeit oft eingeschränkt durch die Empfindlichkeit derartiger Katalysatoren gegenüber Kontaktgiften<sup>2)</sup>. Ferner liegen in

<sup>1)</sup> L. c.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. *C. Hansch*, *Chem. Reviews* **53**, 353 (1953).

vielen Fällen die Gleichgewichtstemperaturen für die Bildung von Aromaten bei Atmosphärendruck oberhalb  $300^{\circ}$ <sup>1)</sup>. Diese beiden Tatsachen schliessen die Verwendung von Edelmetallkatalysatoren als Dehydrierungskatalysatoren gelegentlich aus. Im folgenden möchten wir über Versuche berichten, Dehydrierungsreaktionen an schwefelhaltigen Schwermetallkatalysatoren mit Schwefelkohlenstoff als wasserstoffentziehender Substanz durchzuführen. Die Verwendung von  $\text{CS}_2$  in dieser Eigenschaft hat zunächst den Vorteil, dass in praktisch allen Fällen auch unter Standardbedingungen (d. h. bei einer Temperatur von  $25^{\circ}$  und bei Atmosphärendruck) die Bildung von Aromaten thermodynamisch stark begünstigt ist; dies zeigt z. B. die untenstehende orientierende Berechnung. Die bei vielen Dehydrierungen bei  $300^{\circ}$  zu beobachtenden Umlagerungen, Wanderungen von Seitenketten usw.<sup>2)</sup>, treten bei tieferen Temperaturen stark zurück. Da eine Molekel Schwefelkohlenstoff gemäss

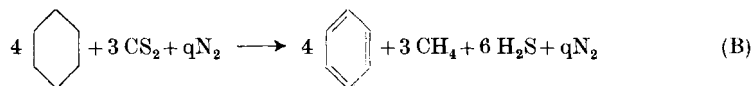


8 Wasserstoffatome zu binden vermag, ist der Schwefelkohlenstoffbedarf gering. Es ist daher leicht, bei Verwendung eines inerten Transportgases die Konzentration bei den in Frage kommenden Temperaturen von  $100$ – $400^{\circ}$  unterhalb der Explosionsgrenze bei Vermischung mit Luft zu halten, und dennoch präparativ unbrauchbar hohe Verdünnungen zu vermeiden. Schliesslich sind die bisher bekannt gewordenen schwefelhaltigen Schwermetallkatalysatoren sehr giftfest, und der erwähnte Temperaturbereich schliesst die Bildung schwefelhaltiger Produkte weitgehend aus<sup>3)</sup>. Diesen Vorteilen, eingeschlossen derjenige der einfachen Handhabung des  $\text{CS}_2$  als Gas bei Dehydrierungen in der Dampf- und Gasphase, steht der Nachteil einer, soweit heute bekannt, grossen Aktivierungsenergie an den üblichen Metallsulfidkatalysatoren gegenüber.

Die nachstehend beschriebenen Versuche beschränken sich auf die Anwendung von zwei Katalysatortypen auf die relativ schwer durchführbare Dehydrierung einer bicyclischen Verbindung zu Azulen.

## 2. Thermodynamisches Gleichgewicht.

Um eine Übersicht über die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes zu erhalten, wurde der Einfachheit halber das folgende Reaktionsschema angenommen:



<sup>1)</sup> Siehe z. B. *F. Farkas*, Physical Chemistry of the Hydrocarbons, Acad. Press Inc., New York 1950.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. *C. Hansch*, Chem. Reviews **53**, 353 (1953).

<sup>3)</sup> Bei der folgenden, z. T. bei hohen Temperaturen untersuchten Dehydrierungsreaktion wurden bisher keine schwefelhaltigen Produkte beobachtet.

Ferner wurden die folgenden Voraussetzungen gemacht:

1. Es sollen keine anderen Stoffe als die in Gl. (B) genannten gebildet werden, insbesondere sollen Cyclohexen, Cyclohexadien und Thioformamid nicht in merklichen Konzentrationen auftreten<sup>1)</sup>.

