

**296. N. D. Zelinsky und G. S. Pawlow: Über die Kinetik der irreversiblen Katalyse des Cyclohexens und der Cyclohexadiene.**

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

(Eingegangen am 28. Juli 1933.)

In früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, daß Cyclohexen und Cyclohexadien unter der Einwirkung von Pd- oder Pt-Mohr bei einer Temperatur, die etwas über dem Siedepunkt beider Kohlenwasserstoffe liegt, irreversibel in Benzol und Cyclohexan übergehen:  $3 \text{C}_6\text{H}_{10} = \text{C}_6\text{H}_6 + 2 \text{C}_6\text{H}_{12}$ ;  $3 \text{C}_6\text{H}_8 = 2 \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ .

Einmaliges Überleiten der Dämpfe dieser Kohlenwasserstoffe über die erwähnten Katalysatoren genügt, um die vollständige Umwandlung der energie-reicheren Systeme des Cyclohexens und des Cyclohexadiens in Benzol und Cyclohexan zu bewirken. Nachfolgende Versuche haben gezeigt, daß dieser Prozeß auch bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Zur Erforschung der Kinetik dieser Umwandlungen war es interessant, die Zeitdauer derselben zu verfolgen.

Es wurde zu diesem Zweck ein zylindrisches Glasgefäß verwendet, dessen Hals mittels eines Korkstopfens verschlossen wurde. Über den Korkstopfen wurde ein Gummischlauch gezogen, dessen offenes Ende verschlossen wurde. Der auf diese Weise kombinierte Verschluß schützte in genügendem Maße den Inhalt gegen Luft-Feuchtigkeit und gestattete es, bei den Probenahmen das Gefäß rasch zu öffnen.

Das in einem Thermostaten ( $35^{\circ}$ ) befindliche und ständig rotierende Gefäß wurde mit 1.5 g Palladiummohr, der durch Reduktion von Palladiumchlorür mit Ameisensäure in schwach alkalischer Lösung bereitet war, und 100 ccm frisch destilliertem Cyclohexen (Sdp.  $83.5^{\circ}$ , korrig.) beschickt.

Ohne das Gefäß aus dem Thermostaten zu entfernen, wurden ständig Proben entnommen: 1 ccm des Inhaltes wurde jeweils in ein Erlenmeyer-Kölbchen, das 15 ccm Chloroform enthielt, gegossen und unter Abkühlung mit einer Lösung von Brom in Chloroform titriert (1 ccm dieser Lösung enthielt 0.135 g Br.).

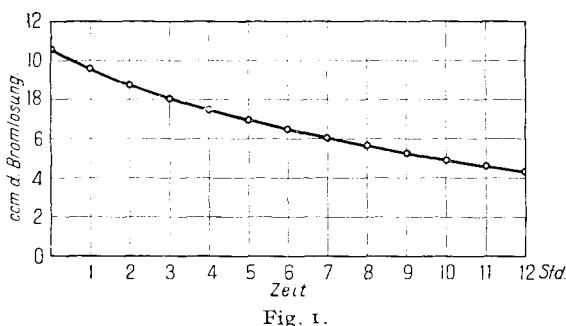


Fig. 1.

Vor der Behandlung mit Palladium wurden 10.7 ccm Brom verbraucht; nach Hinzufügen von Palladium wurden nach 1 Stde. 9.6 ccm Bromlösung, nach 2 Stdn. 8.85, nach 3 Stdn. 8.20 ccm . . . . . , nach 12 Stdn. 4.25 ccm verbraucht. Bei der Berechnung<sup>2)</sup> der Reaktions-Ordnung aus diesen Daten (vergl. nebenstehende Kurve) ergibt

sich als charakteristisch, daß die Gleichung der  $1^{1/2}$ -fachen Ordnung gut für alle Stadien der Reaktion paßt.

<sup>1)</sup> B. 57, 1066, 2055, 2058 [1924], 58, 185, 564 [1925].

<sup>2)</sup> Balandin, Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 310 [1929].

