

Das Tetrammin zeigte bei 126° einen Druck von 130 mm, bei 163° einen solchen von 588 mm; nach Entfernung von etwas Ammoniak besaß es bei 145.5° bzw. 156° die Drucke 282 und 425 mm, die nur wenig unterhalb der aus den beiden ersten zu konstruierenden Kurve liegen.

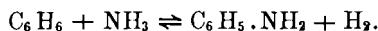
Atmosphärendruck berechnet sich demnach für das Hexammin zu -4° , für das Tetrammin zu 170.5° , die Dissoziationswärmen betragen bei diesen Temperaturen 9.3 bzw. 16.1 Kalorien.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

81. J. P. Wibaut: Zur Bildung von Anilin aus Ammoniak und Benzol bei hohen Temperaturen und bei Anwesenheit von Kontaktsubstanzen.

(Eingegangen am 5. Februar 1917.)

Gelegentlich ihrer schönen Untersuchungen über pyogene Acetylen-Kondensationen machten R. Meyer und A. Tanzen¹⁾ die interessante Beobachtung, daß sich Anilin in geringer Menge bildet, wenn man ein Gemisch von Ammoniakgas und Benzoldampf durch ein auf 550° erhitztes Rohr schickt, nach der Gleichung:



Die Einhaltung der Temperatur von 550° ist wesentlich für die Anilinbildung, denn die genannten Forscher beobachteten, daß die Reaktion bei 600° schon in umgekehrter Richtung stattfindet. Die Ausbeute an Anilin war bei 550° sehr gering²⁾. Schon früher hatten Sabatier³⁾ und Senderens beobachtet, daß Anilindampf, im Gemisch mit Wasserstoff bei 250° über reduziertes Nickel geleitet, in Benzol und Ammoniak zerlegt wird. Die Spaltung von Anilin findet also bei Anwesenheit eines kräftigen Katalysators schon bei erheblich tieferer Temperatur statt. Es schien daher prinzipiell nicht aussichtslos, zu versuchen, die Anilinbildung mittels Katalysatoren nach tieferen Temperaturen zu verschieben; vielleicht ließe sich die Ausbeute an Anilin dann vergrößern, was von praktischem Interesse sein könnte. Wiewohl dieses Ziel nicht erreicht ist, übergebe ich meine Versuche der Öffent-

¹⁾ B. 46, 3183 [1913].

²⁾ In der zitierten Abhandlung befinden sich darüber keine näheren Angaben; nach freundlicher Privatmitteilung von Hrn. Prof. R. Meyer wurde bei seinen Versuchen etwa 1 l Benzol in 8—9 Stunden verarbeitet, wobei auf 1000 Teile Benzol etwa 4—5 Teile Anilin erhalten wurden.

³⁾ A. ch. [8] 4, 319.

lichkeit, da die von mir erhaltenen Resultate sich nicht ganz mit den Beobachtungen von Meyer und Tanzen decken und sich einige neue Tatsachen herausgestellt haben.

Als ich die Bildung von Anilin genau in der von den genannten Autoren beschriebenen Weise nachzuahmen versuchte, bekam ich zu meiner Verwunderung niemals eine Spur dieser Verbindung. Für diese Versuche wurde ein Porzellanrohr benutzt, entweder leer oder mit Porzellanscherben gefüllt. Nur als bei einer Temperatur von etwa 700° gearbeitet wurde, konnten im Reaktionsprodukt Spuren von Anilin gefunden werden. Dieses Resultat ändert sich in auffallender Weise, wenn im Porzellanrohr gewisse Schwermetalle anwesend sind. Es genügt schon, das Rohr mit Eisendreßpänen aufzufüllen, damit bei $550-570^{\circ}$ eine sehr geringe Menge Anilin gebildet wird. Ich habe darauf die Wirksamkeit von Eisen, Nickel und Kupfer bezüglich dieser Reaktion untersucht. In allen Fällen war die Ausbeute an Anilin sehr gering und blieb noch hinter der von Meyer und Tanzen erhaltenen Ausbeute zurück. Weshalb meine Versuche ohne metallische Kontaktsubstanzen ein ganz anderes Resultat ergaben, als die Versuche von Meyer und Tanzen, ist mir unbegreiflich. Was die Wirksamkeit der Metalle bei dieser Reaktion betrifft, sei auf die bekannte Tatsache hingewiesen, daß Schwermetalle, speziell Eisen, die Spaltung von Ammoniak in Wasserstoff und Stickstoff bei Temperaturen oberhalb 600° stark beschleunigen. Schwermetalle üben also einen aktivierenden Einfluß sowohl auf das Ammoniakmolekül, als auch auf das Benzolmolekül aus (was aus den Arbeiten von Sabatier, Ipatiew und anderen hervorgeht). Vielleicht steht die spezifische Wirkung der Metalle bei der Anilinbildung mit diesen Tatsachen in Zusammenhang; eine Erklärung der Beobachtungen bietet diese Bemerkung natürlich nicht.

