

Kaliumsalz, $KWF_4 \pm H_2O$.

Ber. K 12.35, W 58.02, F 23.96. Gef. K 12.12, W 57.85, F 23.63.

Ammoniumsalz, $(NH_4)WF_4 \pm H_2O$.

Ber. NH_4 6.09, W 62.16, F 25.67. Gef. NH_4 6.04, W 61.93, F 25.59.

Es ist auffällig, daß hiernach die Formel der Doppelfluoride ganz zum Unterschied von der der Molybdänfluoride nicht derjenigen der Wolframchloride entspricht. Auch diese Frage wird gegenwärtig noch eingehend studiert.

Berlin N, Wissenschaftl. chem. Laborat., den 14. September 1923.

**378. W. Schlenk und Theodor Weichselfelder:
Über Nickelwasserstoff, NiH_2 , und den Mechanismus der
Hydrierung mit Nickel-Katalysatoren.**

(Eingegangen am 1. September 1923.)

Für den chemischen Vorgang bei der katalytischen Hydrierung ungesättigter Verbindungen in Gegenwart von Nickel sind nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse noch zwei Erklärungsmöglichkeiten gegeben. Die eine besteht in der Annahme, daß im Lauf der Hydrierung das metallische Nickel den Wasserstoff auf seiner Oberfläche verdichtet (adsorbiert) und ihn durch diesen Vorgang aktiviert, so daß er die Reaktionsfähigkeit atomaren Wasserstoffs gewinnt. Als andere Erklärungsmöglichkeit kommt die Annahme einer labilen Verbindung zwischen dem Metall und dem Wasserstoff in Frage.

Die bisher bekannt gewordenen experimentellen Erfahrungen sprechen mehr für erstere Auffassung als für letztere. Zwar ist von mehreren Forschern festgestellt, daß feinverteiltes Nickel gasförmigen Wasserstoff aufnimmt. In allen derartigen Fällen waren aber die aufgenommenen Mengen so geringfügig, daß sie nach ihrer Größenordnung nur an Adsorption und keineswegs an Bildung einer stöchiometrisch definierten Verbindung denken ließen.

Eine Zusammenstellung älterer Arbeiten über das Verhalten von Nickel gegen Wasserstoff findet sich in Gmelin-Krauts Handbuch¹⁾. Von neueren Mitteilungen sei diejenige von Taylor und Burns²⁾ angeführt; diese Autoren stellten bei einem durch Reduktion von Nickeloxyd entstandenen Nickel eine Wasserstoff-Aufnahme fest in der Größenordnung zwischen Bruchteilen von 1 Vol. und (im Maximum) 4.15 Vol. auf 1 Vol. des Metalls.

Unstimmigkeiten zwischen den Resultaten der einzelnen Forscher im bezug auf die Größe der Wasserstoff-Aufnahme durch das Nickel haben zweifellos ihre Ursache darin, daß in keinem Falle etwas über die Größe der Oberfläche des Nickelpulvers bekannt war. Während der Verteilungsgrad beim Palladium wegen der raschen Diffusion des Wasserstoffs in diesem Metall für quantitative Versuche der Wasserstoff-Aufnahme eine untergeordnete Rolle spielt, ist er beim Nickel natürlich von ausschlaggebender Bedeutung, da bei letzterem Metall eine Wasserstoff-Diffusion bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht zu beobachten ist. In Anbetracht dieses Umstandes schien uns für die Lösung der Frage des Verhaltens des gebenden Bedeutung, da bei letzterem Metall eine Wasserstoff-Diffusion bei Teilung, nämlich in kolloidalem Zustande, sehr wesentlich.

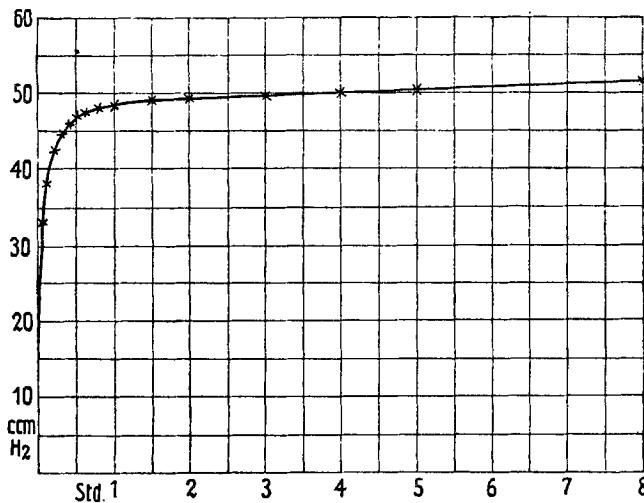
¹⁾ Bd. 5, Abt. 1, S. 39.

