

nitrat-Lösung nachgewiesen werden kann. Auf Zusatz derselben fällt ein dicker Niederschlag von Bromsilber und Knallsilber aus. Durch kochendes Wasser läßt sich ihm das Knallsilber entziehen, das sich beim Abkühlen reichlich in schönen, nadelförmigen Krystallen abscheidet.

Namentlich zur raschen Bereitung wäßriger Lösungen von Knallsäure scheint die Brom-oximido-essigsäure geeignet. Man löst sie in Wasser auf und versetzt die Lösung, nachdem alle Kohlensäure entwichen ist, mit der berechneten Menge von Silbercarbonat. Ist aller Bromwasserstoff gebunden und löst sich der aus einer Probe des Filtrats mit Silbernitrat gefällte Niederschlag klar in heißem Wasser auf, so stellt das Filtrat eine reine, wäßrige Knallsäure-Lösung vor, die nur noch durch Kohlensäure verunreinigt ist.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

## 509. C. Paal und E. Windisch: Über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der Katalysatoren.

### III. Versuche mit Platin als Wasserstoff-Überträger.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1913.)

Im Anschlusse an die beiden ersten Mitteilungen<sup>1)</sup> haben wir das Verhalten des auf Metallpulvern und unlöslichen Metallverbindungen niedergeschlagenen Platins als Wasserstoff-Überträger geprüft, und zwar diente wieder als zu reduzierende Substanz ein flüssiges Fett, das Baumwollsamöl. Neben den 11 Metallen Magnesium, Aluminium, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink, Silber, Zinn, Blei und Wismut wurden auch Magnesiumoxyd, Magnesiumcarbonat, basisches Bleicarbonat und basisches Wismutnitrat in den Kreis der Untersuchung gezogen. Die hierbei erzielten Ergebnisse sind insofern nicht völlig mit denen der in den beiden ersten Mitteilungen (l. c.) beschriebenen Palladium-Versuche vergleichbar, als die platiniierten Präparate im Schüttelgefäß mit dem zu reduzierenden, flüssigen Fett gemischt und dann erst die Luft durch Wasserstoff verdrängt wurde. Hierbei konnte, obwohl während des Durchleitens des Gases nicht geschüttelt wurde, doch eine unbekannte, freilich nur geringe Menge Wasserstoff in jenen Fällen schon vor Beginn des eigentlichen Versuches aufgenommen worden sein, bei

<sup>1)</sup> B. 44, 1013 [1911]; 46, 3069 [1913].

denen nicht antikatalytisch wirkende Metalle oder deren Verbindungen zur Anwendung kamen. Ein weiterer Unterschied ergab sich bei den Versuchen mit platiniierten Metalloxyden und Carbonaten gegenüber den analogen palladinierten Metallverbindungen dadurch, daß die Platinierung durch Einwirkung von Sodalösung und Hydrazinhydrat auf Platinchlorid-Lösung stattfand, in der die Oxyde bzw. Carbonate suspendiert waren, wodurch das Platin als Metall auf den Katalysator-Trägern präzipitiert wurde, während die Palladinierung durch Einwirkung von Palladochlorid-Lösung auf die Oxyde und Carbonate stattfand, auf die sich Palladohydroxyd niederschlug, das erst nachträglich durch Wasserstoff zum Metall reduziert wurde. Gewisse Beobachtungen, über die später berichtet werden soll, weisen nämlich darauf hin, daß es für die Wirksamkeit des als Wasserstoff-Überträger dienenden Palladiums oder Platins nicht gleichgültig ist, in welcher Weise die Reduktion zum Metall stattfindet<sup>1)</sup>.

Wenn also die Bedingungen, unter denen die Platin-Versuche angestellt wurden, nicht ganz mit denen der Palladium-Versuche übereinstimmen, so zeigte sich doch, daß dieselben Metalle, die auf Palladium eine antikatalytische Wirkung ausüben, in fast genau derselben Art auch das Platin beeinflussen. Dasselbe gilt auch für die Metallverbindungen.