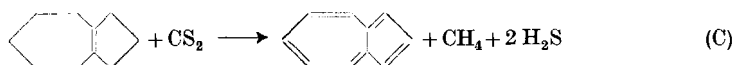
2. Die Reaktion laufe bei 1 at ab.

3. Der Stickstoffzusatz (gemessen durch die Zahl  $q$ ) soll sich in einem solchen Bereich bewegen, dass die (untere) Explosionsgrenze für den Fall einer Mischung mit Luft nicht überschritten wird.

Es ergibt sich, dass für alle in Frage kommenden Werte von  $q$  ( $\approx 300$ ) im Temperaturbereich 300–1000° K der Umsatz im Intervall 0,999–1 liegt<sup>2)</sup>. Für die genannten Bedingungen bedeutet dies einen praktisch vollständigen Verlauf der Dehydrierung mit Schwefelkohlenstoff.

### 3. Auswahl der Dehydrierungsreaktion und Planung der Versuche.

Als Testreaktion wählten wir die Dehydrierung von  $\Delta^{1,7}$ -(0,3,5)-Bicyclodecen zu Azulen:



Erfahrungsgemäss wird diese Reaktion von der Umwandlungsreaktion



begleitet<sup>3)</sup>.

Sowohl die Dehydrierung (C) als auch die Umlagerung (D) sind durch Messung der gebildeten Azulen- bzw. Naphtalin-Mengen leicht zu verfolgen. Zudem erlaubt diese Testreaktion einen Vergleich zwischen der Dehydrierung mit  $\text{CS}_2$  und der Dehydrierung mit Palladium-Kohle, über die wir in einer früheren Arbeit<sup>4)</sup> berichtet haben.

Die Reaktion wurde in der Gasphase und in einer von uns entwickelten Apparatur<sup>4)</sup> ausgeführt. Die zu dehydrierende Substanz wurde, in  $\text{CS}_2$  gelöst, in einen heissen Stickstoffstrom eingespritzt, welcher das Dampfgemisch durch die Katalysatorschicht transportierte<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Für die partiell dehydrierten Stoffe trifft dies thermodynamisch zweifellos zu, wie eine Berechnung des mehrfachen Gleichgewichtes zeigt. Für Thioformamid wurde eine solche Rechnung nicht durchgeführt.

<sup>2)</sup> Als thermodynamische Daten für die Reaktionsteilnehmer von (B) wurden die in „Tables of Thermodynamic Properties of Hydrocarbons“, API-Project 44, National Bureau of Standards, angegebenen Werte benützt.

<sup>3)</sup> Die gleichzeitige Bildung von Naphtalin wurde jedenfalls bei der katalytischen Dehydrierung an Platinmetallen oft beobachtet. Ob sie auf einer Umwandlung gemäss (D) beruht, scheint bisher nicht bewiesen.

<sup>4)</sup> E. Kováts, Hs. H. Günthard & Pl. A. Plattner, Helv. **47**, 983 (1954).

<sup>5)</sup> Für eine genauere Beschreibung der Versuchsanordnung und der Dehydrierungsapparatur siehe Fussnote 4.

Man darf die Ausbeute als von den folgenden Variablen abhängig annehmen:

Äussere Versuchsbedingungen:

- a) Zugeführte Substanzmenge pro Zeiteinheit  $\dot{n}_s$ ;
- b) zugeführte Stickstoffmenge pro Zeiteinheit  $\dot{n}_{N_2}$ ;
- c) zugeführte Schwefelkohlenstoffmenge pro Zeiteinheit  $\dot{n}_{CS_2}$ ;
- d) Temperatur der Dehydrierung T.

Mit dem Katalysator zusammenhängende Versuchsbedingungen:

- e) Sorte des Katalysators  $\kappa$ ;
- f) Schichtdicke des Katalysators  $\delta$ ;
- g) Versuchstag  $d^1$ ;
- h) Stelle  $\nu^1$ .