Experimenteller Teil.

Ammoniakgas wurde durch gelindes Erwärmen einer starken wäßrigen Ammoniaklösung erhalten, passierte eine mit wäßrigem Ammoniak gefüllte Waschflasche, wurde durch zwei Kalktürme getrocknet und ging dann durch auf etwa 75° erwärmtes Benzol¹⁾. Die Mischung von Benzoldampf und Ammoniakgas gelangte in ein Porzellanrohr, welches in einem elektrischen Röhrenofen von Heraens erhitzt wurde²⁾ (Länge des Ofens 60 cm, lichte Weite des Porzellanrohrs 15 mm). Die Temperatur wurde mittels eines geeichten Thermoclementes nach Le Chatelier und eines Galvanometers bestimmt. Das

¹⁾ In einigen Versuchen wurde von Thiophen gereinigtes Benzol benutzt.

²⁾ Der elektrische Ofen wurde mir freundlichst von Prof. Dr. A. Smits zur Verfügung gestellt; ich möchte ihm auch an dieser Stelle für sein gütiges Entgegenkommen danken.

Schutzrohr, das das Thermoelement enthielt, befand sich in einigen Versuchen innerhalb des Reaktionsrohres; später wurde es im Ofenraume unmittelbar an dem Reaktionsrohr befestigt, nachdem sich herausgestellt hatte, daß die Temperatur im Ofenraume nicht wesentlich von derjenigen im Innern des Reaktionsrohres verschieden war. Das Porzellanrohr war in einigen Versuchen leer, in anderen Versuchen mit Porzellanscherben oder porösen Tonscherben aufgefüllt.

Das Reaktionsprodukt wurde in einer mit Eis gekühlten Vorlage kondensiert und bestand in allen Fällen aus einer wenig gelblich gefärbten Flüssigkeit und bräunlichen, ölichen Tropfen, welche in der Flüssigkeit untersanken¹⁾. Bisweilen erstarnte dieses Öl teilweise zu Krystallnadeln. Die obenstehende Flüssigkeit wurde von den Öltropfen abgegossen und sorgfältig destilliert. Die Hauptmenge ging bei 80° über und war unverändertes Benzol. Es verblieb im Kolben ein sehr kleiner, höher siedender Rückstand, in dem sich eventuell gebildetes Anilin befinden sollte; ein Teil dieser braunen, eigentlich riechenden Flüssigkeit wurde mit etwas Wasser versetzt, tüchtig durchgeschüttelt und darauf frische Chlorkalklösung zugegeben. In keinem Falle war etwas von einer Violettfärbung zu bemerken, wiewohl diese in einem auf gleiche Weise ausgeführten Versuche, wobei nur sehr geringe Mengen Anilin anwesend waren, mit aller Schärfe eintrat. Das Destillat, im wesentlichen ammoniakhaltiges Benzol, wurde im Scheide-trichter mit verdünnter Schwefelsäure erschöpft; die sauren Flüssigkeiten wurden gesammelt, alkalisch gemacht, mit Kochsalz gesättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach vorsichtigem Abdampfen des Äthers wurde der kleine bräunliche Rückstand mit wenig Wasser ausgeschüttelt und mittels Chlorkalklösung auf Anilin geprüft: ebenfalls immer mit negativem Erfolge.

Es blieb noch die Möglichkeit, daß sich zwar Anilin primär gebildet hatte, aber in andere Produkte, wie Carbazol oder Diphenylamin, umgewandelt war. Die weitere Untersuchung des Reaktionsproduktes gab keinen Anhalt für diese Annahme. Das bei diesen Versuchen erhaltene bräunliche Öl wurde in wenig siedendem Alkohol aufgenommen; aus dieser Lösung krystallisierten nach dem Erkalten weiße Nadeln, welche nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 114—115° schmolzen. Die Substanz zeigte in Salpetersäure haltender Schwefelsäure keine Farbe. Die Krystalle erwiesen sich bei einer Mikroanalyse als stickstofffrei. Die Bestimmung von C und H ist leider mißlungen²⁾. Die Bildung dieser Substanz war übrigens von nicht näher erforschten Versuchsbedingungen abhängig; wegen der Schwierigkeit, genügende

¹⁾ Die Reaktionsflüssigkeit war meistens etwas feucht. Gelegentlich wurde die Trocknung des Ammoniaks noch durch U-Röhren mit Natronkalk verbessert, was aber das Resultat nicht änderte.