#### Versuche mit platiniierten Metallpulvern.

Die Platinierung der Metallpulver, die vorher durch Waschen mit Alkohol und Äther gereinigt worden waren, geschah durch Schütteln mit einer Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure und zwar ließen wir auf je 2 g des Metallpulvers die 0.05 g Platin entsprechende Menge der Platinchlorid-Lösung einwirken. Die Platinierung des Magnesiums wurde in wäßrig-alkoholischer Lösung vorgenommen, weil platiniiertes Magnesium Wasser unter Wasserstoff-Entwicklung

<sup>1)</sup> Die in dieser und den beiden ersten Mitteilungen (l. c.) beschriebenen Versuche bilden einen Teil einer umfangreicheren Untersuchung, die im Anschlusse an die Arbeiten von Paal und Roth über die Reduktion der Fette mit kolloidalem Palladium (B. 41, 2285 [1908]; 42, 1541 [1909]) in den Jahren 1909—1911 ausgeführt worden waren und den Zweck hatten, an Stelle der für die technische Anwendung unbrauchbaren Fett-Reduktions-Methode mittels des kolloidalen Palladiums ein brauchbareres Verfahren und eine geeignetere Anwendungsform der als Wasserstoff-Überträger dienenden Platinmetalle zu finden, worüber a. a. O. berichtet werden soll. Bisher sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen nur nach der technischen Seite hin in den D. R.-P. Nr. 236488, 256500 und 260885 und den analogen Auslands-patenten veröffentlicht worden.

zersetzt. Zink wurde als käuflicher Zinkstaub, der vorher zur Entfernung des Zinkoxyds mit Ammoniak behandelt worden war und als Zinkfeilicht von chemisch reinem Metall, Zinn als Pulver und als Schwamm verwendet. Elementares Silber und Wismut stellten wir uns in feiner Verteilung aus Chlorsilber bzw. Wismutoxychlorid durch Reduktion mit alkalischer Traubenzucker-Lösung dar. Die platiniierten Metalle wurden mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und in vacuo getrocknet. Nur beim platiniierten Magnesium unterblieb das Waschen mit Wasser.

Die platiniierten Metallpulver mit 2.5% Pt kamen in Mengen von je 2 g in das in der ersten Mitteilung abgebildete Schüttelgefäß (l. c. S. 1015) und wurden dann mit einer abgewogenen Quantität des zu reduzierenden flüssigen Fettes vermischt. Hierauf verdrängte man die Luft durch reinen Wasserstoff, worauf das Schüttelgefäß mit einer ebenfalls Wasserstoff enthaltenden Gasbürette verbunden (Quecksilber als Sperrflüssigkeit), das Gasvolumen in der Bürette notiert, der Schüttelapparat in Gang gesetzt und von Zeit zu Zeit die Volumenabnahme an der Gasbürette abgelesen wurde.

Wie eingangs erwähnt, könnte schon beim Durchleiten von Wasserstoff behufs Verdrängung der Luft aus dem Schüttelgefäß etwas Wasserstoff aufgenommen werden, der sich der Beobachtung entzieht. Da aber während der Luftverdrängung der Apparat in Ruhe blieb, dürfte erfahrungsgemäß die Wasserstoff-Absorption auch bei Anwendung der nicht antikatalytisch wirkenden Metalle nur unbedeutend gewesen sein.

### I. Versuch mit platiniiertem Magnesium.

2 g platiniiertes Magnesiumpulver, 0.05 g Platin enthaltend, wurden im Schüttelgefäß mit 4 g Baumwollsaamenöl gemischt und nach Verdrängung der Luft durch reinen Wasserstoff der Schüttelapparat in Gang gesetzt. Nach 90 Minuten waren 9 ccm Wasserstoff<sup>1)</sup> aufgenommen worden. Hierauf wurde unter gleichzeitiger Anwendung eines schwachen Überdruckes und gelinder Wärme 13<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden weiter geschüttelt. Das vorher flüssige Fett war nach Verlauf dieser Zeit in eine harte, bei 70—71° klar geschmolzene Masse übergegangen, die die Jodzahl 4.75 besaß.