Danach ist die Ausbeute eine Funktion der genannten acht Variablen

$$A = A(\dot{n}_s, \dot{n}_{CS_2}, \dot{n}_{N_2}, T, \kappa, \delta, d, \nu). \quad (1)$$

Um die experimentelle Ermittlung dieser Funktion zu vereinfachen, wurden für jede Versuchsserie einige der Variablen konstant gehalten, nämlich die Sorte des Katalysators, dessen Schichtdicke und das Verhältnis  $n_s : n_{CS_2}$ . Wir untersuchten somit die Funktion

$$A = A(\dot{n}_{s+CS_2}, \dot{n}_{N_2}, T, d, \nu)_{\delta, \kappa}. \quad (2)$$

Der Einfluss der fünf Variablen auf die Ausbeute wurde nach dem folgenden Schema studiert:

Versuchstag d Stelle $\nu$	1	2	3	4	5
1	424	345	153	211	532
2	141	252	514	435	323
3	555	413	331	122	244
4	312	134	225	543	451
5	233	521	442	354	115

In dem allgemeinen Glied  $klm$  dieses Schemas bezeichnet  $k$  ein Niveau der Substanzgeschwindigkeit,  $l$  eines der Temperatur und  $m$  ein Niveau der Stickstoffgeschwindigkeit. Ein Glied  $ijklm$  (Element) ist danach durch die fünf Zahlen eindeutig charakterisiert, z. B. der Ausbeutewert von dem Versuch 23413 bedeutet, dass der Versuch am 2. Tag, als dritter Versuch, bei der 4. Substanzgeschwindigkeit, bei der 1. Temperatur und bei dem 3. Niveau der Stickstoffgeschwindigkeit ausgeführt wurde. Die fünf Niveaus einer Variablen wählt man am zweckmässigsten äquidistant.

Die Niveaus von  $k$  sind so geordnet, dass jedes Niveau von  $k$  in jeder Zeile und in jeder Kolonne einmal vorkommt: die Zahlen  $k$  bilden ein  $5 \times 5$  lateinisches Quadrat. Dasselbe gilt für  $l$  und auch für  $m$ . Dabei kommt jedes Niveau einer Variablen mit jedem Niveau jeder anderen Variablen kombiniert vor (d. h. das lateinische Quadrat jeder Variablen

<sup>1)</sup> Der Katalysator ändert seine Aktivität gemäss einer komplizierten Funktion der Zeit. Sie hängt bei intermittierendem Betrieb erstens davon ab, wieviel Tage der Katalysator im Gebrauch war. Zweitens ändert sich die Aktivität während eines Tages von Versuch zu Versuch.  $d$  und  $\nu$  repräsentieren die zwei Variablen, mit denen diese Abhängigkeit ausgedrückt werden kann. Dabei bedeutet  $d$  die Nummer des Versuchstages und  $\nu$  die Nummer des Versuches am entsprechenden Versuchstag.

ist in bezug auf die lateinischen Quadrate der andern zwei Variablen orthogonal: griechisch-lateinisches Quadrat). Wenn nun über ein Niveau einer Variablen die Ausbeuten addiert werden, so wird die Wirkung der andern Variablen in der Summe ausgeschaltet, da in der Summe jede andere Variable bei jedem Niveau vertreten ist. Als Beispiel addiere man über Temperaturniveau 5 im obigen Quadrat:

Tag	Stelle	$\hat{n}_s$	Temperatur	$\hat{n}_{N_s}$
1	3	5	5	5
2	2	2	5	2
3	1	1	5	3
4	5	3	5	4
5	4	4	5	1

Man erhält hieraus mittlere Ausbeuten für die verschiedenen Variablenniveaus, aus denen man auf die Abhängigkeit der Ausbeute von der betreffenden Variablen schliessen kann. Es ist jedoch zu bemerken, dass diese Versuchsanordnung nur dann gute Resultate liefert, wenn die Variablen keine Wechselwirkungen aufzeigen, d. h. wenn die Abhängigkeit von einer Variablen bei jedem Niveau jeder anderen Variablen dieselbe bleibt. Da diese Voraussetzung bei unseren Versuchen nicht erfüllt sein kann, wurden die Resultate nur als erste Näherung betrachtet.

