

Katalytische Mikro-Hydrierung organischer Verbindungen.

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN und Dr. ERNST FRIEDRICH MÖLLER.
Kaiser Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.

(Eingeg. 29. Januar 1934.)

Die Entwicklung der biologischen Chemie verlangt nach einem Verfahren, das die Bestimmung von Doppelbindungen durch katalytische Hydrierung kleiner Substanzmengen gestattet. Für diesen Zweck haben wir im Laufe der letzten Jahre eine Differentialmethode auf manometrischer Grundlage ausgebildet, die sich namentlich bei Untersuchungen auf dem Gebiet der natürlichen Polymenfarbstoffe sehr bewährt hat. Die erforderlichen Substanzmengen (1—5 mg) sind sehr klein und die erzielbare Genauigkeit ($\pm 0,5\%$) so groß, daß sich über den Mehr- oder Mindergehalt einer Doppelbindung, worauf es bei den Carotinfarbstoffen ankommt, auch bei Anwesenheit vieler Doppelbindungen (11, 12, 13) mit Sicherheit entscheiden läßt. Ergebnisse, zu denen unser Verfahren geführt hat, sind schon öfters mitgeteilt und für Zwecke der Konstitutionsermittlung verwendet worden¹⁾.

Für katalytische Mikrohydrierungen haben J. F. Hyde und H. W. Sherr²⁾ eine etwas umständliche Anordnung nach dem von O. Warburg³⁾ angegebenen manometrischen Prinzip empfohlen. H. Kautsky und W. Baumeister⁴⁾ haben die Hydrierungsgeschwindigkeit wäßriger Methylenblaulösungen mit Platinadsorbaten in einer gewöhnlichen Warburg-Apparatur gemessen. J. C. Smith⁵⁾ hat eine volumetrische Mikromethode beschrieben, die zur Hydrierung von Carotinoiden diene. Die Genauigkeit der manometrischen Methoden wird auf $\pm 2\%$ angegeben, während man mit der volumetrischen $\pm 0,5\%$ erreichen soll. Die

von J. C. Smith für β -Carotin erzielten Ergebnisse waren jedoch 10% zu tief⁶⁾.

Wie bei Makrohydrierungen sind zuverlässige Resultate in erster Linie von der Reinheit der Substanz, dann von der richtigen Wahl des Katalysators und Lösungsmittels abhängig, die sich nach der Natur der zu hydrierenden Substanz zu richten hat. Auch hierüber wollen wir Erfahrungen mitteilen.

I. Beschreibung der Apparatur. Diese ist in Abb. 1 (Vorder- und Rückansicht) abgebildet. Sie unterscheidet sich von den üblichen Differentialmanometern nach O. Warburg 1. durch

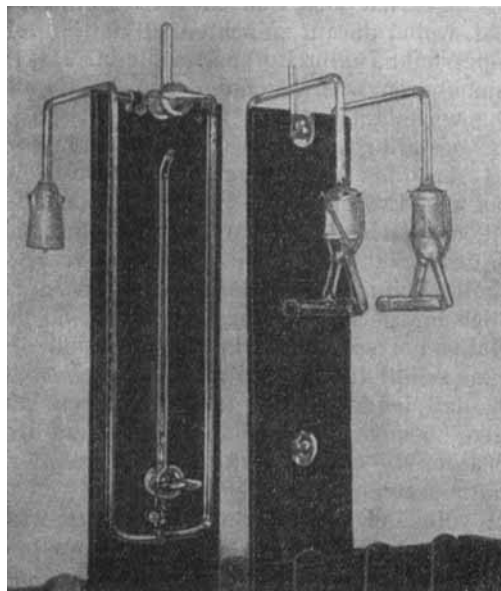


Abb. 1.

den oberen Verbindungshahn zwischen beiden Capillaren; 2. durch das absperzbare Einfüllrohr für die Manometerflüssigkeit; 3. durch die Form der Gefäße. Einzelheiten ergeben sich aus einem späteren Abschnitt⁷⁾.

II. Eichung der Apparatur. Man schneidet die Verbindungscapillaren kurz oberhalb der Schließhauben durch und nimmt zwei Teil-Eichungen vor: 1. Verbindungscapillare und Meßcapillare bis zum Teilstrich 15,0 cm in der üblichen Weise mit Quecksilber, 2. Gefäß mit Schließhaube und anschließender Teil der Verbindungscapillare mit Wasser. Zu diesem Zweck wird die Schließhaube abgenommen, das Gefäß ganz mit Wasser gefüllt und die Haube sehr schnell, aber doch mit Vorsicht, wieder aufgesetzt. Um Luftreste zu verdrängen, erwärmt man das Gefäß unter Klopfen in einem siedenden Wasserbad und läßt, wenn alles mit Wasser gefüllt ist, durch ein gebogenes Capillarrohr während des Erkaltes Wasser nachsaugen. Unter Umständen ist diese Operation zu wiederholen. Man entfernt schließlich noch etwas Wasser aus der Capillare, mißt den Stand des Meniskus und wägt das Ganze. Nach dem Zusammenschmelzen eicht man die verbleibende Capillare usw. einschließlich der Schmelzstelle, mißt bis zur Marke und berechnet die Differenz aus dem Capillarenquerschnitt. Für zwei von

⁶⁾ L. Zechmeister, L. v. Cholnoky u. V. Vrabely, Über die katalytische Hydrierung von Carotin, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 566 [1928]. Dieselben: Zur Bestimmung der Doppelbindungen im Carotinmolekül, ebenda 66, 123 [1933].

⁷⁾ Die Apparatur wurde von W. Vetter, Heidelberg, Hauptstraße 5, hergestellt.

