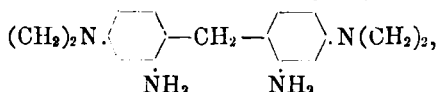


4.4'-Tetramethyldiamino-2.2'-diamino-diphenyl-methan,



erleidet bekanntlich beim Erhitzen mit Salzsäure unter Ammoniak-Austritt Acridin-Ringschluß¹⁾. Einige der vorerwähnten Verbindungen, insbesondere 7, 9, 11 und 12 boten willkommene Gelegenheit zur Prüfung der Frage, ob ein solcher Ringschluß auch bei der Aufeinanderwirkung von NH₂ und N(CH₃)₂ oder N(CH₃)₂ und N(CH₃)₂ stattfinden kann. Das scheint nun nicht der Fall zu sein, oder zum mindesten nicht unter den Bedingungen, unter denen 2 Aminogruppen auf einander wirken: erhitzt man mit Salzsäure nicht allzu hoch (bis 160°) und nicht allzu lange, so erleiden die Basen keine Veränderung; läßt man Salzsäure energischer einwirken, so beginnt geringe Zersetzung, indem Formaldehyd auftritt, eine Abspaltung von Methyl-, Dimethyl- oder Trimethylamin ließ sich aber nicht wahrnehmen, so daß man für die Acridin-Ringbildung, falls eine solche sich überhaupt wird erzielen lassen, nach ganz andren Bedingungen wird suchen müssen.

Den chemischen Fabriken Leopold Cassella & Co. in Mainkur und Elektron in Griesheim möchten wir zum Schuß für die Überlassung einer größeren Quantität tertiärer aromatischer Basen, die wir für die vorstehende Untersuchung benötigten, auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank sagen.

401. C. Paal und Arthur Karl: Über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der Katalysatoren.

II. Versuche mit Palladium als Wasserstoff-Überträger.

[Mitteil. aus dem Pharmazeut.-chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1913.)

In der ersten Mitteilung²⁾ wurde über das merkwürdige Verhalten berichtet, welches auf Metallpulvern niedergeschlagenes Palladium gasförmigem Wasserstoff gegenüber zeigt. Während auf Magnesium, Nickel oder Kobalt niedergeschlagenes Palladium Wasserstoff zu aktivieren und auf ungesättigte organische Verbindungen zu übertragen vermag, verliert es diese Eigenschaft, wenn es

¹⁾ Biehringer, J. pr. [2] 54, 241 [1896].

²⁾ B. 44, 1013 [1911].

auf Aluminium, Eisen, Kupfer, Zink, Silber, Zinn oder Blei präzipitiert wird.

Die Versuche wurden in dem von dem einen von uns und Gerum beschriebenen, mit Gasbürette versehenen Schüttelgefäß¹⁾ ausgeführt, das, um die Metallpulver bequem hineinbringen zu können, eine kleine Abänderung erfahren hatte, die durch eine der ersten Mittheilung (l. c.) beigefügte Figur veranschaulicht wird.

Als durch den aktivierten Wasserstoff leicht reduzierbare Verbindungen waren flüssige, ungesättigte Fettsäure-Ester und zwar flüssige Fette, wie Lebertran und Baumwollsaamenöl gewählt worden, welche, wie die Versuche von Paal und Roth²⁾ gezeigt haben, durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in die festen, gesättigten Fette übergehen, die in den letzten Jahren unter der Bezeichnung »gehärtete Öle« bekannt geworden sind.

Im Anschlusse an diese Versuche war es von Interesse, festzustellen, ob die antikatalytische Wirkung der vorstehend angeführten Metalle ausschließlich an den metallischen Zustand gebunden ist, oder ob sie sich auch an ihren Verbindungen äußern würde.

Wir berichten vorerst über das Verhalten der Oxyde bzw. Hydroxyde und Carbonate des Bleis, Cadmiums, Zinks, Aluminiums und Eisens und von den nicht antikatalytisch wirkenden Metallen (Mg, Ni und Co) über das Verhalten des Magnesiumoxyds.

Die Palladinierung dieser Verbindungen geschah durch Behandeln mit Palladochlorid in wäßriger, ganz schwach salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur oder ganz gelinder Wärme, nicht über 40—50°, wobei sich das Palladiumhydroxydul auf den in Pulverform angewandten Katalysatorträgern als dünne, festhaftende Schicht niederschlug. Da das Palladocarbonat PdCO_3 nicht existenzfähig ist, so wird auch bei der Umsetzung der Metallcarbonate mit Palladochloridlösung Palladiumhydroxydul unter Kohlensäure-Entwicklung auf ersteren niedergeschlagen.

Nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen in vacuo bei Zimmertemperatur wurden die Präparate in Gestalt feiner Pulver erhalten, die durch den Überzug von Palladiumhydroxydul bräunlich gelb gefärbt waren. Um dieses in elementares Palladium überzuführen, wurden abgewogene Mengen des Pulvers in das eingangs erwähnte Schüttelgefäß (Stopfen-Ente) gebracht, gut mit Äther durchfeuchtet (s. die 1. Mittheilung!) und reiner Wasserstoff durchgeleitet. Die Reduktion zu Palladium vollzieht sich nach kurzer Zeit bei Zimmertemperatur, kenntlich an der Graufärbung des Pulver. Nachdem durch den Wasserstoff Luft und Äther vollständig verdrängt sind,

¹⁾ B. 41, 813 [1908]. ²⁾ B. 41, 2282 [1908]; 42, 1541 [1909].

wird, wie in der ersten Mitteilung angegeben (l. c.), das Schüttelgefäß mit der Wasserstoff enthaltenden Gasbürette verbunden, das flüssige Fett unter Vermeidung des Luftzutritts eingesogen, das Gasvolumen in der Bürette notiert, der Schüttelapparat in Gang gesetzt und der verbrauchte Wasserstoff von Zeit zu Zeit an der Bürette abgelesen.

1. Versuche mit palladiniertem Bleicarbonat.

Für die Versuche wurden 3 Präparate verwendet, von denen das erste durch Fällung einer wäßrigen Lösung der 1 g PbCO_3 äquivalenten Menge Bleinitrat mit Sodalösung in der Kälte, sorgfältiges Auswaschen und nachfolgende Digestion des in wenig Wasser suspendierten Niederschlages mit der 0.006 g Palladium entsprechenden Menge Palladochloridlösung erhalten wurde. Unter häufigem Umschütteln trat nach einiger Zeit Entfärbung der Lösung ein, und der Niederschlag färbte sich durch das darauf niedergeschlagene Palladiumhydroxydul gelblich. Das Filtrat war frei von Palladium. Das 2. Präparat gewannen wir durch Fällung eines Gemisches der wäßrigen Lösungen von 1.24 g Bleinitrat und von 0.01 g PdCl_2 mit Sodalösung. Der entstandene Niederschlag von basischem Bleicarbonat enthielt ebenfalls sämtliches Palladium als Hydroxydul und zeigte gelbliche Farbe. Das 3. Präparat wurde aus 2 g käuflichem, reinem, basischem Bleicarbonat, nachdem es mit Wasser fein verrieben war, durch längeres Schütteln mit einer wäßrigen Lösung von $0.017 \text{ g PdCl}_2 = 0.01 \text{ g Pd}$ dargestellt.

Die für 3 Versuche dienenden Präparate wurden nach dem Auswaschen und Trocknen in der angegebenen Art im Schüttelgefäß mit Wasserstoff reduziert, wodurch sie sich grau färbten und dann zum ersten Präparat 3 g, zum zweiten 2 g und zum dritten 4 g Baumwollsaamenöl gegeben. Alle 3 Versuche verliefen vollständig negativ. Weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei Anwendung von Wärme ($50-60^\circ$) und eines schwachen Überdrucks unter ständigem Schütteln wurde Wasserstoff absorbiert, und das Fett blieb unverändert.

II. Versuch mit palladiniertem Cadmiumcarbonat.

Wenn auch der Einfluß des elementaren Cadmiums auf die wasserstoff-aktivierende Wirkung des Palladiums noch nicht festgestellt ist, so haben wir es doch in Form seines Carbonats in die Versuche mit einbezogen, um es mit der Wirkung des ihm nahe stehenden Zinks bezw. dessen Carbonats vergleichen zu können.

.2 g feinpulveriges, mit Wasser verriebenes Cadmiumcarbonat wurden in der schon angegebenen Weise mit einer schwach sauren, wäßrigen Lösung von $0.017 \text{ g PdCl}_2 = 0.01 \text{ g Pd}$ geschüttelt und das so erhaltene trockne Präparat nach vorhergehender Reduktion mit Wasserstoff im Schüttelgefäß mit 2 g Baumwollsaamenöl zusammengebracht. Beim Schütteln bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck fand keine Wasserstoff-

absorption statt. Bei geringem Überdruck, ca. 30 cm Quecksilber, wurden in 15 Minuten 3.4 ccm Wasserstoff verbraucht. Erst bei gleichzeitiger Anwendung von Überdruck und Wärme¹⁾ begann eine lebhaftere Absorption von Wasserstoff, und zwar wurden in 55 Minuten 63 ccm Wasserstoff verbraucht. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens gelang es, 191.8 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) auf das Baumwollsaamenöl zu übertragen. Dauer des Schüttelns unter Überdruck und Wärme 6½ Stunden.