²⁾ Am. Soc. 43, 1273 [1921].

Einen Weg zur Darstellung von Nickel als Äthersol wies uns unsere Beobachtung, daß wasserfreies Nickelchlorid unter einer Stickstoff-Atmosphäre sich mit Grignardschen Lösungen, z. B. von Phenyl-magnesiumbromid in Äther, rasch umsetzt unter Bildung eines dunkelbraunen Soles, welches das Nickel in kolloidaler Verteilung enthält. An jeder solchen Lösung beobachteten wir nun die überraschende und wichtige Tatsache, daß sie gasförmigen Wasserstoff begierig aufnimmt und dabei gleichzeitig unter Entfärbung der Lösung einen sehr feinflockigen, tiefschwarzen Niederschlag ausfallen läßt.

Die messende Verfolgung des Vorganges führte zu dem Ergebnis, daß in guler Annäherung 4 At. Wasserstoff auf 1 At. Nickel aufgenommen werden, was der Bildung einer Verbindung NiH_4 entspräche. Es zeigte sich indessen, daß nach dem Abdekantieren der ätherischen Flüssigkeit und dem Trocknen des schwarzen Körpers (im H-Strom) die Zersetzung der Nickelwasserstoff-Verbindung nur noch so viel Wasserstoff liefert, als einer Verbindung NiH_2 entspricht. Eine Entscheidung darüber, ob tatsächlich primär eine Verbindung NiH_4 entsteht, welche beim Trocknen bereits 2 At. Wasserstoff abgibt, oder ob Wasserstoff in organische Bindung eintritt (Spaltung eines »Phenylnickels« in Benzol und Nickelwasserstoff?), müssen weitere diesbezügliche Versuche erst bringen.

Die Größe der Mengen Wasserstoff, welche bei unseren Arbeitsbedingungen an das Nickel gebunden werden (auf 1 Vol. Nickel rund 3400 Vol. Wasserstoff), schließt die Annahme, daß es sich um eine Adsorption handelt, völlig aus. Da zudem die Analyse stets in recht befriedigender Annäherung zu dem stöchiometrischen Verhältnis $1\text{Ni}:2\text{H}$ führte, scheint uns die Existenz des Nickelhydrides von der Formel NiH_2 sichergestellt.



Bezüglich des Reaktionsmechanismus bei der katalytischen Hydrierung besteht nach dieser Feststellung zwar nicht absolute Sicherheit, aber größte Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich die Wirkung des Nickels aus der Bildung des Nickelhydrides erklärt. Diese Annahme wird durch folgendes wesentlich gestützt: Es ist eine dem Praktiker längst ge-

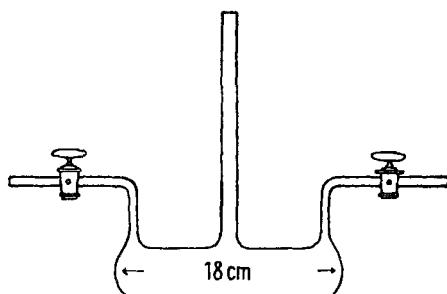
läufige Tatsache, daß sich als Solvens bei katalytischen Hydrierungen mittels Nickels sehr gut Alkohol, nicht aber Äther eignet. An unserem Nickelhydrid haben wir nun festgestellt, daß es in Berührung mit Alkohol äußerst labil ist und rasch gasförmigen Wasserstoff abgibt, während es in Berührung mit Äther unverändert bleibt. Bedingung für ein gutes Hydrierungsvermögen ist natürlich eine leichte Wasserstoff-Abgabe.

Wichtig für unsere Auffassung der Rolle des Nickels bei den Hydrierungen ist ferner noch die Tatsache, daß sich unser Nickelhydrid als ein außerordentlich aktiver Katalysator erwiesen hat, welcher nicht nur in bezug auf die Hydrierungsgeschwindigkeit allen anderen uns bekannten Formen von Nickel-Katalysatoren bedeutend überlegen ist, sondern auch bereits bei Zimmertemperatur manche ungesättigte Verbindung rasch hydrieren ließ, die unter Anwendung anderer Formen des Nickels bei Zimmertemperatur unverändert blieb. Was die praktische Auswertung des letzteren Befundes anlangt, so ist allerdings zu bemerken, daß mit der großen Reaktionsfähigkeit auch eine beträchtliche Empfindlichkeit verbunden ist. So macht z. B. Berührung mit Luft-Sauerstoff das Präparat als Katalysator für Hydrierungen bei gewöhnlicher Temperatur sofort wirkungslos.

Beschreibung der Versuche.

Für die Ausführung unserer Versuche verwendeten wir eine ätherische Lösung von Phenyl-magnesiumbromid, welche unter Stickstoff dargestellt war und in 100 ccm ungefähr 0.15 Mol. der Magnesiumverbindung enthielt.