¹⁾ R. Kuhn u. E. Lederer: Isocarotin, Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 637 [1932]. R. Kuhn u. H. Brockmann: Flavoxanthin, Ztschr. physiol. Chem. 213, 192 [1932]. R. Kuhn u. H. Brockmann: γ -Carotin, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 407 [1933]. R. Kuhn u. E. Lederer: Astacin, ebenda 66, 488 [1933]. R. Kuhn, E. Lederer u. A. Deutsch: Astacin, Ztschr. physiol. Chem. 220, 229 [1933]. R. Kuhn, P. György u. Th. Wagner-Jauregg: Ovocellavin, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 576 [1933]. R. Kuhn u. H. Brockmann: Rhodoxanthin und Dihydrorhodoxanthin, ebenda 66, 828 [1933]. R. Kuhn u. A. Deutsch: Azafrin, Azafrinon, ebenda 66, 883 [1933]. R. Kuhn u. H. Brockmann: Semi- β -Carotinon, Carotinon, Dihydrocarotinon, ebenda 66, 1319 [1933]. R. Kuhn u. K. Livada: Dicarbonsäure aus Citral, Ztschr. physiol. Chem. 220, 235 [1933]. R. Kuhn u. A. Winterstein: Trimethyltetraendicarbonsäure, Tricyclocrocetin, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 1733 [1933]. R. Kuhn u. Chr. Grundmann: Kryptoxanthin, ebenda 66, 1746 [1933]. R. Kuhn u. Chr. Grundmann: Rubixanthin (im Druck). R. Kuhn u. A. Winterstein: Picrocrocetin und Safranin (im Druck).

²⁾ J. F. Hyde u. H. W. Sherr, An apparatus for micro-catalytic hydrogenation, Journ. Amer. chem. Soc. 52, II, 3359 [1930].

³⁾ O. Warburg, Über den Stoffwechsel der Tumoren, Berlin 1926. Ferner H. W. Knipping u. P. Rona, III. Teil d. Praktikums d. physiol. Chem., Julius Springer, Berlin 1928, S. 199.

⁴⁾ H. Kautsky u. W. Baumeister, Energieumwandlungen an Grenzflächen, III.: Der Einfluß der polaren Adsorption auf die Hydrierungsgeschwindigkeit von Farbstoffen, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2446 [1931].

⁵⁾ J. C. Smith, Carotene IV: The Hydrogenation of carotenes obtained from different sources of dihydrocarotene and of lycopin, Journ. biol. Chemistry 96, 35 [1932].

uns verwendete Apparaturen betrug die so ermittelten Gefäßvolumina V (R = rechts, L = links) bis zum Teilstrich 15,0 cm der Meßcapillare:

$$\begin{aligned} V_L &= 31,61_8 \text{ cm}^3 & V_L' &= 36,42_7 \text{ cm}^3 \\ V_R &= 30,70_6 \text{ cm}^3 & V_R' &= 37,06_7 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

und die entsprechenden Capillarenquerschnitte A

$$A = 1,016 \text{ mm}^2 \quad A' = 0,955 \text{ mm}^2$$

Die Volumina sind mindestens auf $\pm 0,1\%$ genau. Die Genauigkeit der Querschnitte ist etwas geringer.

III. Ausführung der Messungen. Substanz und Vergleichssubstanz werden auf der Mikrowaage abgewogen und in die Anhänge der Gefäße gefüllt. Die Einwaage der Substanz hat sich nach dem Wasserstoffverbrauch der Vergleichssubstanz zu richten, damit kein zu großer Druckunterschied bei der Hydrierung auftritt. Der Katalysator wird in die Wannen eingewogen. Beide Gefäße sollen möglichst mit derselben Menge ($\pm 10\%$) beschickt werden. Darauf wird das Lösungsmittel mit einer Pipette in die Wannen gegeben. Die Schiffe werden am unteren Rande, mit zähem Lanolin^{a)} gefettet, in die Schiffhauben eingesetzt. Das Füllrohr wird mit absol. Alkohol beschickt, wobei darauf zu achten ist, daß in der Bohrung des Absperrhahns keine Luft zurückbleibt. Das freie Rohrstück am oberen Dreiwegehahn, der die Capillaren miteinander verbindet, wird an ein System angeschlossen, welches gestattet, abwechselnd zu evakuieren (etwa 20 mm) und den gereinigten Wasserstoff einzulassen. Während des Evakuierens^{b)} wird von Hand kräftig geschüttelt, um auch alle gelöste Luft zu entfernen. Das Evakuieren und Zulassen des Wasserstoffs wird etwa dreimal wiederholt. Beim letzten Einfüllen des Wasserstoffs soll schließlich ein geringer Überdruck (etwa 50 mm Hg) in den Gefäßen herrschen. Es empfiehlt sich, dabei wiederum kräftig zu schütteln. Zuletzt wird der Dreiwegehahn so gestellt, daß beide Gefäße kommunizieren. Bei leichtflüchtigen Lösungsmitteln (bei Eisessig und Dekalin unnötig) werden die Gefäße während des Evakuierens durch eine Kältemischung gekühlt.

Die vollständig beschickte Apparatur wird nun in den Thermostaten (25°) eingesetzt und etwa 1 Stunde geschüttelt (bei Trägerkatalysatoren ist die erforderliche Zeit kürzer, bei Platin- und Palladiumoxyd kann sie mehrere Stunden betragen). Durch schnelles Drehen des Dreiwegehahns wird der Überdruck abgelassen und durch vorsichtiges Öffnen des unteren Absperrhahnes der Alkohol in die Capillaren eingelassen. Bei offenem Absperrhahn und kommunizierenden Capillaren darf nun keine Druckänderung gegen die Atmosphäre auftreten. Hat man sich davon überzeugt, so schließt man den Absperrhahn und dichtet ihn durch Übersichten mit Hg (2—3 cm). Den Dreiwegehahn stellt man schräg, so daß jede Verbindung unterbrochen ist. Jetzt kann die Apparatur als Differentialmanometer wirken, und es wird die entscheidende Prüfung auf Konstanz des Drucks vorgenommen.

Man nimmt die Apparatur aus dem Thermostaten und kippt öfters, so daß alle Substanz aus dem Anhang herausgelöst wird und zum Katalysator in die Wanne kommt. Die Reste der Lösung werden zu einem späteren Zeitpunkt durch erneutes Kippen in die Wanne gespült. Die erste Ablesung wird vorgenommen, wenn die Vergleichssubstanz fast durchhydriert ist. Bei Sorbinsäure war das in den Versuchen der Tabellen 1—5 nach wenigen

^{a)} Da dieses Gefäß später am Schliff beschädigt wurde, mußte es durch ein neues ersetzt werden, dessen Volumen $V_R = 33,169 \text{ cm}^3$ ist.

^{a2)} Noch besser eignet sich Apiezonfett (Sorte N, sehr zäh).

^{b)} Dabei wird der in den Meßcapillaren verbliebene Alkohol herausgesaugt.

Minuten der Fall. Man liest dann die Druckunterschiede in entsprechenden Zeitabschnitten ab, bis wieder Konstanz des Drucks erreicht ist.

