

Stehen über Nacht hatte sich die Oxydation vollzogen. Die Lösung wurde erschöpfend ausgeäthert und der ätherischen Lösung die sauren Anteile durch Soda entzogen; sie hinterließ alsdann nach dem Trocknen und nach Abdestillation des Äthers 0.6 g reines Methyl-äthyl-maleinimid. Schmp. 67°.

0.119 g Sbst.: 10.4 ccm N (18.5°, 741 mm).

$C_7H_9O_2N$. Ber. N 10.07. Gef. N 9.81.

Die Sodalösung gab nach dem Ansäuern an Äther 1 g reine Hämatinsäure, $C_8H_9O_4N$, ab. Die Spaltungsprodukte waren also in einer Ausbeute von ca. 30% der berechneten Menge und fast genau im Verhältnis ihrer Molekulargewichte erhalten worden.

Wir haben nunmehr begonnen, die Methylierung des Hämins mit Hilfe von Methylsulfat zu bewirken, und werden die Untersuchung der methylierten Hämme und Hämatoporphyrine fortsetzen.

Stuttgart, im Juni 1912.

245. C. Kelber und A. Schwarz:

Über kolloidales Palladium. Partielle und totale Hydrogenisation von Phenyl-acetylen, Tolan und Diphenyl-diacetylen.

[Mitteilung aus dem Pharm. Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. Juni 1912.)

Über die katalytische Hydrogenisation ungesättigter Körper mit C : C-Bindung ist schon mehrfach berichtet worden. Speziell über den einfachsten dieser Körper, das Acetylen, hat bereits im Jahre 1874 M. P. de Wilde¹⁾ gearbeitet und gefunden, daß dieser Kohlenwasserstoff unter allen Bedingungen bei Gegenwart von Platinschwarz durch gasförmigen Wasserstoff mit Umgehung der mittleren Reduktionsstufe, des Äthylens, zu dem vollständig gesättigten Endprodukte, dem Äthan, reduziert wird.

Sabatier²⁾ und Senderens haben die katalytische Reduktion des Acetylens ausgeführt, indem sie bei hohen Temperaturen das mit Wasserstoff vermischt Gas über fein verteiltes Nickel, Kobalt, Kupfer oder Eisen leiteten. Sie erhielten dabei neben sehr wenig Äthylen in der Hauptsache ein Gemenge von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen.

¹⁾ B. 7, 353 [1874].

²⁾ C. 1899, I, 1270; 1900, II, 167, 168.

In eingehender Weise hat dann C. Paal¹⁾ mit der nach ihm benannten Methode bei Gegenwart des nach Paal-Amberger²⁾ hergestellten kolloidalen Palladiums die Reduktion des Acetylens messend und quantitativ verfolgt. Schon vorher hatte C. Paal³⁾ in Gemeinschaft mit W. Hartmann auch eine Säure mit C : C-Bindung, die Phenyl-propiolsäure, der partiellen Hydrogenisation unterworfen und so für die verschiedenen, zum Teil schwer erhältlichen Modifikationen der maleinoiden Zimtsäure eine einfache Darstellungsmethode gefunden. Das Paalsche Verfahren hat dann O. Wallach⁴⁾ zur Reduktion ungesättigter Terpene und in neuester Zeit W. Borsche⁵⁾ zur Hydrierung von Ketonen und Säuren mit Äthylenbindungen mit Erfolg benutzt.

Der besondere Wert der Paalschen Methode ist darin zu erblicken, daß sie für alle ungesättigten Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur die katalytische Hydrogenisation in neutraler Lösung gestattet unter Bedingungen, die mit größter Wahrscheinlichkeit jede molekulare Umlagerung ausschließen. Vor allem ermöglicht dieses Verfahren die leichte Isolierung der einzelnen Modifikationen isomerer Körper.

Es schien uns von Interesse, Reduktionskatalysen in saurer Lösung mit kolloidalem Palladium durchzuführen. Zu diesem Zweck mußten wir zunächst ein säurebeständiges Schutzkolloid für das kolloidale Palladium herstellen, da das nach dem Verfahren von C. Paal und Amberger hergestellte Palladiumkolloid durch Säuren als Adsorptionsverbindung von freier Protalbinsäure mit kolloidalem Palladium ausgefällt wird. Während C. Paal bei der Darstellung seiner Kolloide das beim Behandeln von Eiweiß mit Natronlauge entstehende protalbin- resp. lysalbinsaure Natrium als Schutzkomponente genommen hat, verwandten wir ein mit organischen Säuren abgebautes Gluten, das wir schon früher zur Herstellung von kolloidalem Schwefel⁶⁾ benutzt haben. Mit diesem Schutzkolloid wurde uns die Gewinnung eines kolloidalen Palladiumpräparates ermöglicht, das sowohl in Wasser wie Eisessig löslich ist und durch verdünnte Mineralsäuren nicht ausgeflockt wird.