Wenn die Ausbeutewerte der Einzelmessungen im Rahmen einer Versuchsserie voneinander stark abweichen (z. B. 0,5 % und 50,0 %), ist es zweckmässig, zur Stabilisierung der Varianz eine Variablentransformation vorzunehmen. Wir verwendeten hierzu die Transformation

$$\text{Winkel} = \arcsin \sqrt{A\%/100}.$$

Dieser Transformation zufolge wird der Fehler der Winkelwerte über das ganze Ausbeutegebiet konstant und damit für die Varianzanalyse geeignet.

Die Resultate wurden nach den Regeln der Varianzanalyse ausgewertet<sup>1)</sup>. Sie liefert ein Mass für die Wahrscheinlichkeit, dass der gefundene Funktionalzusammenhang durch Zufall hervorgerufen worden ist.

#### 4. Herstellung des Katalysators.

480 g  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2 Mol) wurden in 3 l dest. Wasser gelöst und mit 25-proz. Natriumhydroxydlösung versetzt, bis die Lösung alkalisch reagierte. Das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd wurde filtriert, mit dest. Wasser chloridfrei gewaschen und nachträglich über Nacht bei 200° getrocknet.

Das in der Kugelmühle zerkleinerte Aluminiumoxyd wurde in einer Lösung von 2 l 1-m. Nickelsulfatlösung aufgeschlämmt und so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis alles Nickel als Sulfid abgeschieden war. Die Lösung wurde während des Einleitens mit Ammoniak immer alkalisch gehalten. Das schwarze Pulver wurde nach Filtration in einer Lösung von 200 g Ammonmolybdat (ca. 1 Mol) aufgeschlämmt, das Gemisch mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt, auf dem Wasserbad bis zur Trockene eingedampft und schliesslich in Schwefelwasserstoffatmosphäre 4 Std. bei 300° dehydratisiert. Der fertige Katalysator wurde pulverisiert. Trockengewicht 390 g.

<sup>1)</sup> Für Auswertung vgl.: A. Linder, Planen und Auswerten von Versuchen, Basel 1953. An dieser Stelle möchten wir Herrn Prof. A. Linder für seine Ratschläge betreffend den statistischen Teil unseren besten Dank aussprechen.

Katalysator Mo-Ni-11. 200 g des Katalysatorpulvers wurden mit 10 g Zucker (5%) und mit 70-proz. Äthanol zu einer Paste angemacht und durch ein 4-mm-Sieb granuliert. Das Granulat wurde in dem Reaktionsofen im Stickstoffstrom zuerst bei 80°, dann bei 350° getrocknet. Bei 400° wurde dann 3 Std. mit Schwefel gesättigter Schwefelkohlenstoff mit einer Geschwindigkeit von 20 cm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> in den Ofen eingeführt.

Katalysator Mo-Ni-12. Dieser Katalysator wurde in ähnlicher Weise mit 0,4% Zucker vorbereitet.

## 5. Resultate und Diskussion.

51. Katalysator Mo-Ni-11. Die Durchführung des oben beschriebenen Versuchsplanes ergab mit diesem Katalysator die folgenden Resultate:

Versuchsbedingungen: a) *Parameter:*

Katalysator	=	Mo-Ni-11
Schichtdicke	=	3 cm
Versuchsdauer	=	30 min
Substanz	=	$\Delta^{1,7}$ -[0,3,5]-Bicyclodecen
$n_s:n_{CS_2}$	=	1:8,4 Mol/Mol

b) *Variablen:*

Niveau	1	2	3	4	5	
$\dot{n}_{N_2}$	1	1,5	2	2,5	3	l · min <sup>-1</sup>
$n_s$	1,90	3,10	3,98	5,68	6,64	mMol/Versuch
T	300	320	340	360	380	°C

Anzahl der Versuchstage: 5

Anzahl der Versuche pro Versuchstag: 5

Die folgende Tab. 1 zeigt die Mittelwerte der Azulenausbeute bei den einzelnen Niveaus der Variablen. In der letzten Kolonne sind die gefundenen Funktionalzusammenhänge für die Niveaus der betreffenden Variablen eingetragen. Die Zahlen geben die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass in diesem vorgegebenen Prozentsatz der Fälle der gefundene Zusammenhang auch durch Zufall (Versuchsfehler) verursacht sein kann.