Nach längerem Gebrauch sind die Meßcapillaren und Hahn-schliffe mit Chloroform gründlich zu reinigen.

IV. Berechnung der Doppelbindungszahl. Zu Beginn des Versuchs sind die Drucke in den beiden Gefäßen gleich, der Niveau-Unterschied $h = 0$, die Gasvolumina V_x und V_t jedoch verschieden. Wir wollen nun den Fall setzen, daß das von der x -Substanz aufgenommene Wasserstoffvolumen das größere sei, und zur Vereinfachung der Ableitung annehmen, daß ihre Hydriergeschwindigkeit eine kleinere Größenordnung habe. (Letzteres ist auch praktisch der durchschnittliche Fall.) Hat nun die Testsubstanz das Wasserstoffvolumen a_t aufgenommen, wobei sie aushydriert sein soll, und seien die Drucke wieder gleich, also der Niveau-Unterschied $h = 0$, dann habe die x -Substanz das Wasserstoffvolumen a_x' aufgenommen. Dann gilt die Beziehung:

$$\frac{a_x'}{V_x} = \frac{a_t}{V_t} \quad (1)$$

Hydriert nun die x -Substanz zu Ende, so wird der Niveau-Unterschied h in bezug auf V_x positiv. Nennen wir das diesem Niveau-Unterschied entsprechende Wasserstoffvolumen a_h , so ist die Summe von a_x' und a_h gleich dem von der x -Substanz am Ende ihrer Hydrierung aufgenommenen Wasserstoffvolumen a_x , also auch:

$$a_x' = a_x - a_h \quad (2)$$

(2) in (1) eingesetzt, ergibt:

$$\frac{a_x - a_h}{V_x} = \frac{a_t}{V_t}$$

oder

$$a_x = \frac{V_x}{V_t} a_t + a_h \quad (3)$$

Nun wird noch a_t und a_x als Funktion der Doppelbindung ausgedrückt:

Das aufgenommene Volumen a steht zum Molvolum W des Wasserstoffs im gleichen Verhältnis wie die Einwaage E zum Molekulargewicht M der zu hydrierenden Substanz: $a : W = E : M$; bei einer Doppelbindung pro Mol. Hat die Substanz δ Doppelbindungen pro Mol, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{a}{W} &= \frac{E \cdot \delta}{M} \quad \text{also: } a = \frac{W \cdot E \cdot \delta}{M} \quad \text{und} \\ a_t &= \frac{W \cdot E_t \cdot \delta_t}{M_t} \quad \text{und } a_x = \frac{W \cdot E_x \cdot \delta_x}{M_x} \end{aligned}$$

In (3) eingesetzt:

$$\frac{W \cdot E_x \cdot \delta_x}{M_x} = \frac{V_x}{V_t} \cdot \frac{W \cdot E_t \cdot \delta_t}{M_t} + a_h$$

und nach δ_x aufgelöst:

$$\delta_x = \frac{M_x}{E_x} \left[\frac{V_x}{V_t} \cdot \frac{E_t \cdot \delta_t}{M_t} + \frac{a_h}{W} \right]$$

Es gilt nun nur noch a_h aus dem Niveau-Unterschied h selbst und den Apparaturausmaßen zu berechnen. Wenn wir bedenken, daß $\frac{a_h}{W}$ nur ein Korrektionsglied ist — es soll nur 20% max. des ersten Gliedes in der Klammer betragen —, daß ferner der Gesamtdruck am Ende nur wenig kleiner ist als am Anfang — der Unterschied soll nicht größer als 5% sein —, dann können wir für a_h den von Warburg¹⁰⁾ für sein Differentialmanometer angegebenen Ausdruck für das aufgenommene Volumen einsetzen. V_x ist dann das „Versuchsgefäß“, V_t das „Kompensationsgefäß“. Unter den angegebenen Bedingungen

¹⁰⁾ Siehe W. Knipping u. P. Rona, l. c. Der Ausdruck von Warburg lautet:

$$x = h \left[\left(1 + \frac{\frac{A}{2} \cdot \frac{273}{T}}{V_G' \cdot \frac{273}{T} + V_F' \cdot \alpha} \right) \cdot \left(\frac{V_G \cdot \frac{273}{T} + V_F \cdot \alpha}{P_o} + \frac{A}{2} \cdot \frac{273}{T} \right) \right]$$

Erklärungen der Abkürzungen. M_x = Molekulargewicht, E_x = Einwaage der Substanz x, deren Doppelbindungszahl zu bestimmen ist. E_t = Einwaage der Testsubstanz (wenn nichts anderes angegeben, ist die Testsubstanz immer Sorbinsäure [Zweimal bei 15 mm sublimiert, einmal aus wässrigem Äthanol umkristallisiert]). K = Katalysator. EK_t = Katalysator-Einwaage bei der Testsubstanz. EK_x = Katalysator-Einwaage bei der x-Substanz. F = Lösungsmittel. V_F = Volum des Lösungsmittels, Volumverhältnis des Lösungsmittelgemisches. I = mittlere, II Endstufe der Hydrierung. h = Niveaudifferenz. δ = Doppelbindungszahl. Eg = Eisessig. Ht = Hexahydrothiokol. DK = Dekalin. Aa = Amylacetat. Ah = Äthylalkohol.

Tabelle 1. Kohlenwasserstoffe.