### II. Platiniiertes Aluminium.

2 g Aluminiumpulver mit 2.5% Platin, 4 g Baumwollsaamenöl. Nach halbstündigem Schütteln wurden 4 ccm Wasserstoff aufgenommen,

<sup>1)</sup> Alle in der Mitteilung angeführten Wasserstoff-Volumina sind auf 0° und 760 mm Druck reduziert.

nach einstündigem Schütteln unter Überdruck bei Zimmertemperatur weitere 6.8 ccm Wasserstoff.

Dann wurde noch 10 $\frac{1}{2}$  Stunden unter zeitweiliger Anwendung von Überdruck und Wärme geschüttelt, wobei allmählich die Wasserstoff-Aufnahme immer geringer wurde und schließlich ganz aufhörte.

Das Fett war am Ende des Versuches etwas dickflüssiger geworden und zeigte die Jodzahl 80.

### III. Platiniertes Eisen.

2 g 2.5 % Platin enthaltendes Ferrum reductum und 4 g Sesamöl. Beim Schütteln, auch unter geringem Druck, fand keine Wasserstoff-Aufnahme statt. Bei gleichzeitiger Anwendung von Druck und Wärme wurden nach dreistündigem Schütteln 6.4 ccm Wasserstoff absorbiert. Das Fett blieb unverändert.

### IV. Platiniertes Nickel.

2 g Nickel aus mit Wasserstoff reduzierten Nickeloxydul, 2.5 % Platin enthaltend, wurde mit 4 g Baumwollsaamenöl drei Stunden lang geschüttelt unter Aufnahme von 42.8 ccm Wasserstoff. Hierauf wurde während 100 Minuten unter geringem Überdruck bei Zimmertemperatur geschüttelt und so weitere 34.2 g Wasserstoff absorbiert. Nach 9-stündigem Schütteln unter Druck und Wärme war das Fett erstarrt. Es schmolz bei 65° zu einer klaren Flüssigkeit und besaß die Jodzahl 15.5.

### V. Platiniertes Kobalt.

2 g Kobaltpulver, aus dem Oxyd durch Reduktion mit Wasserstoff dargestellt, mit 2.5 % Platin und 4 g Baumwollsaamenöl. Nach 30 Min. Schütteln waren 5 ccm Wasserstoff aufgenommen worden. 90 Min. langes Schütteln unter Druck ergab eine weitere Aufnahme von 50 ccm Wasserstoff. Nach sechsstündigem Schütteln unter zeitweiliger Einwirkung von Druck und Wärme (50—60°) zugleich waren nur mehr 46.3 ccm Wasserstoff absorbiert worden, worauf der Versuch abgebrochen wurde. Das Öl war dickflüssig geworden und besaß nunmehr die Jodzahl 86.

### VI. Platiniertes Kupfer.

2 g feinstes Kupferpulver (Naturkupfer C) mit 2.5 % Platin und 4 g Baumwollsaamenöl. Weder beim Schütteln unter gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur, noch bei Anwendung von Überdruck und Wärme fand Wasserstoff-Absorption statt. Das platinierte Kupfer war vollständig wirkungslos.

### VII. Platiniertes Zink.

a) 2 g Zinkstaub mit 2.5 % Platin, 4 g Baumwollsaamenöl. Nach 135 Minuten langem Schütteln fand eine Wasserstoff-Aufnahme von 14.7 ccm statt.

Über Nacht in Ruhe wurden dann noch 6 ccm Wasserstoff aufgenommen, worauf der Prozeß zum Stillstande kam und auch Schütteln unter Druck und Wärme resultatlos verlief. Das Öl war dementsprechend so gut wie unverändert geblieben.

b) 2 g Feilicht von chemisch reinem Zink mit 2.5 % Platin und 4 g Baumwollsaamenöl. Nach Absorption von 5.1 ccm Wasserstoff kam der Prozeß zum Stillstande.

### VIII. Platiniertes Silber.

2 g Silberschwamm mit 2.5 % Platin und 4 g Baumwollsaamenöl. Nach Verbrauch von 2.7 ccm Wasserstoff hörte die Absorption auch bei Anwendung von Druck und Wärme vollständig auf.