Tabelle 1.

Variable	Mittlere Ausbeute an Azulen (in Proz.) für das Niveau:					Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Variablen ist:		
	1	2	3	4	5	linear	quadra- tisch	andere
Tag	10,0	6,7	3,6	2,4	1,6	0,1	1	—
Stelle	7,0	5,2	3,2	4,1	5,0	(1)	0,1	—
$\dot{n}_s$	6,8	5,9	4,9	3,6	3,1	0,1	—	—
$\dot{n}_{N_2}$	8,0	6,1	2,9	3,1	4,2	0,1	0,1	—
T	1,7	2,8	4,3	6,5	9,1	0,1	—	—
	Mittlere Ausbeute mMol an Azulen							
$n_s$	0,13	0,18	0,19	0,21	0,21	—	—	1. Niveau tiefer: 5

Die graphische Darstellung, Fig. 1, zeigt die durch Ausgleichsrechnung ermittelten Funktionalzusammenhänge:

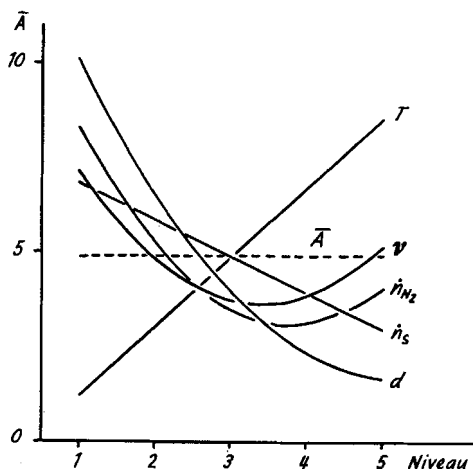


Fig. 1.

Der Katalysator zeigte, ohne einen Aktivierungsprozess zu durchlaufen, eine sehr rasche Ermüdung: die Ausbeute im Mittel am ersten Tag (10,0 %) ist signifikant grösser, als die Ausbeute am zweiten Tag (6,7 %).

Die Stelle des Versuches im Laufe des Tages hat keinen wesentlichen Einfluss, immerhin scheint der dritte Versuch des Tages eine minimale Ausbeute aufzuweisen.

Die Abhängigkeit der Ausbeute in Funktion der Substanzgeschwindigkeit ist linear, und zwar fällt die Ausbeute mit grösseren Substanzgeschwindigkeiten. Die pro Zeiteinheit gebildete Azulenmenge in mMol wächst nicht mit höheren Geschwindigkeiten. Obschon bei Niveau 1 die Ausbeute noch etwas tiefer als die der anderen vier liegt, sind letztere einander statistisch vollkommen gleich. Man kann dies durch die Annahme erklären, dass der Katalysator nur wenige aktive Zentren besitzt und dass schon bei dem zweiten Geschwindigkeits-Niveau alle diese Zentren durch die Edukte besetzt werden.

Der Einfluss der Stickstoffgeschwindigkeit hat quadratischen Charakter. Bei kleineren Geschwindigkeiten ist die Kontaktzeit grösser und demzufolge die Ausbeute höher. Bei höheren Geschwindigkeiten wird die Substanz zu schnell durch den Katalysator transportiert.

Die Temperatur zeigt einen sehr ausgeprägten (linearen) Einfluss, indem die Ausbeute mit höheren Temperaturen sehr stark anwächst.

Wie die oben erwähnten Resultate zeigen, wurde mit diesem Katalysator das Ziel, bei niederen Temperaturen eine wirksame Dehydrierung mit Hilfe von  $CS_2$  zu erzielen, nicht erreicht. Der

Katalysator besitzt wenige aktive Zentren und wird sehr schnell desaktiviert. Die erreichbare maximale Ausbeute an Azulen ist klein.