Nr.	Substanz	Formel	E_x mg	E_t mg	K	EK_x mg	EK_t mg	F	V_F 2,00 cm ³	Zeit h	h cm	δ_x gef.	δ theor.	Konst. h	Berechn. nach Formel
1	α -Carotin ¹⁾	$C_{40}H_{56}$	1,950	1,889	SiO ₂ Pt 17	10,5	10,0	DK—Eg	1:1	6	+3,55	10,94	11	1	II
2	α -Carotin ¹⁾	$C_{40}H_{56}$	1,395	2,139	SiO ₂ Pt 17	20,0	19,6	DK—Eg	1:1	90'	—7,10	10,94	11	90'	II
3	β -Carotin ²⁾	$C_{40}H_{56}$	2,072	2,330	SiO ₂ Pt 17	20,3	20,0	DK—Eg	0,2:1,8	4	—0,2	10,92	11	2	II
4	β -Carotin ²⁾	$C_{40}H_{56}$	2,170	2,154	SiO ₂ Pt 17	10,0	10,0	DK—Eg	1:1	4½	+3,35	10,95	11	1	II
5	β -Carotin ²⁾	$C_{40}H_{56}$	2,342	2,338	PtO ₂	10,1	10,0	DK—Eg	1:1	4½	+2,65	10,94	11	1	Ia
6	γ -Carotin	$C_{40}H_{56}$	2,661	3,178	PtO ₂	4,8	4,8	DK—Eg	1:1	45'	+3,85	12,11	12	1	I
7	Isocarotin	$C_{40}H_{56}$	2,466	2,862	PtO ₂	4,0	3,8	DK—Eg	1:1	2	+3,35	11,74	12	1	I
8	Isocarotin	$C_{40}H_{56}$	2,577	3,181	PtO ₂	9,2	8,6	DK—Eg	1:1	2	—0,9	11,78	12	1	II
9	Lycopin	$C_{40}H_{56}$	2,176	3,084	PtO ₂	6,0	5,9	DK—Eg	1:1	30'	—0,55	12,95	13	25'	I
10	Lycopin	$C_{40}H_{56}$	2,340	2,968	PtO ₂	5,8	5,9	DK—Eg	1:1	30'	+4,4	13,10	13	40'	I

¹⁾ α -Carotin (höchst rein) gleiches Präparat $\left[\frac{20}{C_2} = 355^\circ \right]$ ²⁾ Drehungsfreie Präparate.

Tabelle 2. Xanthophylle.

Nr.	Substanz	Formel	E_x mg	E_t mg	K	EK_x mg	EK_t mg	F	V_F 2,00 cm ³	Zeit h	h cm	δ_x gef.	δ theor.	Konst. h	Berechn. nach Formel
11	Lutein	$C_{40}H_{56}O_2$	2,733	2,990	PtO ₂	3,7	3,8	DK—Eg	1:1	135'	+1,55	11,18	11	—	I
12	Lutein	$C_{40}H_{56}O_2$	2,932	3,103	PtO ₂	7,2	7,2	DK—Eg	1:1	135'	+0,9	11,23	11	—	II
13	Flavoxanthin	$C_{40}H_{56}O_3$	3,322	3,147	PtO ₂	5,9	5,8	Eg	2,00	60'	+5,6	10,91	11	30'	I
14	Flavoxanthin	$C_{40}H_{56}O_3$	3,408	3,477	PtO ₂	4,9	4,7	Eg	2,00	70'	+0,1	10,47 ¹⁾	11	20'	I
15	Kryptoxanthin	$C_{40}H_{56}O$	1,677	2,060	SiO ₂ Pt 17	1,9	10,1	Eg	2,00	4½	—3,1	11,02	11	1	II
16	Kryptoxanthin	$C_{40}H_{56}O$	2,225	2,127	SiO ₂ Pt 17	10,3	10,3	Eg	2,00	7	+3,9	11,10	11	2	II
17	Rubixanthin	$C_{40}H_{56}O$	1,152	1,320	SiO ₂ Pt 17 ^v	20,7	20,1	DK—Eg	0,5:1,5	3	+0,15	11,97	12	2½	Ia
18	Zeaxanthin	$C_{40}H_{56}O_2$	1,977	2,130	SiO ₂ Pt 17	10,5	10,3	Eg	2,00	18	—0,4	11,00	11	—	II

¹⁾ Das Präparat enthielt 1,22% Methanol.

Tabelle 3. Polyeen-carbonsäuren.

Nr.	Substanz	Formel	E _x mg	E _t mg	K	EK _x mg	EK _t mg	F	V _F cm ³	Zeit	h cm	δ _x gef.	δ theor.	Konst.	Berechn. nach Formel
19	Sorbinsäure . . .	CH ₃ [CH=CH] ₂ COOH	1,625	—	PtO ₂	5,2	5,3	Eg	2,00	50'	19,3	2,02	2	30'	II ¹⁾
20	Sorbinsäure . . .	CH ₃ [CH=CH] ₂ COOH	3,051	3,025	PtO ₂	6,6	6,2	Eg	2,00	60'	+1,63	2,01	2	30'	I ²⁾
21	Octatriensäure . .	CH ₃ [CH=CH] ₃ COOH	1,430	—	PtO ₂	4,9	—	Eg	2,00	—	—	2,94	3	—	— ³⁾
22	Octatriensäure . .	CH ₃ [CH=CH] ₃ COOH	1,538	—	PtO ₂	5,3	—	Aa	1,50	—	—	2,94	3	—	— ³⁾
23	Decatetraensäure	CH ₃ [CH=CH] ₄ COOH	1,340	—	PtO ₂	4,4	—	Eg	2,00	—	—	3,95	4	—	— ³⁾
24	Decatetraensäure	CH ₃ [CH=CH] ₄ COOH	1,435	—	PtO ₂	4,3	—	Eg	2,00	—	—	4,00	4	—	— ³⁾
25	Trimethyl-octa- tetraen-dicar- bonsäure	C ₁₃ H ₁₆ O ₄	3,761	3,480	PtO ₂	6,1	6,1	DK—Eg	1:1 2,00	30'	+1,4	4,07	4	30'	I

¹⁾ Absolute Messung, ohne Testsubstanz. ²⁾ Differentiale Messung, Sorbinsäure gegen Sorbinsäure.

³⁾ Gemessen in gewöhnlichen Warburg-Manometern.

Tabelle 4. Carbonylpolyeen.

