

110. Erwin Ott und Rudolf Schröter: Über die Halbhhydrierung der Acetylen-Bindung und die Abhängigkeit der geometrischen Konfiguration der entstehenden Äthylen-Verbindungen von der Reaktionsgeschwindigkeit.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 24. Januar 1927.)

Nach der van't Hoffschen Lehre von der Stereochemie des Kohlenstoffatoms und ihrer Übertragung auf den Reaktionsverlauf bei der Bildung geometrisch-isomerer Äthylen-Verbindungen durch Additionsreaktionen der Acetylen-Bindung könnte man das ausschließliche Auftreten von *cis*-Formen erwarten. Diese zuerst von Johannes Wislicenus gezogene Folgerung ist von A. Michael erfolgreich bekämpft worden, der nachwies, daß in den damals bekannten Fällen das Gegenteil der Fall war, indem die Entstehung der *trans*-Formen ausnahmslos der normale Vorgang zu sein schien. Auf Grund dieses Tatsachen-Materials hat P. Pfeiffer¹⁾ eine Theorie aufgestellt, die es ermöglicht, die ausschließliche Bildung der *trans*-Formen als den normalen Vorgang zu erklären. Obwohl die Theorie Pfeiffers den großen Vorteil hatte, die damals bekannten Beobachtungen fast restlos erklären zu können und zugleich den Anschluß an die moderne Auffassung der anorganischen Komplexverbindungen zu vermitteln, wie sie von A. Werner entwickelt worden ist, hat sie durch die bald darauf gemachten Beobachtungen von F. Straus²⁾, daß bei der Reduktion von Diphenyl-diacetylen und von Tolan durch Kochen mit verkupferten Zinkstaub in Alkohol vorzugsweise *cis*-Anlagerung des Wasserstoffs erfolgt, den ersten Stoß erlitten. Seither haben C. Paal und Hartmann³⁾ gezeigt, daß bei der katalytischen Hydrierung von Phenyl-propionsäure fast völlige *cis*-Addition eintritt, indem Alloximsäure als Hauptprodukt entsteht und nur 1/2 % Zimtsäure dabei nachzuweisen war, während bei allen früheren Reduktionsversuchen mit Natrium in Alkohol⁴⁾, Zinkstaub und Eisessig⁴⁾, Zinkstaub und Alkohol⁵⁾, lediglich Zimtsäure erhalten worden war. Auch durch Zinkstaub und 50-proz. Essigsäure bei Gegenwart von sehr wenig Platin erhielt Emil Fischer⁶⁾ nur Zimtsäure und weist darauf hin, daß diese Umwandlung sehr wahrscheinlich primär, d. h. nicht etwa über intermediär gebildete Allo-zimtsäure, stattfindet. Bei der katalytischen Hydrierung von Tolan erhielten C. Kelber und A. Schwarz⁷⁾ neben wenig Stilben als Hauptprodukt Iso-stilben; Diphenyl-diacetylen ergab ihnen bei der Halbhhydrierung ein Gemisch von 25 % *cis-cis*- mit 75 % *cis-trans*-Diphenyl-butadien, während F. Straus (l. c.) bei der Reduktion mit verkupferten Zinkstaub nur *cis*-Addition beobachtet hatte. Fügen wir noch hinzu, daß Tolan durch Natrium in Methanol oder Zinkstaub in Eisessig ausschließlich zu Stilben reduziert wird⁸⁾, so wird

1) P. Pfeiffer, Ztschr. physikal. Chem. **48**, 40 [1904].

2) F. Straus, A. **342**, 201 [1905].

3) C. Paal und Hartmann, B. **42**, 3931 [1909].

4) Aronstein und Holleman, B. **22**, 1181 [1889].

5) Liebermann und Trucksäb, B. **42**, 4674 [1909].

6) Emil Fischer, A. **386**, 380 [1912].

7) C. Kelber und A. Schwarz, B. **45**, 1949 [1912].

8) Aronstein und Holleman, B. **21**, 2833 [1888].

aus dieser Übersicht klar, daß keine der auf stereochemischen Grundlagen aufgebauten, bisherigen Theorien für dieses scheinbar keine Gesetzmäßigkeiten zeigende Tatsachen-Material eine befriedigende Erklärung zu geben vermag.