Das reduzierte Fett bildete eine feste, weiße Masse, die bei 54° zu sintern begann, bei 65° geschmolzen war und nunmehr die Jodzahl 10.9 besaß.

III. Versuche mit palladiniertem Zinkoxyd und Zinkcarbonat.

2 g reines, käufliches Zinkoxyd wurden mit 0.017 g $\text{PdCl}_2 = 0.01$ g Pd in der angeführten Weise palladiert und im Schüttelgefäß mit 3 g Baumwollsaamenöl zusammengebracht. Die Absorption des Wasserstoffs ging beim Schütteln bei Zimmertemperatur nur sehr langsam vor sich. Erst durch wiederholte Anwendung von Überdruck und Wärme während im ganzen 11 Stunden trat teilweise Reduktion des Fettes ein und es resultierte ein bei 38° sinterndes, bei 48° klar geschmolzenes Produkt mit der Jodzahl 42.2.

In gleicher Weise wurden 2 g reinstes Zinkcarbonat mit 0.017 g $\text{PdCl}_2 = 0.01$ g Pd palladiert, im Schüttelgefäß mit Wasserstoff reduziert und 4 g Baumwollsaamenöl eingesaugt. Beim Schütteln in der Kälte und bei Atmosphärendruck nahm das Öl in 1 Stunde nur 10.4 ccm Wasserstoff auf. Auch bei diesem Versuche trat eine vermehrte Wasserstoffabsorption erst beim Schütteln unter Druck und Wärme ein. Die Reduktion des Fettes war erst nach 11 Stunden 50 Minuten beendet. Es bildete eine weiße, harte, bei 50° sinternde, bei 65° geschmolzene Masse mit der Jodzahl 0.41.

IV. Versuch mit palladiniertem Eisenhydroxyd.

Die 2 g Eisenhydroxyd äquivalente Menge reines sublimiertes Eisenchlorid wurde in wäßriger Lösung mit Kalilauge gefällt und der ausgewaschene, in Wasser suspendierte Niederschlag mit 0.01 g $\text{PdCl}_2 = 0.006$ g Pd in der Kälte geschüttelt. Das palladierte Produkt, getrocknet und fein zerrieben, wurde im Schüttelgefäß im Wasserstoffstrom reduziert und 2 g Lebertran eingesaugt. Ohne Anwendung

¹⁾ Die Erwärmung des Schüttelgefäßes auf ungefähr 50–60° geschah durch einen darunter gestellten Mikrobrenner, der nur während des Schüttelns in Tätigkeit trat. Die Ablesung des Gasvolumens in der Bürette wurde selbstverständlich erst dann vorgenommen, wenn das Schüttelgefäß sich wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte.

von Überdruck und Wärme waren nach $1\frac{3}{4}$ -stündigem Schütteln nur 2 ccm Wasserstoff absorbiert worden. Hierauf wurde unter Überdruck und Wärme weiter geschüttelt und so in 18 Stunden 50.7 ccm Wasserstoff absorbiert. Dann blieb der Apparat 22 Tage in Ruhe, während welcher Zeit ständig eine geringe Wasserstoffabsorption stattfand, die durchschnittlich 4—5 ccm täglich betrug. Im Schüttelgefäß hatten sich Wassertröpfchen abgesetzt, das ursprünglich rostfarbige Eisenhydroxyd sich schwarz gefärbt und das Fett war fest geworden. Die Wasserbildung deutete darauf hin, daß neben der Hydrogenisation des Fettes auch Reduktion des Eisenhydroxyds stattgefunden hatte.

Um festzustellen, wie weit die Reduktion des letzteren gegangen war, wurde der Inhalt des Schüttelgefäßes mit Chloroform behandelt, das gelöste Fett vom Niederschlag getrennt und dieser rasch in vacuo getrocknet. Das Fett bildete nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels eine feste, weiße Masse. Von dem reduzierten Eisenoxyd wurden 0.12 g abgewogen, in einem Kölbchen unter Durchleiten von Kohlendioxyd in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit $\frac{1}{100}$ -n. Kaliumpermanganat-Lösung titriert, wovon 31.5 ccm verbraucht wurden, während sich die zur Oxydation von 0.12 g FeO erforderliche Menge Kaliumpermanganat-Lösung zu 33.4 ccm berechnet. Die verbrauchte Kaliumpermanganat-Menge entspricht somit einem Gehalt der Substanz von 94.17 % Eisenoxydul.