Als »Schüttelente« diente ein Gefäß von der abgebildeten Form. In eine solche Schüttelente brachten wir ein dünnwandiges Glasrörchen, welches vollkommen wasserfreies, feinstgepulvertes Nickelchlorid (ungefähr 0.17 g, genau abgewogen) enthielt, dann zur Verdrängung der Luft vollständig mit trockenem Äther gefüllt und zugeschmolzen worden war. Wir verdrängten hierauf die Luft in der Ente völlig durch Wasserstoff, evakuierten und ließen etwa 10 ccm der obigen Grignard-Lösung verdünnt mit ca. 100 ccm absolut trockenem Äther, durch einen gasdicht aufgesetzten Tropftrichter zufließen.



beschränkten wir uns in der Verwendung der letzteren auf ein kurzes Verbindungsstück (Capillarschlauch) an der Ente.

Nachdem die Ente derart beschickt und vorbereitet war, wurde sie in einen großen Thermostaten (mit Ostwaldschem Temperatur-Regulator) gebracht, in welchem sie während der ganzen Dauer des Versuchs auf $\pm 0.06^\circ$ genau bei etwa 14° temperaturkonstant erhalten wurde.

Als dann wurde die Wasserstoffleitung zur Ente mit einer mit Wasserstoff gefüllten Quecksilber-Gasbürette in Verbindung gesetzt, zunächst aber noch, um jede Diffusion von Ätherdampf in die Leitung zu vermeiden, der Zuführungshahn der Ente noch geschlossen gehalten. Durch kurzes heftiges Schütteln der Ente wurde nun das Rörchen mit dem Nickelchlorid zertrümmert, worauf sofort unter Braunfärbung

der Flüssigkeit die Umsetzung zwischen dem Metallsalz mit dem Phenyl-magnesiumbromid eintrat. Durch zeitweises, stets aber kurzes Öffnen des Zuleitungshahnes wurde der beim Schütteln nun rasch absorbierte Wasserstoff aus der Bürette ergänzt. Zuerst erfolgte die Wasserstoff-Aufnahme äußerst rasch; nur die letzten Mengen erforderten längere Zeit. Nach 8-stdg. Schütteln war in keinem Fall mehr eine merkbare Wasserstoff-Aufnahme zu konstatieren. Wie das Kurvenbild zeigt, das bei allen Versuchen sich vollkommen gleichartig gestaltete, war schon in der ersten halben Stunde der weitaus größte Teil der Wasserstoff-Aufnahme vollzogen.

Die folgende Zusammenstellung zeigt, daß bei Einhaltung obiger Versuchsbedingungen die Wasserstoff-Aufnahme nur wenig schwankt:

Es wurden aufgenommen:

bei 0.2274 g NiCl_2	79.9 ccm H_2	bei 20° und 761 mm, entspr.	6.11 % H.
» 0.1452 g	50.5 ccm »	18.7° » 764 » , »	6.10 % ».
» 0.1680 g	56.4 ccm »	19.0° » 759 » , »	5.95 % ».
» 0.1600 g	52.0 ccm »	18.3° » 764 » , »	6.25 % ».
» 0.1670 g	58.2 ccm »	18.3° » 762 » , »	6.10 % ».
» 0.1521 g	51.4 ccm »	18.0° » 764 » , »	6.95 % ».
im Mittel			6.08 % H.

Für die Verbindung NiH_4 berechnen sich 6.43 % H.

Bald nach Beginn der Wasserstoff-Absorption schied sich aus der ätherischen Flüssigkeit das Nickel als schwarze Substanz aus. Um die Menge des in ihm gebundenen Wasserstoffs zu bestimmen, wurde die Flüssigkeit in einem Wasserstoff-Strom durch den zweiten Hahn der Ente vorsichtig abdekantiert und der letzte Rest des Äthers durch einen reinen, völlig trocknen Wasserstoff-Strom gänzlich vertrieben. An die Stelle des Gummistopfens an der mittleren Ansatzröhre wurde unter fortgesetztem Überleiten von reinem Wasserstoff ein Tropftrichter luftdicht abschließend eingesetzt. Die Schüttelente wurde mit einer kleinen Gaswaschflasche (konz. Schwefelsäure), diese mit einer Gasbürette (zum Auffangen des Wasserstoffs) in Verbindung gesetzt.