²⁾ Die Mikroanalyse wurde freundlichst von Hrn. Dr. I. J. Rinkes in Bolsward ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

Mengen davon zu beschaffen, wurde von einer weiteren Untersuchung abgesehen. In der alkoholischen Mutterlauge waren noch höher schmelzende Substanzen anwesend, deren Menge aber zu gering war, um eine einheitlich schmelzende Krystallisation daraus zu isolieren.

Die Versuche wurden manigfach wiederholt, wobei sowohl die Ofentemperatur als auch die Geschwindigkeit des Gasstroms variiert wurde. In der Tabelle sind einige typische Versuche angeführt (Nr. 3, 5, 14 und 25). Bei einem Versuch (Nr. 13), der bei 700° durchgeführt wurde, erstarrte das Reaktionsprodukt, nachdem die Hauptmenge des Benzols abdestilliert worden war, zu einer halbfesten Masse.

In diesem Rückstand konnte die Anwesenheit von Anilin mittels der Chlorkalkreaktion eben nachgewiesen werden. Übrigens war ein Gemenge verschiedener fester Substanzen entstanden, welches sich bei der qualitativen Prüfung als stickstofffrei erwies, aber nicht weiter untersucht wurde.

Nummer des Versuches	Art der Rohre und der Kontaktmasse	Temperatur °C	Versuchsdauer Std.	Menge des Reaktionsproduktes ccm	Resultat
3	Porzellanrohr mit porösen Tonscherben	550—560	2½	155	
5	Porzellanrohr, leer	540—550	2½	165	
14	Porzellanrohr mit Porzellanscherben	560—590	6	120	
25	Rohr wie in Versuch 14	560—580	6	365	
13	Rohr wie in 14 und 25	680—700	3	120	Spur Anilin
21	Porzellanrohr mit Eiscnasbest	550—580	4½	225	deutliche Anilinreaktion
22	Eisenrohr mit Eisenasbest	550—560	5	240	0.12 g Acetanilid isoliert
24	Rohr wie 22, Eisen nicht frisch reduziert	730—740	2½	150	0.02 g Acetanilid isoliert
26	Porzellanrohr mit reduziertem Kupfer	500—520	4½	180	starke Anilinreaktion
28	Porzellanrohr mit frisch reduziertem Kupfer	650—670	2½	190	0.04 g Acetanilid isoliert
33	Porzellanrohr mit reduziertem Nickel	570—590	2½	120	0.07 g Acetanilid isoliert
31	Eisenrohr mit einer Mischung von reduziertem Nickel und Eisenasbest	550—560	3	200	0.16 g Acetanilid isoliert

Versuche bei Anwesenheit von Metallen.

Als das Porzellanrohr mit Eisendrehspänen oder mit einer dünnen Schicht von Ferrum reductum oder Nickelfeile aufgefüllt wurde, und der Versuch bei 550—580° in genau der oben beschriebenen Weise durchgeführt wurde, konnte die Anwesenheit von Anilin im Reaktionsprodukt mittels der Chlorkalkreaktion sehr deutlich nachgewiesen werden. Es wurde jetzt eine Anzahl von Versuchen angestellt mit Eisen, Nickel und Kupfer. Die Eisenkontaktmasse wurde erhalten durch auf Asbest niedergeschlagenes Ferrihydroxyd (im Wasserstoffstrom bei 350° zu reduzieren). Nickel wurde ohne Träger verwendet und wurde erhalten durch Reduktion von Nickeloxyd (aus Nickelcarbonat) bei etwa 400°; ebenso wurde das Kupfer aus Kupferoxyd hergestellt. Die reduzierten Metalle wurden mit Wasserstoff in Berührung gelassen, bis der Versuch anfing. Um einigermaßen einen Anhalt über die gebildete Menge Anilin zu bekommen, wurde wie folgt verfahren:

Nachdem die Hauptmenge des Benzols aus dem Reaktionsprodukt abgetrieben war, wurde der kleine Rückstand mit Schwefelsäure ausgeschüttelt und das Anilin aus der schwefelsauren Lösung wieder in Benzol übergeführt. Die getrocknete benzolische Lösung wurde in der Siedehitze mit essigsaurer Anhydrid in Überschuß versetzt und einige Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Benzollösung mit Wasser gewaschen, darauf in einem gewogenen Becherglase auf dem Dampfbade zur Trockne eingedampft und das entstandene Acetanilid gewogen. Wie sich später herausstellte, sind die Verluste bei dieser Methode sehr groß; die wirkliche Ausbeute dürfte etwa das Doppelte der gefundenen Menge Acetanilid betragen haben. Immerhin lassen sich die verschiedenen Versuche bezüglich der Ausbeute vergleichen.