Zur Feststellung der Aufnahmefähigkeit des Kolloids für Wasserstoff haben wir Versuche angestellt, die unter Berücksichtigung des im Wasser gelösten Sauerstoffs, des Sauerstoffgehaltes des Palladium-

¹⁾ Hohenegger, Inaug.-Dissert. Erlangen 1912.

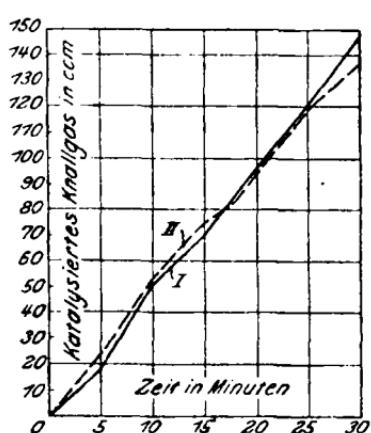
²⁾ B. 37, 132 [1904]. ³⁾ B. 42, 3930 [1909]. ⁴⁾ A. 381, 54 [1911].

⁵⁾ B. 44, 2594, 2942 [1911]; 45, 44, 620 [1912].

⁶⁾ D. R.-P. 245 621.

präparates und des Absorptionskoeffizienten des Lösungsmittels für Wasserstoff folgende Werte ergaben:

	Palladium %	Gewicht der an- gewandten Substanz g	Gewicht des darin enthaltenen Palladiums g	Gesamtmenge des absorbierten Wasserstoffs (760 mm, 0°) ccm	als Palladium- Wasserstoff vorhandener Wasserstoff ccm	Volumina Wasserstoff auf ein Volumen Palladium	Atomverhältnis Pd : H
I.	17.2	0.3	0.0516	7.964	5.954	1315 : 1	1 : 1.10
II.	17.2	0.2	0.0344	5.14	3.57	1183 : 1	1 : 0.99



(Kurve I. 0.2 g Palladiumkolloid
= 0.0344 g Palladium) in wäßriger
Lösung.

Kurve II. 0.2 g Palladiumkolloid
(= 0.0344 g Palladium) in Eisessig.
Strauß¹⁾ in Styrol und geringe Mengen *trans-trans*-Diphenyl-butadien über-
geführt. Mit reduziertem Kupfer und Wasserstoff liefert Phenyl-acetylen bei
190–250° neben Äthyl-benzol α, δ -Diphenyl-butanol²⁾.

Die katalytische Totalreduktion mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff in Eisessig führte uns unter gleichmäßig schnell verlaufender Absorption der berechneten Menge Wasserstoff in fast quantitativer Ausbeute zum Äthyl-benzol, die Halb-reduktion in der Hauptsache zum Styrol.

Die Reduktion des Tolans in methylalkoholischer Lösung durch Natrium führt zum Stilben, die in äthylalkoholischer zum Dibenzyl. Mit Zinkstaub

¹⁾ A. 342, 260.

²⁾ Sabatier und Senderens, C. r. 135, 87–89.

Zur Beurteilung der Wirkungsweise das Palladiumsols als Wasserstoffüberträger haben wir die Knallgas-Katalyse damit ausgeführt, deren Verlauf nebenstehende Kurve widergibt.

Wir haben ferner mit unserem kolloidalen Palladium Halb- und und Totalreduktionen von Phenyl-acetylen, Tolan und Diphenyl-diacetylen ausgeführt und berichten in Folgendem über die erhaltenen Resultate.

Während Phenyl-acetylen beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung unverändert bleibt, wird es im gleichen Lösungsmittel mit verkupfertem Zinkstaub bei mehrtagigem Kochen nach den Angaben von

und Essigsäure bildet sich, ebenso wie beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 180°, ausschließlich Stilben. Durch Natriumamalgam wird Tolan ebensowenig wie Phenyl-acetylen verändert¹⁾. Strauß²⁾ erhielt durch 170-stündiges Kochen unter Lichtabschluß mit verkupfertem Zinkstaub in alkoholischer Lösung neben unverändertem Ausgangsprodukt Isostilben, das er durch Überführung in Stilben charakterisierte.