Nr.	Substanz	Formel	E_x mg	E_t mg	K	EK_x mg	EK_t mg	F	V_F cm ³	Zeit I h	h cm	δ_x	Zeit II h	h cm	δ_x gef.	δ theor.	Konst. h	Berechn. nach Formel
26	Lycopinal	$C_{32}H_{42}O$	1,967	3,104	PtO ₂	5,2	5,1	DK—Eg	0,5:1,5	15'	—1,6	11,58	90'	—1,35	11,62	11+1	60'	I
27	Lycopinal	$C_{32}H_{42}O$	1,669	2,170	PtO ₂	10,1	10,5	DK—Eg	0,5:1,5	10'	+3,0	11,67	30'	+3,1	11,70	11+1	3	II
28	Lycopinal	$C_{32}H_{42}O$	1,523	1,856	PtO ₂	6,3	5,7	DK—Eg	0,5:1,5	16'	+0,3	10,00	35'	+2,7	11,07	11	55'	II
29	Bixindialdehyd	$C_{24}H_{28}O_2$	1,530	2,888	PtO ₂	5,0	4,9	DK—Eg	0,5:1,5	135'	+0,75	11,59	9+2	+0,25	11,52	9+2	—	nicht vollst. konst.
30	Bixindialdehyd	$C_{24}H_{28}O_2$	1,640	2,992	PtO ₂	10,1	9,9	DK—Eg	0,5:1,5	135'	+0,25	11,52	9+2	—	11,52	9+2	—	II
31	Rhodoxanthin	$C_{40}H_{56}O_2$	1,640	2,737	PtO ₂	7,9	7,3	DK—Eg	0,5:1,5	20'	—4,75	13,49	60'	—4,4	13,60	12+2	20'	I
32	Rhodoxanthin	$C_{40}H_{56}O_2$	1,538	1,952	SiO ₂ Pt 7	10,9	10,7	Eg	2,0	10'	—3,2	11,78	5½	+0,6	14,02	12+2	1	Ia
33	Rhodoxanthin	$C_{40}H_{56}O_2$	1,630	2,228	SiO ₂ Pt 17	10,9	10,6	Eg	2,0	2'	—3,95	11,93	2	+1,2	14,28	12+2	4½	II
34	Dihydorodoxanthin	$C_{40}H_{52}O_2$	1,813	2,708	PtO ₂	5,6	5,6	DK—Eg	0,5:1,5	25'	—7,05	12,09	90'	—4,9	12,98	11+2	30'	Ia
35	Dihydorodoxanthin	$C_{40}H_{52}O_2$	1,940	2,883	PtO ₂	10,3	10,7	DK—Eg	0,5:1,5	35'	—6,0	12,55	60'	—4,65	13,13	11+2	60'	II
36	β -Carotin	$C_{40}H_{56}O_4$	2,070	2,085	SiO ₂ Pt 7	10,0	10,1	Eg	2,0	1	—2,75	10,29	18	+0,5	11,57	9+2+2	7	Ia
37	β -Carotin	$C_{40}H_{56}O_4$	1,845	1,927	SiO ₂ Pt 17	29,7	29,5	Eg	2,0	1	+1,5	12,13	18½	+3,45	13,09	9+2+2	8	II
38	Dihydrocarotinon	$C_{40}H_{58}O_4$	2,120	2,205	SiO ₂ Pt 7	4,1	4,1	Eg	2,0	1	—10,05	7,30	17	—8,05	8,08	8+0+4	8	Ia
39	Dihydrocarotinon	$C_{40}H_{58}O_4$	2,253	2,100	SiO ₂ Pt 17	30,8	20,8	Eg	2,0	1	—1,6	10,1	5½	+0,9	11,10	8+0+4	12	II

Tabelle 5. Verschiedene Substanzen.

Nr.	Substanz	Formel	E_x mg	E_t mg	K	EK_x mg	EK_t mg	F	V_F cm ³	Zeit h	h cm	δ_x gef.	δ theor.	Konst. h	Berechn. nach Formel
40	D-Vitamin	$C_{28}H_{44}O$	6,470	3,100	PtO ₂	6,5	5,8	DK—Eg	1:1	75'	+9,05	4,03	3	45'	I
41	D-Vitamin	$C_{28}H_{44}O$	6,803	2,912	PtO ₂	10,4	10,1	DK—Eg	1:1	60'	+8,65	3,95	3	60'	II
42	Ergosterin	$C_{28}H_{44}O$	5,030	2,880	PtO ₂	6,8	6,2	DK—Eg	1:1	60'	—19,7	3,015	3	40'	I
43	Ergosterin	$C_{28}H_{44}O$	5,528	3,096	PtO ₂	4,8	4,8	DK—Eg	1:1	60'	—19,35	3,025	3	40'	II
44	Tricycloacetin	$C_{20}H_{24}O_4$	2,590	2,104	SiO ₂ Pt 17	10,1	10,1	Eg	2,00	30'	—4,15	3,94	4	30'	II
45	Tricycloacetin	$C_{20}H_{24}O_4$	0,798	—	SiO ₂ Pt 13	10,3	10,0	Eg	2,00	60'	+6,8	4,05	4	3½	Ia ¹⁾
46	Pikrocrocetin	$C_{16}H_{26}O_7$	7,82	1,915	SiO ₂ Pt 7	10,6	10,6	Eg	2,00	19	—3,4	1,988 ²⁾	1+1	—	Ia
47	Pikrocrocetin	$C_{16}H_{26}O_7$	7,75	1,920	SiO ₂ Pt 17	12,5	12,1	Eg	2,00	19	—1,65	2,097 ²⁾	1+1	—	II
48	Safranal	$C_{10}H_{14}O$ (2,00 ³⁾)	2,126	2,126	SiO ₂ Pt 7	10,2	10,2	Eg	total 2,00 ³⁾	67	—1,2	2,87 ⁴⁾	2+1	—	Ia
49	Safranal	$C_{10}H_{14}O$ (2,00 ³⁾)	2,094	2,094	SiO ₂ Pt 17	10,7	10,0	Eg		67	+0,8	2,94 ⁴⁾	2+1	—	II

¹⁾ Abs. Bestimmung.

²⁾ Nach 90 min $\delta x = 1,512$ bzw. 1,680.

³⁾ 0,50 cm³ Lösung in Eisessig.

⁴⁾ Nach 4 min $\delta x = 1,36$ bzw. 1,96.

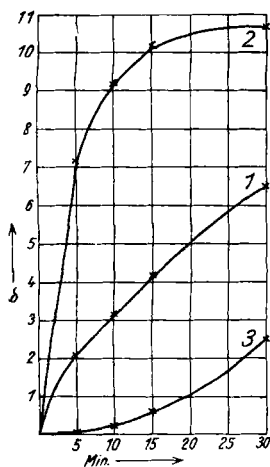


Abb. 2.

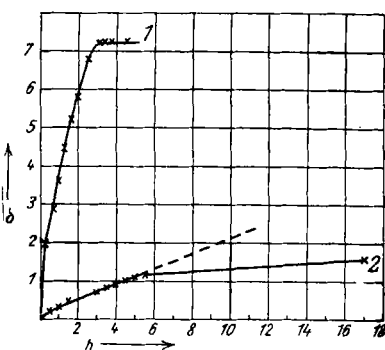


Abb. 3.