52. Katalysator Mo-Ni-12<sup>1)</sup>. Die Versuche wurden nach der sub 3 beschriebenen Methode mit der folgenden Modifikation angelegt:

Nach Beendigung der Versuche der ersten fünf Tage wurden weitere Versuchstage angeschlossen, und zwar so, dass am 6. Tag die Versuche des 1. Tages, am 7. Tag diejenigen des 2. Tages usw. repetiert wurden. Mit dieser Versuchsanordnung wurde erreicht, dass jede herausgegriffene Periode von fünf aufeinanderfolgenden Tagen ein lateinisch-griechisches Quadrat bildet und damit für die Auswertung zugänglich wird. Die erhaltenen Ausbeutewerte variierten in einem sehr weiten Bereich (0 bis 60%), weshalb die oben beschriebene Winkeltransformation angewendet werden musste. Die tabellierte Mittelwerte sind die rücktransformierten Winkelmittelwerte. Da die ersten beiden Tage eine sehr kleine Ausbeute lieferten, wurden sie für die Auswertung weggelassen und die zwei darauffolgenden 5 × 5-Anordnungen für sich ausgewertet.

Versuchsbedingungen: a) *Parameter:*

Katalysator	=	Mo-Ni-12
Schichtdicke	=	5 cm
Versuchsdauer	=	30 min
Substanz	=	$\Delta^{1,7}$ -[0,3,5]-Bicyclodecen
$n_s:n_{CS_2}$	=	1:8,4 Mol/Mol

b) *Variablen:*

Niveau	1	2	3	4	5	
$\dot{n}_{N_2}$	1	1,5	2	2,5	3	l · min <sup>-1</sup>
$\dot{n}_s$	1,88	2,25	2,73	3,38	4,82	mMol pro Vers.
T	305	330	355	380	405	°C
Tag (1. Per.)	3	4	5	6	7	Tag
Tag (2. Per.)	8	9	10	11	12	Tag
Stelle	1	2	3	4	5	Versuch

Die Tagesmittel sind wie folgt:

Tag:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ausbeute an:												
Azulen	0,2	16,0	28,7	34,0	29,0	27,8	26,9	23,2	19,7	22,0	25,7	18,5
Naphtalin	(?)	1,00	1,32	0,37	0,21	0,11	0,24	0,16	0,04	0,04	0,03	0,02
			1. Periode					2. Periode				

Es wurden die folgenden Resultate erhalten (siehe Tab. 2).

Die graphische Darstellung der Fig. 2 (S. 2132) zeigt das Resultat der Varianzanalyse.

Für die Einzelversuche findet man die Ausbeute nach der folgenden einfachen Regel: Die Azulenausbeute ist gleich dem Mittelwert in der Periode + Differenz zwischen Ausbeute und Mittelwert bei dem entsprechenden Variableniveau. Für die maximalen Ausbeuten ist dieses Verfahren in der Darstellung Fig. 2 eingezeichnet.

<sup>1)</sup> Wir danken Herrn R. Engler für die sorgfältige Ausführung der Dehydrierungsversuche.