Die Totalreduktion mit Palladiumsol in Eisessig verlief glatt unter Bildung von Dibenzyl. Bei der Halb reduktion resultierte neben Spuren Stilben das durch seinen erfrischenden Blütengeruch ausgezeichnete Isostilben, dessen Überführung in Stilben sich im Sonnenlicht nach Zugabe einer Spur Jod in wenigen Minuten vollzog. Auch rauchende Salpetersäure führte das Öl unter Auftreten eines dem Benzaldehyd oder Nitrobenzol ähnlichen Geruchs nach $\frac{1}{2}$ Stunde in Stilben über.

Die Addition von Wasserstoff an Diphenyl-diacetylen wurde schon auf mannigfaltige Weise versucht. Aluminiumamalgam, salzaure Zinnchlorürlösung oder Schwefelammonium verändern den Kohlenwasserstoff nicht. Auch die Bildung von Phenylacetylen bei der Reduktion von Diphenyl-diacetylen durch Natrium und Alkohol fand Strauß³⁾ im Gegensatz zu den Angaben Hollemans⁴⁾ nicht bestätigt. Die Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung lieferte ein Gemisch verschiedener Hydrierungsprodukte, aus denen *trans-trans*- α,δ -Diphenyl- α,γ -butadien und *trans-trans*- α,δ -Diphenyl- α,γ -butenin isoliert werden konnten, die neben den labilen Isomeren direkt entstehen und außerdem aus dem noch vorhandenen Öl, das wohl *cis-cis*- und *cis-trans*-Isomere enthält, durch Umlagerung am Licht weiterhin noch gebildet werden. Strauß⁵⁾ hat schließlich Diphenyl-diacetylen in alkoholischer Lösung mit verkupfertem Zinkstaub durch tagelanges Kochen reduziert und neben *cis-trans*- α,δ -Diphenyl- α,γ -butenin, das er durch die Überführung in *trans-trans*- α,δ -Diphenyl- α,γ -butenin charakterisierte, einen Kohlenwasserstoff C₁₆H₁₄ erhalten, der sich als *cis-cis*- α,δ -Diphenyl- α,γ -butadien erwies und der durch Belichtung in die *trans-trans*-Form übergeführt werden konnte.

Totalreduktionen des Diphenyl-diacetylens, die zum α,δ -Diphenylbutan führen müßten, wurden bis jetzt noch nicht ausgeführt. Das Diphenylbutan ist bekannt, es wird bei der Reduktion von Diphenylbutylen mit Jodwasserstoff und Phosphor im Rohr oder nach Sabatier und Senderens⁶⁾ auch katalytisch aus Phenyl-acetylen mit reduziertem Kupfer bei 190—250° neben Äthyl-benzol erhalten.

Wir haben jetzt mit Hilfe unseres kolloidalen Palladiums in Eisessiglösung Total- und Halb reduktionen von Diphenyl-diacetylen ausgeführt. Die völlige Hydrirung führte uns unter äußerst schneller

¹⁾ Strauß, A. 342, 261. ²⁾ A. 342, 261. ³⁾ A. 342, 258 [1905].

⁴⁾ B. 20, 3082 [1887]. ⁵⁾ A. 342, 238 [1905].

⁶⁾ C. r. 185, 87—89; C. 1902, II, 504.

Addition der berechneten Menge Wasserstoff in quantitativer Ausbeute zum α,δ -Diphenyl-butan. Während Strauß aus Diphenyl-diacetylen mit verkupfertem Zinkstaub neben *cis-trans*-Diphenyl-butenen *cis-cis*-Diphenyl-butadien vom Schmp. 70–70.5° erhielt, ist es uns gelungen, bei Verwendung der theoretisch nötigen Menge Wasserstoff ein aus Krystallen und Öl bestehendes Gemisch zu gewinnen, das neben 25% *cis-cis*- α,δ -Diphenyl- α,γ -butadien ca. 75% *cis-trans*- α,δ -Diphenyl- α,γ -butadien enthielt. Das *cis-trans*-Isomere ist durch Reduktion des Diphenyl-diacetylens noch nicht hergestellt worden. Strauß erhielt es aus dem *trans-trans*- α,δ -Diphenylbutenin durch tagelanges Kochen der alkoholischen Lösung mit verkupfertem Zinkstaub. Das ölige *cis-trans*-Isomere erstarrte nach kurzer Belichtung in direktem Sonnenlicht zu einer festen blättrigen Masse, die zwischen 145–148° schmolz und nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig die blau fluorescierenden Blättchen des *trans-trans*- α,δ -Diphenyl- α,γ -butadiens abschied.