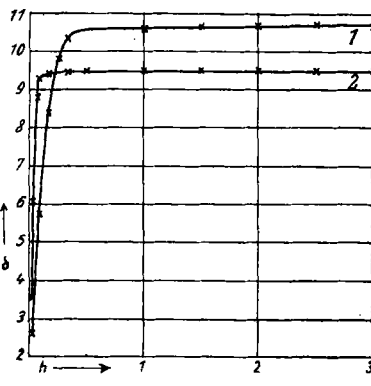


Abb. 4.

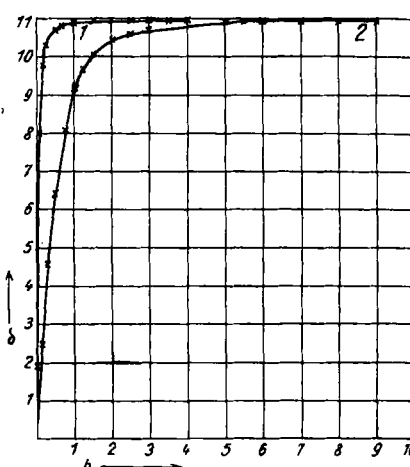


Abb. 5.

Je ~ 2 mg Carotin (α, β) mit ~ 20 mg PtO_2 in Hexahydrotoluol-Eisessig.

1. 0,2 cm³ Ht + 1,8 cm³ Eg.
2. 1,0 cm³ Ht + 1,0 cm³ Eg.
3. 1,8 cm³ Ht + 0,2 cm³ Eg.

1. 1,083 mg Stilben gegen 2,003 mg Sorbinsäure mit 2,1 mg SiO_2Pt 17% in 2,00 cm³ Eisessig.

2. 6,662 mg Stilben gegen 2,100 mg Sorbinsäure mit ~ 1,6 mg SiO_2Pt 7% in 2,00 cm³ Eisessig.

1. 2,045 mg α -Carotin (höchst rein) gegen 2,097 mg Sorbinsäure mit ~ 4,1 mg PtO_2 in 2,00 cm³ Dekalin-Eisessig (1 : 1).

2. 2,088 mg α -Carotin (höchst rein) gegen 1,940 mg Sorbinsäure mit ~ 10,1 mg PtO_2 in 2,00 cm³ Dekalin-Eisessig (1 : 1).

1. 1,395 mg α -Carotin (höchst rein) gegen 2,139 mg Sorbinsäure mit ~ 19,8 mg SiO_2Pt 17% in 2,00 cm³ Dekalin-Eisessig (1 : 1).

2. 1,950 mg α -Carotin (höchst rein) gegen 1,889 mg Sorbinsäure mit ~ 10,3 mg SiO_2Pt 17% in 2,00 cm³ Dekalin-Eisessig (1 : 1).

ist die Genauigkeit der Näherungsformel größer als $\pm 0,3\%$. Da ferner die Absorptionskoeffizienten von Wasserstoff in den verwandten Lösungsmitteln sehr gering sind und dabei die Menge des Lösungsmittels im Höchsfalle 6% des Gasraumvolumens ausmacht, so brauchen die entsprechenden Glieder der Warburgschen Formel nicht berücksichtigt zu werden. Wir erhalten dann den Ausdruck:

$$\delta_x = \frac{M_x}{E_x} \left[\frac{V_x}{V_t} \cdot \frac{E_t \cdot \delta_t}{M_t} + \frac{h}{W} \left(1 + \frac{AP}{2V_t} \right) \left(\frac{V_x}{P} \cdot \frac{273}{T} + \frac{A}{2} \cdot \frac{273}{T} \right) \right]$$

worin A den Querschnitt der Capillare, T die absolute Temperatur und P den Normdruck der verwandten Manometerflüssigkeit bedeuten, den wir endlich noch durch ihr spezifisches Gewicht s ausdrücken; dabei wird die Formel durch Ausklammern noch weiter vereinfacht:

$$\delta_x = \frac{M_x}{E_x} \left[\frac{V_x}{V_t} \cdot \frac{E_t \cdot \delta_t}{M_t} + h \cdot \frac{273}{T} \left(1 + \frac{A \cdot s}{2 \cdot 1,034 \cdot V_t} \right) \left(\frac{1,034 \cdot V_x}{s} + \frac{A}{2} \right) \right]$$

Für negative h -Werte, also für den Fall, daß $a_x < a_t$, muß der Ausdruck a_h noch so verändert werden, daß V_x und V_t gegeneinander vertauscht werden, da h ja jetzt, von V_t aus betrachtet, positiv wird, V_t also jetzt „Versuchsgefäß“ und V_x „Kompensationsgefäß“ nach Warburg ist. Die numerische Änderung des Ausdrucks ist nicht groß, fällt jedoch bei großen h -Werten und großen Differenzen zwischen V_x und V_t in die Größenordnung einiger Prozente und muß dann berücksichtigt werden.

Der Ausdruck bei negativen h -Werten lautet also:

$$\delta_x = \frac{M_x}{E_x} \left[\frac{V_x}{V_t} \cdot \frac{E_t \cdot \delta_t}{M_t} - h \cdot \frac{273}{T \cdot W} \left(1 + \frac{A \cdot s}{2 \cdot 1,034 \cdot V_x} \right) \left(\frac{1,034 \cdot V_t}{s} + \frac{A}{2} \right) \right]$$

Versuchsbedingungen:

$T = 25,00^\circ \pm 0,03$.

$W = 22\,504 \text{ cm}^3$.

$s = 0,789$ (Äthylalkohol abs. 18°).

$V_x = V_R - 2,00 \text{ cm}^3 = 28,706 \text{ cm}^3$. $V_x' = 35,067 \text{ cm}^3$.

$V_t = V_L - 2,00 \text{ cm}^3 = 29,618 \text{ cm}^3$. $V_t' = 34,427 \text{ cm}^3$.

$A = 0,01016 \text{ cm}^2$. $A' = 0,00955 \text{ cm}^2$.