Die Umwandlung des Cyclohexadiens-(1,3)<sup>3).</sup>

Das Cyclohexadien-(1,3) wurde durch Brom-Anlagerung an Cyclohexen in essigsaurer Lösung und nachfolgende Bromwasserstoff-Abspaltung mittels Chinolins dargestellt. Nach mehrmaligem Fraktionieren besaß der Kohlenwasserstoff den Sdp. 79.8–80°. Der weiter oben beschriebene Versuch wurde nun mit Cyclohexadien wiederholt. Es konnte dabei absolut kein quantitatives Ergebnis erzielt werden, weil, wie sich herausstellte, die Umwandlung des Cyclohexadiens schon bei Zimmer-Temperatur unter Wärme-Tönung mit einer derartigen Geschwindigkeit verläuft, daß bereits nach wenigen Minuten kein Cyclohexadien mehr nachgewiesen werden kann. Sobald das Cyclohexadien im Thermostaten mit dem Palladium in Berührung gebracht war, wurde sofort soviel Wärme frei, daß der Kohlenwasserstoff zu sieden begann. Durch Titration wurde ermittelt, daß nach erfolgter Reaktion nur die Hälfte der ursprünglichen Brom-Menge verbraucht wurde.

Das Katalysat besaß zwar noch ungesättigten Charakter, aber es enthielt keine Spur Cyclohexadien. Man muß hieraus folgern, daß die Umwandlung des Cyclohexadiens in Benzol + Cyclohexan in zwei Stufen vor sich geht: 1)  $2 \text{C}_6\text{H}_8 = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_{10}$ ; 2)  $3 \text{C}_6\text{H}_{10} = \text{C}_6\text{H}_6 + 2 \text{C}_6\text{H}_{12}$ , wobei die erste Stufe, die Bildung von Benzol + Cyclohexen, mit größerer Geschwindigkeit verläuft als die zweite, und die Bromzahl des Katalysats allmählich sinkt und = 0 ist, wenn das Katalysat ausschließlich aus Benzol und Cyclohexan besteht.

Das Cyclohexadien gibt mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol eine charakteristische, tiefe, blauviolette Färbung (Baeyer). Bei unserem Versuch war nach stürmisch erfolgter Reaktion kein Cyclohexadien mehr nachweisbar; sobald man aber zu dem Produkt einen Tropfen Cyclohexadien hinzufügte, fiel die erwähnte Farbenreaktion positiv aus.

In einem Vorversuch wurde annähernd die Wärme-Tönung der Umwandlung des Cyclohexadiens in Benzol und Cyclohexen zu 7.8 Cal bestimmt. Diese Wärme-Tönung läßt sich aus der Verbrennungswärme des Cyclohexadiens und des entsprechenden Gemisches von Benzol + Cyclohexen berechnen. Wenn man die Verbrennungswärme des Benzols = 782.1<sup>4)</sup>, die des Cyclohexens = 897.3<sup>5)</sup> und die des Cyclohexadiens = 847.4 (nach Stohmann) setzt, so ist die Verbrennungswärme des Cyclohexens und Benzols, die aus 1 g-Mol. Cyclohexadien entsteht:  $(897.3 + 782.1)/2 = 839.7$  Cal. Da nun die Verbrennungswärme des Cyclohexadiens = 847.4 ist, so ist die Wärme-Tönung  $\Delta$  der Umwandlung des Cyclohexadiens in Benzol + Cyclohexen  $(847.4 - 839.7) = 7.7$  Cal.

## Cyclohexadien-(1,4).

Schon der erste Versuch zeigte, daß die Berührung dieses Kohlenwasserstoffes (Sdp. 85–87°) mit Palladium- oder Platin-Mohr ebenfalls zu einer stürmischen Reaktion führte, die ohne Abkühlung mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgte, so daß der Inhalt aus dem Reaktions-Kolben herausgeschleudert wurde. Der Versuch wurde deshalb unter folgenden Bedingungen wiederholt: 16 g Cyclohexadien wurden in ein Einschmelzrohr eingefüllt und mit Kohlensäure-Schnee gekühlt. Auf die Oberfläche des ertarrten Kohlenwasserstoffs wurde vorsichtig ein Röhrchen mit 1.6 g Pd gelegt,

<sup>3)</sup> Zelinsky u. Gorsky, B. 41, 2479 [1908]; Zelinsky u. Titowa, B. 64, 1399 [1931].