Experimenteller Teil.

Herstellung des kolloidalen Palladiums.

Zur Darstellung eines ca. 20% Palladium enthaltenden kolloidalen Palladiumpräparates nahmen wir 16.0 g der Schutzkolloidlösung, die durch Erhitzen von Glutin mit Essigsäure hergestellt worden war und 50% abgebautes Glutin enthielt. Zu dieser Flüssigkeit wurden 4 g (ber. 3.996 g) Palladiumchlorür, die in wenig Wasser gelöst waren, hinzugegeben. Die klare dunkelbraune Lösung wurde schwach ammoniakalisch gemacht und mit Hydrazinhydrat tropfenweise versetzt. Unter starkem Schäumen und Gasentwicklung färbte sich die Flüssigkeit tief braunschwarz und wurde nach Beendigung der Reduktion der Dialyse gegen Wasser so lange unterworfen, bis das Außenwasser keine Chlorreaktion mehr zeigte. Hierauf wurde die Kolloidlösung vorsichtig eingedampft und endlich im Vakuum zur Trockne gebracht. Die Substanz bildet schwarze, glänzende Lamellen, die leicht von der Glaswand abspringen, in Wasser und Eisessig leicht löslich sind und deren Lösung mit verdünnten Mineralsäuren nicht ausflockt.

Die Bestimmung des Palladiums geschah durch einfaches Glühen, zuerst vorsichtig mit dem Bunsen-Brenner, schließlich am Gebläse. Der Glührückstand wird mit verdünnten Säuren und Wasser ausgelaugt und zur Gewichtskonstanz gebracht.

0.3214 g Sbst.: 0.0556 g Pd. — 0.0749 g Sbst.: 0.0128 g Pd.

Gef. Pd 17.30. 17.09.

Die Analyse ergibt einen Prozentgehalt von 17.2% statt 20%, was dem Umstand zuzuschreiben ist, daß immer eine gewisse Menge Palladiumchlorür sich der Reduktion entzieht und bei der Dialyse in das Außenwasser übergeht.

Die Ausführung der Wasserstoffabsorption und der Knallgas-katalyse fand in einem Schüttelrohr statt, das mit einer Hempelschen Gasbürette verbunden war und durch die Hugershoffsche Vorrichtung in Schüttelbewegung versetzt werden konnte.

Reduktion des Phenyl-acetylens.

2.04 g (0.02 Mol.) Phenylacetylen wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.1 g kolloidalem Palladium in 10 ccm Eisessig zusammen in das Schüttelrohr gebracht. Die Reduktion war nach Aufnahme von 889 ccm (760 mm, 0°) Wasserstoff beendet, die berechnete Menge betrug 897.26 ccm. Nach Zugabe von Wasser wurde die entstehende ölige Schicht leicht von der wässrigen getrennt, entsäuert, getrocknet und destilliert. Der Siedepunkt lag bei 134.5°, das Reduktionsprodukt war das erwartete Äthyl-benzol.

Die Halbreduktion wurde ebenfalls mit 2.04 g ausgeführt. Die Reduktion wird nach Aufnahme von 449 ccm Wasserstoff (760 mm, 0°) durch schnelles Durchleiten eines Kohlendioxydstromes unterbrochen, das Reaktionsprodukt mit Wasser gefällt, mit Kaliumcarbonat entsäuert und getrocknet. In der Hauptsache bestand das Reduktionsprodukt aus Styrol, was durch Bromierung festgestellt wurde. Geringe Mengen Phenylacetylen waren vorhanden. Die Hydrogenisation erforderte einige Stunden.

Reduktion des Tolans.