Angewandte Formeln:

$$\text{I. } \delta_x = \frac{M_x}{E_x} \left[0,969 \cdot \frac{E_t \cdot \delta_t}{M_t} \left\{ \begin{array}{l} + 0,001342 \\ - 0,001394 \end{array} \right\} \cdot h \right]$$

$$\text{II. } \delta_x' = \frac{M_x}{E_x} \left[1,019 \cdot \frac{E_t \cdot \delta_t}{M_t} \left\{ \begin{array}{l} + 0,001524 \\ - 0,001496 \end{array} \right\} \cdot h \right]$$

Da V_R später anders ist (siehe Fußnote 8), gilt von da ab:

$$\text{Ia. } \delta_x = \frac{M_x}{E_x} \left[1,052 \cdot \frac{E_t \cdot \delta_t}{M_t} \left\{ \begin{array}{l} + 0,001445 \\ - 0,001373 \end{array} \right\} \cdot h \right]$$

V. Wasserstoff. Wir verwendeten Wasserstoff, den wir in dem von F. Paneth angegebenen Apparat¹¹⁾ elektrolytisch selbst bereiteten, oder elektrolytisch dargestellten Wasserstoff der I. G. Farbenindustrie. Dieser wird zunächst durch ein Rohr mit Palladiumasbest¹²⁾, das auf dunkle Rotglut erhitzt ist, dann durch eine Waschflasche mit alkalischer Plumbitlösung geleitet. Zur Trocknung dient ein Rohr mit gekörntem Calciumchlorid, zum Zurückhalten von Calciumchloridstaub ein Rohr mit Watte. Die Reinigungs- und Trocknungsanlage wird soweit als möglich zusammengeblasen und die Verwendung von Gummi vermieden.

VI. Lösungsmittel. Als Eisessig und Alkohol können die Reagenzien pro anal. von E. Merck ohne weitere Reinigung verwendet werden. Hexahydrotoluol (Th. Schuchardt, für wissenschaftliche Zwecke) mußte sehr häufig mit Schwefelsäure (E. Merck, pro anal., für forensische Zwecke) geschüttelt werden, bis es im Mikroversuch gegen Platinoxid und Wasserstoff praktisch beständig war. Die Säure wurde anfangs halbtäglich, später täglich, dann zweitäglich und zuletzt wöchentlich erneuert. Dekalin (I. G. Farbenindustrie) wurde wiederholt kurze Zeit mit 5%igem Oleum (pro anal.) ausgeschüttelt. Die Säure färbt sich immer noch etwas, auch wenn das Dekalin gegen Platinoxid und Wasserstoff bereits gesättigt ist. Die Kohlenwasserstoffe werden zuletzt unter Atmosphärendruck sorgfältig fraktioniert.

Besondere Vorteile bietet nach unseren Erfahrungen in vielen Fällen die Anwendung von Lösungsmittelgemischen. Sehr günstig für Carotinoide ist Dekalin-Eisessig (1 : 2 bis 2 : 1), auch wenn durch Spuren von Wasser Entmischung stattfindet. In der Grenzschicht des heterogenen Systems verteilen sich Platin und Palladium viel besser als in homogener Lösung.

Bei wechselndem Mischungsverhältnis der Lösungsmittel ist vielfach ein Maximum der Hydrierungsgeschwindigkeit beobachtet worden. Ein Beispiel hierfür gibt Abb. 2. Hier wurden je 2,00 mg α, β -Carotin mit je 20 mg PtO_2 in 2 cm³ verschiedener Gemische von Hexahydrotoluol (Ht) und Eisessig (Eg) hydriert.

¹¹⁾ Wir danken Herrn Prof. Meyerhof, Direktor des Instituts für Physiologie am K. W. I. für med. Forschung, Heidelberg, auch an dieser Stelle nochmals herzlichst für die zeitweilige leihweise Überlassung des Apparates.

¹²⁾ Als Heizofen diente der bewegliche elektrische Ofen einer Mikroverbrennungsapparatur von Heraeus, durch den wir ein schwer schmelzbares Glasrohr Ω -förmiger Gestalt hin- und zurückleiteten. Wir empfehlen jedoch den Gebrauch längerer Röhren und Öfen. — Der Palladiumasbest war hergestellt nach L. Vanino, Präparative Chemie, I. Bd., Anorgan. Teil, S. 779, 3. Aufl., Ferd. Enke, Stuttgart.

Die Hydrierungsgeschwindigkeit (gemessen mit gewöhnlichem Warburg-Manometer) ist beim Mischungsverhältnis 1:1 am größten.

VII. Katalysatoren. Wir verwenden Platinoxid¹³⁾ und Palladiumoxyd¹⁴⁾, die vor Versuchsbeginn im Reaktionsgefäß reduziert und mit Wasserstoff gesättigt werden, ferner die Träger-Katalysatoren der Membranfilter-G. m. b. H., Göttingen, 7, 7a und 17 (Platin auf Kieselgel)¹⁴⁾. Diese sind für Carotinoide, Sterine u. a. hervorragend geeignet, aber bei gewissen stickstoffhaltigen basischen Verbindungen (Lactoflavin, Purine, Prodigiosin u. a.) unbrauchbar. In diesen Fällen sind Platin- und Palladiumoxyd überlegen. Für die Perhydrierung aromatischer Ringsysteme empfehlen wir dagegen nur die starken Kieselgel-Katalysatoren (13 und 17).

Abb. 3 zeigt, daß mit dem Kieselgel-Platin 17 die Perhydrierung von Stilben in Eisessig glatt gelingt, während sich mit Kieselgel-Platin 7 die Hydrierungsgeschwindigkeit nach Ab-

sättigung der aliphatischen Doppelbindung sehr stark verlangsamt.

Die besten Präparate von α -Carotin Schmp. 187° waren mit Platinoxid in Dekalin-Eisessig nicht zuverlässig zu perhydrieren, mit dem Trägerkatalysator 17 wurden genau 11 Mole H₂ aufgenommen (Abb. 4, 5), obwohl durch Kohlenwasserstoffe (Dekalin) die Aktivität der Trägerkatalysatoren herabgesetzt wird.

Der vergiftete Trägerkatalysator 7a soll nach freundlicher Privatmitteilung von Herrn R. Köppen im allgemeinen Ketongruppen unverändert lassen. Bei den von uns untersuchten Carbonylpolyenen wurde in den meisten Fällen auch die CO-Gruppe, wenn auch langsam, so doch weitgehend angegriffen.

Die Verwendung der stärksten Kieselgelkontakte (Nr. 13 und 17) ist jedoch bei vielen von uns hydrierten Carbonylpolyenen der von PtO₂ vorzuziehen, da erstere im Gegensatz zu PtO₂ zuverlässige Endwerte für eine Hydrierung bis zur Alkoholstufe wenigstens bei höhermolekularen Polyenen ergeben.