### IX. Platiniertes Zinn.

Ebenso negativ wie Silber verhält sich auch Zinn, das in Form von je 2 g Pulver bezw. Schwamm mit 2.5 % Platin zur Anwendung gelangte. Das zugesetzte Baumwollsaamenöl, je 4 g, blieb in beiden Versuchen ganz unverändert. Beim ersten Versuch mit platinierter Zinnpulver wurden nach sechsstündigem Schütteln ohne und mit Anwendung von Druck und Wärme 2.37 ccm, im 2. Versuch mit platinierter Zinnschwamm unter den gleichen Versuchsbedingungen nur 1.8 ccm Wasserstoff aufgenommen.

### X. Platiniertes Blei.

2 g Bleipulver mit 2.5 % Platin, 4 g Baumwollsaamenöl. Das Fett blieb unverändert. Im Laufe von 6 Stunden wurden nur 4 ccm Wasserstoff absorbiert; eine weitere Wasserstoff-Aufnahme fand dann nicht mehr statt.

### XI. Platiniertes Wismut.

2 g amorphes Wismut mit 2.5 % Platin und 4 g Baumwollsaamenöl. Nach einstündigem Schütteln ohne Überdruck bei Zimmertemperatur waren 4 ccm Wasserstoff verbraucht worden. Nach weiterem 12 $\frac{1}{2}$ -stündigen Schütteln unter Druck und Wärme war das Öl noch flüssig geblieben. Die Jodzahl war nur bis 95 zurückgegangen.

### Versuche mit platinierter Metallverbindungen.

Die Platinierung der Metallverbindungen Magnesiumoxyd, Magnesiumcarbonat, basisches Bleicarbonat und basisches Wismutnitrat erfolgte durch Digerieren der in Wasser aufgeschlämmten, feinen Pulver in Mengen von je 1 oder 2 g mit einer je 0.05 g Platin entsprechenden Lösung von Platinchloridchlorwasserstoff unter Zugabe von Sodalösung und ein paar Tropfen Hydrazinhydrat bei 40–50°. Das elementare Platin schlug sich als grauer Überzug auf den Pulvern quantitativ nieder, die dann mit Wasser gewaschen und in vacuo getrocknet wurden. Die Versuchsausführung geschah wie bei den platinierter Metallpulvern.

## XII. Platiniertes Magnesiumoxyd.

1 g reines Magnesiumoxyd (*Magnesia usta*) mit 5 % Platin und 4 g Baumwollsaamenöl  $1\frac{1}{2}$  Stunden geschüttelt, verbrauchten 30 ccm Wasserstoff. Das Schütteln wurde dann unter Anwendung von Druck und Wärme fortgesetzt, bis nur mehr ganz wenig Wasserstoff absorbiert wurde und das Fett beim Erkalten sofort erstarrte. Es bildete eine spröde, weiße Masse, die bei  $69^{\circ}$  klar geschmolzen war und die Jodzahl 4.5 besaß.

## XIII. Platiniertes basisches Magnesiumcarbonat.

2 g basisches Magnesiumcarbonat mit 2.5 % Platin und 4 g Baumwollsaamenöl. Die Wasserstoff-Absorption beim Schütteln unter normalem Druck und bei Zimmertemperatur war nur gering, nach 30 Minuten waren nur 2 ccm verbraucht worden. Unter zeitweiliger Anwendung von Überdruck und Wärme fand lebhaftere Absorption statt und nach  $14\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln war das Öl in eine spröde, weiße Masse übergegangen, die bei  $62^{\circ}$  zu sintern begann, bei  $70^{\circ}$  geschmolzen war und die Jodzahl 12.4 zeigte.

## XIV. Platiniertes basisches Bleicarbonat.

Es kamen 2 Präparate zur Anwendung. Das eine stellten wir aus der 2 g  $\text{PbCO}_3$  äquivalenten Menge Bleinitrat durch Fällung mit Sodalösung dar. Der Niederschlag wurde ausgewaschen und dann mit einer 0.05 g Platin entsprechenden Lösung von Platinchloridchlorwasserstoff mittels Hydrazinhydrat und Sodalösung platiniert. Das zweite Präparat wurde in gleicher Weise aus 2 g käuflichem, offizinellem Bleicarbonat gewonnen. In beiden Versuchen, die mit je 4 g Baumwollsaamenöl angestellt worden waren, blieb das Öl ganz unverändert, da beim Schütteln ohne und unter Anwendung von Druck und Wärme keine Wasserstoff-Absorption eintrat.