Es war also neben dem Fett auch das Eisenhydroxyd und zwar zum Oxydul reduziert worden.

V. Versuch mit palladiniertem Aluminiumhydroxyd.

Die 2 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ entsprechende Menge Aluminiumsulfat wurde mit Ammoniak gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit der 0.006 g Palladium äquivalenten Menge Palladochloridlösung geschüttelt.

Das so erhaltene, in vacuo getrocknete, fein zerriebene und im Schüttelgefäß mit Wasserstoff reduzierte Produkt brachten wir mit 6 g Baumwollsamensöl zusammen. Nach zweistündigem Schütteln bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck waren nur 0.6 g Wasserstoff absorbiert worden. Nach Erzeugung eines geringen Überdrucks wurde weitere 70 Minuten geschüttelt und wieder nur 2.6 ccm Wasserstoff absorbiert. Erst nach gleichzeitiger Anwendung von Druck und Wärme setzte eine etwas lebhaftere Absorption ein, doch wurden in 6 Stunden auch nur 65.4 ccm Wasserstoff verbraucht. In $31\frac{1}{2}$ Stunden wurden so im ganzen 408.2 ccm Wasserstoff (0° , 760 mm) vom Fett aufgenommen. Dieses bildete eine feste, weiße Masse, die bei 47° sinterte und bei 58° geschmolzen war, mit der Jodzahl 22.2.

VI. Versuch mit palladiniertem Magnesiumoxyd.

0.5 g reines Magnesiumoxyd (*Magnesia usta*) wurden in angegebener Art mit der 0.005 g Palladium entsprechenden Menge Palladochloridlösung behandelt und zu dem erhaltenen Produkt im Schüttel-

gefäß nach erfolgter Reduktion im Wasserstoffstrom 4 g Lebertran gegeben. Die Reduktion setzte mit Beginn des Schüttelns sofort ein:

Zeit in Minuten	5	11	18
Absorb. H in ccm	18.8	38.2	60.4

Der Apparat blieb dann 70 Minuten in Ruhe, während welcher Zeit noch weitere 24.2 ccm Wasserstoff verbraucht wurden. Dann wurde wieder 125 Minuten geschüttelt und dabei 46.2 ccm Wasserstoff absorbiert. Das Fett war nunmehr durch die stetig fortschreitende Reduktion so konsistent geworden, daß es durch Schütteln nicht mehr bewegt werden konnte. Es wurde daher unter Überdruck und Wärme weiter geschüttelt und so in 14 Stunden eine Aufnahme von 425.8 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) erzielt. Das weiße, reduzierte Fett begann bei 46° zu sintern, war bei 60° geschmolzen und zeigte die Jodzahl 4.3.

Ein Vergleich der vorstehend angeführten Versuche mit den in der ersten Mitteilung (l. c.) beschriebenen ergibt, daß jene Metalle, die auf Palladium antikatalytisch wirken, unter den gleichen Versuchsbedingungen auch in Gestalt ihrer Oxyde, Hydroxyde und Carbonate die wasserstoff-aktivierende Wirkung des auf ihnen niedergeschlagenen Palladiums aufheben. Am deutlichsten zeigt sich dies beim palladierten basischen Bleicarbonat, das, wie das Metall selbst, unter allen Umständen die katalytische Wirkung des Palladiums vernichtet. Palladiertes Cadmiumcarbonat, Zinkoxyd, Zinkcarbonat, Eisenhydroxyd und Aluminiumhydroxyd sind, wie die palladierten Metalle, bei gewöhnlichem Druck entweder gar nicht oder nur in geringem Grade befähigt, Wasserstoff auf ungesättigte organische Verbindungen zu übertragen, während bei Überdruck und erhöhter Temperatur eine wenn auch schwache Wasserstoff-Aktivierung stattfindet. Andererseits lehrt der Versuch mit palladiertem Magnesiumoxyd, daß es, wie das Metall, die katalytische Wirkung des Palladiums nicht beeinflußt, ja daß der Reduktionsprozeß unter gleichen Bedingungen beim Oxyd noch energischer verläuft wie beim Metall, was wohl auf die größere Oberflächenentwicklung des ersteren zurückgeführt werden muß.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.