In der Tabelle findet man die Resultate einiger Versuche vereint. Die Ausbeute an Anilin bleibt in allen Fällen äußerst gering. Am besten scheint noch Nickel kombiniert mit Eisen zu wirken (Versuch 31). Es nützt auch nichts, bei höheren Temperaturen zu arbeiten (Versuch 24 und 28). Bei Anwesenheit von Kupferoxyd werden schon bei 300—320° winzige Mengen Anilin gebildet. Da Kupferoxyd bei dieser Temperatur durch Ammoniak schon reduziert wird, bleibt es unentschieden, ob die Wirkung dem Oxyd oder dem Kupfer zuzuschreiben ist.

Das bei diesen Versuchen erhaltene Acetanilid schmolz bei 111—113° und nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 113—114°; Schmp. von reinem Acetanilid mit demselben Thermometer bestimmt: 113 $\frac{1}{2}$ —114 $\frac{1}{2}$ °; Schmp. einer Mischung beider Präparate: 113—114°.

Bei den Versuchen mit Metallen als Kontaktsubstanz ist das Reaktionsprodukt auch äußerlich verschieden von dem in Gegenwart von Porzellan erhaltenen Produkte. Es stellt eine farblose Flüssigkeit

dar; die oben beschriebene Verbindung vom Schmp. 114—115° oder die Bildung von öligen Nebenprodukten wurde nie beobachtet. Außer Anilin und Benzol enthielt das Reaktionsprodukt eine sehr geringe Menge von nicht basischen, bis 230° siedenden Stoffen.

Versuch mit Toluol.

Aus Toluol und Ammoniak werden bei 570—580° in Gegenwart von Nickel ebenfalls sehr geringe Mengen Toluidin neu gebildet.

Amsterdam, Januar 1917.

82. A. Heiduschka und A. Panzer: Zur Kenntnis des Bixin.

(Eingegangen am 14. Februar 1917.)

Kerndt¹⁾ gab zuerst für das Bixin die Zusammensetzung von 75.5 % C und 11.5 % H an, was einer Formel von $C_{14}H_{32}O_3$ entspricht. Etti²⁾ erhielt folgende Analysenresultate: 74.64 % C und 7.66 % H und stellt daraufhin die Formel: $C_{28}H_{34}O_5$ auf. An dieser Formel hielten auch die späteren Forscher fest, die alle bezüglich der Darstellung nur bessere Methoden der Gewinnung zu bringen suchten. So bediente sich Zwick³⁾ zum Extrahieren des Chloroforms, womit er in diesem Punkte die Richtlinie für die späteren Darstellungsmethoden gab.

Van Hasselt⁴⁾ benutzte auch Chloroform zum Extrahieren; aber vorher wusch dieser die ganze Orleanmasse mit Aceton aus und erhielt dadurch etwas abweichende Resultate in der prozentuellen Zusammensetzung; er bekam nämlich Resultate, die für eine Formel $C_{29}H_{34}O_5$ sprachen. Der eine von uns und Riffart⁵⁾ dagegen, die wir uns fast zur gleichen Zeit mit diesem Stoff beschäftigten und im wesentlichen auch eine gleiche Darstellungsweise wie van Hasselt benutzten, jedoch ohne vor der Extraktion ein Auswaschen der ganzen Orleanmasse mit Aceton vorzunehmen, erhielten wieder die alten Resultate, die mehr mit der Formel $C_{28}H_{34}O_5$ übereinstimmten. Nun haben sich in jüngster Zeit Herzig und Faltis⁶⁾ sehr eingehend mit der Frage beschäftigt, welche prozentuelle Zusammensetzung und hiermit

¹⁾ J. 1849, 457.

²⁾ B. 7, 446 [1874]; 11, 864 [1878].

³⁾ Ar. 238, 58.

⁴⁾ Chem. Weekblad 6, 480; Dissert. Delft, 30. Mai 1910; R. 30, 1—47; 33, 192—197.

⁵⁾ Ar. 249, 43; Riffart, Dissert., München 1911.

⁶⁾ M. 35, 998—1020.