**Tabelle 2.**  
Rücktransformierte Mittelwerte der Winkelfunktionen.

Periode	Variable	Mittlere Ausbeute an Azulen (proz.) für das Niveau:					Abhängigkeit der Ausbeute:		
		1	2	3	4	5	lin.	qu.	andere
1	Tag	28,7	34,0	29,0	27,8	26,9	–	–	–
	Stelle	28,0	31,0	30,1	30,1	27,2	–	–	–
	$\dot{n}_s$	25,2	34,8	30,2	26,1	30,3	–	–	2. Niveau höher: 0,1
	$\dot{n}_{N_2}$	34,0	34,9	25,0	26,5	26,3	–	–	1.2.Niveau höher: 0,1
	T	12,6	20,9	30,8	44,3	41,8	0,1	5	kubisch: 5
2	Tag	23,2	19,7	22,0	25,7	18,5	–	–	–
	Stelle	23,0	26,2	21,3	22,5	16,4	–	–	–
	$\dot{n}_s$	25,5	23,5	20,2	19,7	20,0	–	–	–
	$\dot{n}_{N_2}$	35,2	22,8	20,3	17,8	14,6	0,1	(5)	–
	T	6,0	11,7	19,5	31,6	49,1	0,1	(5)	–
		Mittlere Ausbeute an Naphtalin							
1	Tag	1,32	0,37	0,21	0,11	0,24	1	(1)	–
	Stelle	0,75	0,40	0,14	0,29	0,39	–	–	–
	$\dot{n}_s$	0,32	0,30	0,25	0,43	0,63	–	–	–
	$\dot{n}_{N_2}$	0,18	0,41	0,70	0,57	0,15	–	–	–
	T	0,22	0,39	0,18	0,20	1,16	–	–	5. höher: 1
2	Tag	0,16	0,04	0,04	0,03	0,02	–	–	–
	Stelle	0,03	0,13	0,07	0,02	0,02	–	–	–
	$\dot{n}_s$	0,02	0,10	0,04	0,02	0,09	–	–	–
	$\dot{n}_{N_2}$	0,15	0,14	0,01	0,05	0,00	1	–	–
	T	0,06	0,00	0,06	0,22	0,02	1	–	–

Dabei ist für die 1. Periode (Tag: 1;  $\dot{n}_s$ : 2;  $\dot{n}_{N_2}$ : 1; T: 4):

$$A_{\max, \text{Azulen}} = \bar{A} + \Delta_d + \Delta_{n_s} + \Delta_{n_{N_2}} + \Delta_T = 29,3 + 2,1 + 5,5 + 5,2 + 12,5 = 54,6\%,$$

und für die 2. Periode (Tag: 1;  $\dot{n}_{N_2}$ : 1; T: 5):

$$A_{\max, \text{Azulen}} = 21,8 + 3,1 + 12,2 + 27,0 = 64,1\%.$$

Im untersuchten Gebiet sind diese die günstigsten Bedingungen für die Azulenproduktion.

Die Temperaturabhängigkeit zeigte beim frischen Katalysator ein Maximum, während der gebrauchte Katalysator im untersuchten Gebiet einen sehr steilen Anstieg aufwies. Bei 405° (Niveau 5 der Temperatur) in der ersten Periode stieg die Naphtalinbildung an. Dies bedeutet, dass bei dieser Temperatur die Umlagerungsreaktion (D) soweit in den Vordergrund tritt, dass sie eine Abnahme der Azulenproduktion bewirkt. Beim gebrauchten Katalysator wurden jene Temperaturen nicht erreicht.

Die Geschwindigkeit des Stickstoffstromes hat einen signifikanten Einfluss auf die Azulenausbeute. Kleinere Geschwindigkeiten verlängern die Kontaktzeit der Edukte und geben eine bessere Ausbeute. Zwar steigt auch die Naphtalinbildung, aber nicht so stark, dass es zu einer Abnahme der Azulenausbeute kommt.

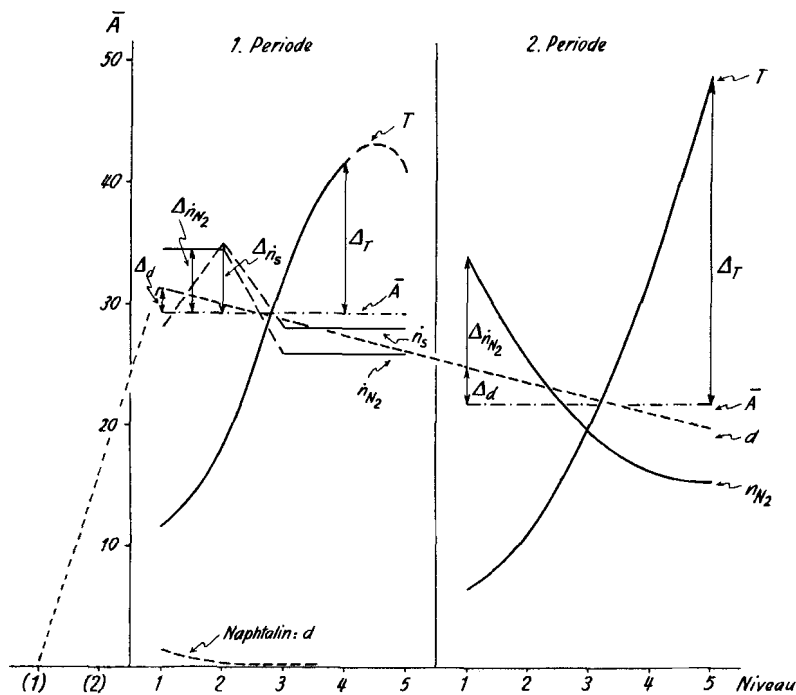


Fig. 2.