## XV. Platiniertes basisches Wismutnitrat.

2 g offizinelles basisches Wismutnitrat mit 2.5 % Platin und 4 g Baumwollsaamenöl absorbierten nach  $4\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln 8.9 ccm Wasserstoff. Über Nacht, während der Apparat in Ruhe blieb, waren noch 2.5 ccm Wasserstoff aufgenommen worden. Hierauf wurde noch  $5\frac{1}{4}$  Stunden unter Druck bei gelinder Wärme geschüttelt und hierbei noch eine Aufnahme von 6.1 ccm Wasserstoff erzielt, im ganzen also 17.5 ccm. Das Fett war dadurch nicht merklich verändert worden.

Aus den vorstehend angeführten Versuchen geht hervor, daß von den Metallen nur Magnesium und Nickel die Wasserstoff aktivierende Wirkung des Platins nicht beeinflussen, während Aluminium, Kobalt und Wismut diese Eigenschaft sehr stark abschwächen und Eisen, Kupfer, Zink, Silber, Zinn und Blei sie ganz aufheben.

Von den Verbindungen sind das Oxyd und Carbonat des nicht antikatalytisch wirkenden Magnesiums ebenfalls ohne Einfluß auf die Aktivität des Platins, während das Carbonat des Bleis sich wie das Metall verhält und auch das basische Nitrat des Wismuts, wie dieses selbst, das Platin fast vollständig passiviert.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 510. Heinrich v. Krannichfeldt: Synthese des 2.3-Dioxy-acetophenons.

(Eingegangen am 22. November 1913.)

Für die Ausführung der Synthese des 8-Oxy-flavons aus den Produkten der Säure-Spaltung mußte eine Komponente, das *r*-Acetobrenzcatechin, erst zugänglich gemacht werden. Obschon unterdessen das 8-Oxy-flavon von S. Ruhemann<sup>1)</sup> synthetisiert wurde, und damit sieben isomere Monooxy-Derivate dargestellt sind, beansprucht das bisher noch unbekannte *r*-Acetobrenzcatechin, als Vertreter der nicht sehr zahlreich bekannten *o*-Dioxy-acetophenone, ein großes Interesse. Seine Synthese wurde auf folgenden drei Wegen versucht, von denen nur der erste und dritte zum erwünschten Ziele führten:

- I. Aus 2.3-Dimethoxyphenyl-methyl-carbinol nach Klages<sup>2)</sup>,
- II. aus Guajacol-chloracetat nach der Methode von Fries und Finck<sup>3)</sup>,
- III. aus 2.3-Dimethoxy-zimtsäure nach der Methode von Posner<sup>4)</sup>.

I. Aus 2.3-Dimethoxyphenyl-methyl-carbinol<sup>5)</sup>.

15 g 2.3-Dimethoxyphenyl-methyl-carbinol werden bei einer Temperatur von ca. 30° unter Schütteln in eine Lösung von 30 g Kaliumbichromat in 150 g Wasser und 25 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit und Auftreten eines aromatischen Geruchs scheidet sich ein gelbes Öl aus. Hierauf leitet man sofort einen kräftigen Dampfstrom durch das Reaktionsgemisch. Das gebildete Keton geht mit den Dämpfen langsam als hellgelbes Öl über, während eventl. unangegriffenes Carbinol zurückbleibt; durch Aussalzen und Extrahieren des Destillats mit Äther erhält man es in einer Ausbeute von 65—68% der Theorie.

Das reine 2.3-Dimethoxy-acetophenon stellt eine fast farblose, lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, an-

<sup>1)</sup> B. 46, 2188 [1913].    <sup>2)</sup> B. 36, 3589 [1903].    <sup>3)</sup> B. 41, 4271 [1908].

<sup>4)</sup> A. 389, 118 [1912].    <sup>5)</sup> Klages, B. 36, 3589 [1903].