In den Tabellen 1 bis 5 sind für die Ergebnisse, zu denen die beschriebene Methode führt, Beispiele angeführt.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sprechen wir für die Überlassung von Apparaten unseren besten Dank aus. [A. 15.]

Möglichkeiten der Phosgenbeseitigung beim thermischen Zerfall von Tetrachlorkohlenstoff¹⁾.

Von Professor Dr. E. BIESALSKI

Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 25. Januar 1934.)

Der Tetrachlorkohlenstoff steht unter den bewährten chemischen Feuerlöschmitteln im Mengenverbrauch an erster Stelle, vor allem in U.S.A., wo bereits 1926 von 604 000 Feuerlöschern 324 000 Tetraapparate waren²⁾.

Den allgemein bekannten Vorzügen steht nun gegenüber, daß er bei höherer Temperatur katalytisch leicht zersetzlich und oxydierbar ist³⁾, insbesondere also in der Praxis des Feuerlöschens neben verhältnismäßig harmloser Chlorwasserstoff- und manchmal auch geringer Chlorbildung Phosgen erzeugt. Diese Phosgenmengen sind gering⁴⁾, doch ist bei der sehr großen Giftigkeit⁵⁾ das allgemeine Bestreben von jeher gewesen, den Tetrachlorkohlenstoff phosgenfrei zu machen, besonders dann, wenn er in geschlossenen Räumen, so im Bergwerk und bei mangelnder Luftzufuhr, sowie bei Alkohol-, Holz-, Öl-, Carbid- und anderen Bränden löschend verwendet werden soll.

Die bisherige Patentliteratur bringt überwiegend unzuverlässige Angaben, weshalb im folgenden noch einmal ganz allgemein die pyrogene Bildung von Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff und die Möglichkeiten einer Phosgenbeseitigung systematisch im Laboratoriumsversuch betrachtet, sowie unter Ausschaltung aller Fehlerquellen eine möglichst einwandfreie Prüfungsmethode festgestellt werden sollten.

Zur Bestimmung der Konstanz der Phosgenbildung dienten Vorversuche einfachster Art in einem schwer schmelzbaren Glasrohr mit einer 20 cm langen Kontaktschicht bei 450° und einer vorgelegten Waschflasche mit Tetrachlorkohlenstoff, durch die gereinigte und mäßig getrocknete Luft getrieben wurde, mit der zugleich die Zersetzungsprodukte in die Absorptionsanlage, bestehend aus drei U-Rohren⁶⁾, übergeführt wurden.

¹⁾ Mit Versuchen, die schon vor längerer Zeit in der Hauptsache von A. Pollack ausgeführt wurden.

²⁾ Vgl. E. Biesalski, diese Ztschr. 43, 603 [1930], u. Voigt, ebenda 41, 502 [1928].

³⁾ E. Biesalski, diese Ztschr. 37, 314 [1924]. Glaser u. Frisch, ebenda 41, 263 [1928]. Gesamte Literatur darüber siehe F. Wirth, Chem.-Ztg. 88, 615 [1925].

⁴⁾ Jahresber. d. Chem.-Techn. Reichsanstalt V/12 [1926], VI/57 [1927].

⁵⁾ U. a. F. Wirth, l. c.

Bei einer Verdampfung von 0,40—0,50 g CCl₄ in 15 min erbrachten von den angewandten Kontaksubstanzen Quarz, Glas, Porzellan, Ziegelstücke und Ton-scherben⁷⁾ nur letztere verhältnismäßig schnell und sicher die Konstanz der Phosgenausbeute, im Durchschnitt 9,55%. Die Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffs ist also nicht nur durch die optimal wirkenden Metalle und Metallchloride auf dem Wege der Katalyse zu erreichen, sondern verhältnismäßig leicht auch durch keramische Materie aller Art, ja, wie schon früher gefunden wurde, verhältnismäßig hoch überhaupt durch Wandreaktion⁸⁾.

Da auch für das gebildete Phosgen bei der angewandten Strömungsgeschwindigkeit von 15 l Luft pro Stunde hohe Zersetzungsanteile vorliegen können, galt es, die Bedingungen zu prüfen und einzuhalten, die zu konstanten Ergebnissen führen. Wir waren uns bewußt, daß der hier angewandte Luftüberschuß und die Strömungsgeschwindigkeit nicht den Verhältnissen der Praxis entsprachen. Insbesondere ist die Zusammensetzung des Gemisches von Tetrachlorkohlenstoff und Zusatzstoff in der Waschflasche eine andere als die der Dämpfe im Rohr. Es genügt zwar, den Zusatz als solchen im Kontaktrohr nachzuweisen, solange er in geringen Mengen katalytisch wirksam sein soll. Werden aber leicht flüchtige Stoffe in größeren Mengen zugesetzt, muß jedesmal die wahre Zusammensetzung der mitgerissenen Dämpfe bestimmt werden, da die meisten der verwendeten binären Gemische s. Z. noch nicht untersucht waren und keine Zustandsdiagramme von ihnen vorlagen. Dennoch waren diese Vorversuche wertvoll, weil wir so schnell

⁶⁾ Sie enthalten der Reihe nach: Chlorcalcium, metall. Antimon und Zinkstaub für die Absorption von Wasser, Chlor und Salzsäure; das restierende Phosgen scheidet quantitativ beim Eintritt in zwei Waschflaschen mit acetonischer Jodnatrium-Lösung Jod aus, das mit $\frac{1}{10}$ Thiosulfat titriert werden kann. Dies Verfahren der Chem.-Techn. Reichsanstalt (Jahresber. VI, l. c.) arbeitet einwandfrei und muß nur da der älteren Bestimmung nach Kling und Schmutz (Compt. rend. Acad. Sciences 168, 773; Chem. Ztrbl. 1919, IV, 257) weichen, wo schwefelhaltige Zusätze verwendet werden. Siehe Neues an Analytischem auch bei: Olsen u. Mitarb., Ind. Engin. Chem., Anal. Ed. 3, 189 [1931]; Kölliker, Chem. Fabrik 6, 300 [1933].

⁷⁾ Etwa in Erbsengröße; gröbere Stücke in geringerer Menge ergeben natürlich viel niedrigere Ausbeuten (s. diese Ztschr. 37, l. c.).

⁸⁾ Ebenda.