Die Tagesabhängigkeit der Ausbeute zeigte eine sehr rasche Aktivierung und anschliessend eine langsame Desaktivierung. Da am Anfang die Naphtalinausbeute relativ gross war, kann geschlossen werden, dass der Katalysator am Anfang eine grosse Aktivität für die Nebenreaktionen vom Typ (D) besitzt. Mit abnehmender Aktivität gewinnt zunächst die Azulenburgung die Oberhand, um dann bei weiterer Desaktivierung abzunehmen.

Ein grober Vergleich mit einem von uns untersuchten Palladiumkohle-Katalysator zeigt für die Testsubstanz das folgende Bild:

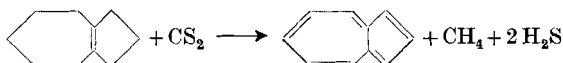
	Palladiumkohle	Mo-Ni-12
Maximale Ausbeute . .	ca. 60	ca. 60
Optimale Temperatur . .	über 450° C	ca. 400° C
Opt. Trägergasgeschw. . .	ca. 4	ca. 1 l min <sup>-1</sup>
Aktivierung während . .	6	2 Tage

Der Vergleich zeigt, dass im allgemeinen die Dehydrierung mit Schwefelkohlenstoff an Molybden-Nickelsulfid-Katalysatoren unter günstigeren Bedingungen verläuft. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass andere Substanzen ein ungünstigeres Bild ergeben würden<sup>1)</sup>.

Der eine von uns (E. K.) dankt der Firma *Hoffmann-La Roche* in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

## SUMMARY.

The catalytic dehydrogenation using carbon disulfide and a molybdenum-nickelsulfide catalyst on alumina carrier has been investigated, using as a testreaction the formation of azulene from  $\Delta^{1,7}$ -bicyclo-[0,3,5]-decene:



Maximum yields in the region of 60% have been obtained. The dependence of the yield on different variables has been discussed using statistical methods.

Organisch-Chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 248. Über Alkylenimin-Derivate.

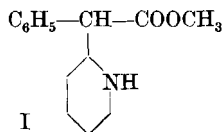
11. Mitteilung<sup>2)</sup>.

### Piperidin-Derivate mit zentralerregender Wirkung I

von E. Sury und K. Hoffmann.

(26. VIII. 54.)

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über Alkylenimin-Derivate haben wir uns insbesondere weiteren Piperidin-Abkömmlingen zugewandt. Diese Untersuchungen stehen auch im Zusammenhang mit früheren Arbeiten aus unserem Laboratorium<sup>3)</sup>, durch welche gezeigt werden konnte, dass gewisse Piperidin-Derivate, wie besonders der  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -piperidyl-(2)-essigsäure-methylester (I), zentralerregende Eigenschaften besitzen<sup>4)</sup>.



<sup>1)</sup> Versuche mit anderen alicyclischen Verbindungen sind im Gange.

<sup>2)</sup> 10. Mitt. s. *M. Spillmann & K. Hoffmann*, *Helv.* **37**, 1699 (1954).

<sup>3)</sup> *L. Panizzon*, *Helv.* **27**, 1748 (1944); **29**, 324 (1946); *K. Scholz & L. Panizzon*, *Helv.* **37**, 1605 (1954).

<sup>4)</sup> Diese Substanz hat in der Zwischenzeit unter der Marke „Ritalin“ therapeutische Verwendung erlangt. Vgl. *R. Meier, F. Gross & J. Tripod*, *Klin. Wschr.* **32**, 445 (1954).