Zur Zersetzung des Nickelhydrids wurden nach diesen Vorbereitungen durch den Tropftrichter zuerst 20 ccm Alkohol langsam zuge tropft, was bereits zu Wasserstoff-Entwicklung führt. Dann ließen wir noch 30 ccm 20-proz. Schwefelsäure und schließlich 50 ccm Wasser einfließen. (Bei der Ablesung des Wasserstoffs war das Volumen der zugesetzten Flüssigkeit natürlich in Abzug zu bringen.) Das Flüssigkeitsgemisch war dabei so gewählt, daß sein Dampfdruck demjenigen des Wassers gleichkam, was für die Genauigkeit der Wasserstoff-Bestimmung von Bedeutung war. Die völlige Zersetzung des Nickelhydrids und die Auflösung des Nickels in der verdünnten Säure beanspruchte einige Stunden. Um die Menge des im Nickelhydrid enthaltenen Wasserstoffs festzustellen, mußte von der abgelesenen Wasserstoffmenge natürlich diejenige Menge in Abzug gebracht werden, welche eine der angewandten Menge NiCl_2 entsprechende Menge metallischen Nickels bei der Auflösung in verd. Schwefelsäure an sich schon liefern würde.

Wie folgende Zusammenstellung unserer Resultate ergibt, entsprechen unsere Befunde durchaus befriedigend der Zusammensetzung NiH_2 für das Nickelhydrid.

Es wurden erhalten bei Anwendung von

0.1592 g	NiCl ₂	28.6 ccm	H ₂ bei 19°	und 764 mm,	entspr.	3.24 % H.
0.1997 g	»	32.1 ccm	»	19°	»	2.94 % ».
0.1900 g	»	28.6 ccm	»	18°	»	2.70 % ».
0.2093 g	»	33.8 ccm	»	20.0°	»	2.89 % ».
					im Mittel	2.94 % H.

Berechnet für NiH₂ 3.32 % H.

Die Untersuchung des Nickelhydrids wird fortgesetzt und soll auch auf andere Metalle ausgedehnt werden.

379. A. Skita: Zur Stereochemie der trisubstituierten Cyclohexane.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Freiburg i. B. und Kiel.]

(Eingegangen am 26. Juli 1923.)

Es hat sich bisher gezeigt, daß bei der katalytischen Hydrierung der Xylole in saurer Lösung ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Dimethyl-cyclohexanen entsteht, in welchem die *cis*-Modifikation überwiegt, während bei der Reduktion in neutralen Medien, z. B. nach der Sabatier-Senderens-schen Reduktion mit Nickel als Katalysator, Gemische der beiden stereoisomeren Kohlenwasserstoffe mit vorherrschender *trans*-Form gebildet werden¹⁾, aus welchen Gemischen die reinen Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation isoliert werden können. Die katalytische Hydrierung der Toluidine in saurer Lösung führte ebenfalls zu einem Gemisch der beiden stereoisomeren Hexahydro-toluidine mit vorherrschender *cis*-Konfiguration, aus welchem die beiden sterisch einheitlichen Basen durch fraktionierte Krystallisation ihrer Benzoate getrennt werden konnten²⁾. Im Gegensatz dazu lieferten die Kresole, die Methyl-cyclohexanone und ihre Oxime, sowie auch die Toluylsäuren und ihre Amide³⁾ bei der katalytischen Hydrierung in saurer Lösung nur die *cis*-Modifikationen der entsprechenden Methyl-cyclohexanole, Methyl-cyclohexylamine, Methyl-cyclohexan-carbonsäuren und deren Amide, während bei der Reduktion in neutralen und alkalischen Medien ausschließlich die *trans*-Formen dieser Verbindungen festgestellt wurden.

Während man durch die genannten Arbeiten über das Entstehen der theoretisch möglichen Formen der bisubstituierten Cyclohexane schon eine gewisse Erfahrung besitzt, wissen wir über die Bildung der theoretisch möglichen Konfigurationen bei dreifach substituierten Cyclohexanen noch wenig. Eine Analogie zu den bisubstituierten Cyclohexanen konnte insofern festgestellt werden, als bei der katalytischen Platin-Reduktion des *as.-m*-Xylidins in saurer Lösung wesentlich zwei stereoisomere 2,4-Dimethyl-cyclohexylamine gebildet wurden, während aus dem *as.-m*-Xylenol, dem entsprechenden 2,4-Dimethyl-cyclohexanon und dessen Oxim in saurer Lösung nur eine Modifikation der 2,4-Dimethyl-cyclohexanole, bzw. der 2,4-Dimethyl-cyclohexylamine entstanden war und sich bei der alkalischen Reduktion

¹⁾ A. Skita und A. Schneck, B. 55, 147 [1922]; vergl. auch Inaug.-Dissertat. K. J. Schwing, Freiburg i. B. 1922: Stereoisomere Kohlenwasserstoffe der Hexamethylen-Reihe.

²⁾ B. 56, 1011 [1923].

³⁾ A. 431, 1 [1923].