<sup>4)</sup> Das Mittel aus den Bestimmungen von Roth [1914] und Richards, Davis u. Barker [1915]. <sup>5)</sup> Landolt-Börnstein, I. Erg.-Band, 868 [1927].

dann das Ganze zugeschmolzen und durch Schütteln die Berührung des Cyclohexadiens mit dem Pd-Mohr bewirkt. Sobald der Kohlenwasserstoff geschmolzen war, trat schon unterhalb der Zimmer-Temperatur stürmische Reaktion unter großer Wärme-Tönung ein. Der Kohlenwasserstoff siedete auf, und das Rohr erhitzte sich so stark, daß man es nicht mehr mit freier Hand halten konnte. Nach 5 Tagen wurde das Rohr aufgeschmolzen, wobei sich zeigte, daß kein Druck vorhanden war, was beweisend dafür ist, daß kein Wasserstoff entwickelt wurde. Die Farbenreaktion auf Cyclohexadien fiel negativ aus. Da das Produkt mit Permanganat reagierte, wurde es sorgfältig mit 5 ccm Schwefelsäure ( $d = 1.84$ ) gewaschen. Der von der Schwefelsäure nicht absorbierte Kohlenwasserstoff (4.1 ccm) wurde mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und über Natrium destilliert:  $\text{Sdp.}_{750} 78-79^\circ$ . Das isolierte Produkt zeigte gesättigten Charakter und besaß den Brechungsindex  $n^{19} = 1.4679$ , d. h. es handelte sich um ein Gemisch von Benzol und Cyclohexan. Der Brechungsindex entspricht 64% Benzol; im Gemisch aber von 2 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_6 + 1 \text{ Mol. C}_6\text{H}_{12}$ , müssen 65% Benzol enthalten sein.

Das Cyclohexadien-(1.4) erleidet in Berührung mit Pd eine exotherme Umwandlung (irreversible Katalyse), und zwar ebenfalls wie beim Cyclohexadien-(1.3) in 2 Stufen. Sehr energisch verläuft in beiden Fällen nur die erste Stufe:  $2 \text{C}_6\text{H}_8 = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_{10}$ , während die restliche Umwandlung  $3 \text{C}_6\text{H}_{10} = \text{C}_6\text{H}_6 + 2 \text{C}_6\text{H}_{12}$  langsam vor sich geht.

**297. N. D. Zelinsky, S. E. Michlina und M. S. Eventowa:  
Über neue Kohlenwasserstoffe der Cyclopentan-Reihe und ihre  
Passivität gegenüber der Dehydrogenisations-Katalyse.**

〔Aus d. Organ.-chem. Institut d. I. Universität, Moskau.  
(Eingegangen am 28. Juli 1933.)〕

Bisher haben wir in keinem einzigen Falle beobachten können, daß Pentamethylen-Kohlenwasserstoffe im Kontakt mit Platin oder Palladium eine Dehydrogenisations-Katalyse erleiden. Die Passivität dieser Kohlenwasserstoffe gegenüber der Dehydrierung gab dem einen von uns erst die Möglichkeit, die Natur der Kohlenwasserstoffe in den leichteren und schwereren Fraktionen des Naphtha-Benzins verschiedener Herkunft näher zu erforschen. So hat es sich allmählich herausgestellt, daß die kaukasische Naphtha reich an cyclischen Kohlenwasserstoffen ist, die nicht der hexahydro-aromatischen Reihe angehören, jedenfalls in den bis  $200^\circ$  siedenden Fraktionen. Da diese Kohlenwasserstoffe höchstwahrscheinlich Derivate des Cyclopentans sind, so war es interessant, möglichst viel Material auf dem Gebiet der Pentamethylen-Kohlenwasserstoff-Synthese zu sammeln, um die noch fehlenden Vertreter dieser Körperlasse kennen zu lernen. Somit wäre das Studium der Eigenschaften aller synthetisch dargestellten Pentamethylen-Kohlenwasserstoffe ein Hilfsmittel zur Erforschung der chemischen Natur der nicht hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe. Man darf aber nicht außer Acht lassen, daß jeder erstmalig dargestellte Pentamethylen-Kohlenwasserstoff auf sein Verhalten bei der Dehydrogenisations-Katalyse geprüft werden muß. Es ist theoretisch nicht ausgeschlossen, daß bei der Dehydrogenisations-Katalyse eine Isomerisation der Derivate der Cyclopentan-Kohlenwasserstoffe zu Cyclohexanen statt-