Eine Lösung von 0.89 g (0.005 Mol.) Tolan und 0.1 g kolloidalem Palladium in 20 ccm Eisessig wurde mit Wasserstoff geschüttelt. Der gefundene Wert von 229 ccm (760 mm, 0°) schließt sich dem berechneten (224.3 ccm, 760 mm, 0°) gut an. Bei Wasserzusatz schied in einer Kältemischung die Eisessiglösung farblose Krystalle ab, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 52° schmolzen und sich als Dibenzyl erwiesen.

Die partielle Reduktion wurde mit 0.89 g Tolan (0.005 Mol.), 0.1 g kolloidalem Palladium und 112.2 ccm (760 mm, 0°) Wasserstoff in 20 ccm Eisessig ausgeführt. Die Reaktionsflüssigkeit gab nach Wasserzusatz eine milchige Trübung, die in Äther gelöst wurde. Der entsäuerte und getrocknete Äther hinterließ neben wenigen Krystallen, die zwischen 92—105° schmolzen, ein Öl, Isostilben, das nach Zusatz von wenig Jod im direkten Sonnenlicht in ca. 25 Min. zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, zeigten die Krystalle den Schmelzpunkt des Stilbens (Mischprobe). Die Umlagerung mit rauchender Salpetersäure war nach 35 Minuten beendet. Das mit wenig Öl verunreinigte Produkt erwies sich nach dem Umkristallisieren ebenfalls als Stilben.

Reduktion des Diphenyl-diacetylens.

Wir haben das Diphenyl-diacetylen aus Phenylacetylenkupfer¹⁾ nach den Angaben von Strauß²⁾ durch Oxydation mit Ferricyankalium hergestellt. Der entstandene Niederschlag wird am einfachsten im Soxhlet-Apparat mit Aceton extrahiert.

Die Totalreduktion wurde mit 0.202 g (0.001 Mol.) Diphenyldiacetylen in 20 ccm Eisessig mit 0.1 g kolloidalem Palladium ausgeführt. Die verbrauchte Menge Wasserstoff entsprach genau der theoretisch berechneten. Die Eisessiglösung des Reaktionsproduktes wurde mit Wasser versetzt und das milchig-trübe Gemisch mit Äther ausgeschüttelt, der Äther entsäuert und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterließ ein öliger Rückstand, der in einer Kältemischung nach kurzem Reiben mit dem Glasstabe erstarrte. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigten die Krystalle den Schmp. 52° des gewünschten α, δ -Diphenyl-butans.

Mit 1.01 g (0.005 Mol.) Diphenyl-diacetylen führten wir in 20 ccm Eisessig mit 0.1 g kolloidalem Palladium die Halb reduktion aus. Nach Verbrauch von 224.3 ccm Wasserstoff unterbrachen wir die Hydrierung durch Einleiten eines Kohlendioxydstromes. Die Reaktionsflüssigkeit wird mit Wasser versetzt, ausgeäthert, der Äther entsäuert und getrocknet. Nach Entfernung des Äthers im Dunkeln hinterbleibt ein gelbliches Öl, das mit einigen Krystallen durchsetzt ist. Die Menge der Krystalle betrug ungefähr 0.25 g. Nach dem Abpressen auf Ton zeigten sie den Schmp. 65—69°; durch Umkristallisieren aus Methylalkohol wurde der Schmelzpunkt des *cis-cis*- α, δ -Diphenyl- α, γ -butadiens erhalten.

Das gelbe Öl wurde kurze Zeit dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Die entstandene Krystallmasse schmolz roh zwischen 145—148°, erreichte nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt des *trans-trans*- α, δ -Diphenyl- α, γ -butadiens und zeigte auch dessen charakteristische, blau fluoreszierende Blättchen. Das Öl war demnach die *cis-trans*-Form.

Die Versuche werden fortgesetzt.

246. Arthur Kötz und Ernst Schaeffer: Reduktion von Oxymethylen-Verbindungen.

(Eingegangen am 14. Juni 1912.)

Die durch Einwirkung von Ameisensäureestern auf reaktivierenden Gruppen benachbarte Methylengruppen entstehenden Oxymethylen-Verbindungen, wie z. B. Oxymethylen-acetessigester, -benzylcyanid, -6-cyclohexanon-1, -6-methyl-2-(bezw. -3-)cyclohexanon-1, -6-isopropyl-2-methyl-5-cyclohexanon-1 (Oxymethylen-menthon) und Oxymethylen-campher, sowie die aus diesen gebildeten Abkömmlinge mit den

¹⁾ Baeyer, B. 15, 54 [1882].

²⁾ A. 342, 223.