Wir hatten im Lauf der schon einige Jahre zurückliegenden Promotionsarbeit des einen von uns⁹⁾ aus anderen Gründen die katalytische Halb-reduktion der Acetylen-dicarbon-säure mit Palladium-Tierkohle als Überträger einer systematischen Untersuchung unterworfen, wobei der Wasserstoff einer Bombe entnommen worden war, und sich bei der nachträglichen Prüfung als stark verunreinigt erwiesen hatte. Der abfiltrierte Katalysator war nach dem Auswaschen direkt wieder verwendet worden, so daß eine ganze Versuchsreihe mit annähernd derselben Menge desselben Katalysators durchgeführt worden war. Dabei wurde beobachtet, daß die Versuchsdauer infolge der zunehmenden Aktivitäts-Verminderung des Katalysators durch die in dem Wasserstoff enthaltenen Verunreinigungen immer größer wurde, und daß sich gleichzeitig das Reaktionsprodukt veränderte: Während mit ganz frisch bereitetem Katalysator bei schneller Wasserstoff-Aufnahme fast nur Maleinsäure gebildet wurde (neben $\frac{1}{2}$ —1% Fumarsäure), erhöhte sich bei zunehmender Aktivitäts-Verminderung des Katalysators die Menge der Fumarsäure. Gleichzeitig wurde unsere Aufmerksamkeit auf eine im Jahr vorher erschienene Untersuchung von J. Salkind¹⁰⁾ gelenkt, der in einem anderen Fall, bei der katalytischen Reduktion des Tetramethyl-butindiols, eine scheinbar ganz analoge Beobachtung gemacht hatte: „Die Versuche zeigen ganz unzweideutig, daß, je schneller die Anlagerung von Wasserstoff vor sich geht, desto größer die Ausbeute an dem α -Isomeren (also an der malenoiden Form) ist.“

Unser Verdacht, daß hier ein grundsätzlicher Irrtum vorliegen müsse, wurde aber 1. durch die Behauptung Salkinds, daß durch Veränderung der Menge des Katalysators eine Änderung der Reaktions-Geschwindigkeit eingetreten sein sollte, erweckt, und 2. durch die Tatsache, daß von dem α -Isomeren höchstens Mengen bis zu 30% d. Th. erhalten wurden. Diese Bedenken haben uns veranlaßt, unsere Versuchs-Ergebnisse bei der Acetylen-dicarbon-säure zunächst nur in der 1925 erschienenen Dissertation des einen von uns mitzuteilen, im übrigen aber die Untersuchung an einem größeren Material von Acetylen-Verbindungen verschiedenster Substitution fortzuführen und die Frage, was bei einem so heterogenen System, wie es bei der katalytischen Hydrierung immer vorliegt, unter Reaktions-Geschwindigkeit zu verstehen ist, auf breiter Grundlage zu untersuchen.

Es hat sich in allen Fällen, auch dem von Salkind untersuchten, den wir einer Nachprüfung unterworfen haben, gezeigt, daß die Veränderung der Menge des Katalysators, wie auch der Schüttelgeschwindigkeit, zwar natürlich die Reaktions-Dauer im allerweitesten Umfang verändert, daß aber solche Änderungen auf das Mengenverhältnis der bei der Reduktion entstehenden stereoisomeren Äthylen-Verbindungen ohne jeden Einfluß sind, sofern nur die Aktivität der Katalysatoren dieselbe ist. Wir müssen daraus den Schluß ziehen, daß in dem heterogenen System der katalytischen Hydrie-

⁹⁾ Rudolf Schröter: Zur Kenntnis der katalytischen Halb-reduktion von Acetylen-Derivaten, Dissertat., Münster 1925.

¹⁰⁾ Jul. Salkind, B. 56, 187 [1923].

rung die Reaktions-Dauer nicht wie bei homogenen Systemen der Reaktions-Geschwindigkeit proportional gesetzt werden darf, sondern daß nur die verschiedene Aktivität¹¹⁾ des Katalysators die Reaktions-Geschwindigkeit der Addition des Wasserstoffs an die Lückenbindung in entscheidender Weise beeinflußt. Diese Schwierigkeit einer exakten Definition der wirklichen Reaktions-Geschwindigkeit bzw. ihre Verwechslung mit der Reaktions-Dauer, hat bisher verhindert, daß das hier zugrunde liegende Gesetz, dessen Anwendung in der anorganischen Chemie¹²⁾ fast zur Selbstverständlichkeit geworden ist, klar erkannt wurde: Es bildet sich nämlich bei großer Reaktions-Geschwindigkeit stets das energie-reichste, labilste der möglichen Stereoisomeren, ganz unabhängig davon, ob es *cis*- oder *trans*-Form ist. In dem von Salkind zuerst beschriebenen Beispiel liegt die Sache nun gerade umgekehrt als er angibt, bei großer Reaktions-Geschwindigkeit, d. h. hochaktivem Katalysator bei der katalytischen Reduktion, bildet sich ausschließlich die β -Form, d. h. die *trans*-Form, die ganz gegen die meistens zutreffende Regel die leichter lösliche, niedriger schmelzende und dementsprechend auch die energie-reichere, labilere Form der beiden Stereoisomeren ist. Der Irrtum Salkinds kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß er mit der Vermehrung der Menge des von ihm angewandten kolloidalen Palladiums zugleich seine Aktivität heruntersetzt, indem das Schutzkolloid stets die Rolle eines Katalysator-Giftes spielt, wie wir auch in einem anderen Fall, bei der Halbhhydrierung des Diphenyl-diacetyls, feststellen konnten: Kelber und Schwarz (l. c.) erhielten in diesem Fall mit kolloidalem Palladium 25 % der mittelstabilen *cis-cis*-Form des Diphenyl-butadiens vom Schmp. 70° und 75 % der labilsten, flüssigen *cis-trans*-Form; wir erhielten mit hochaktivem, auf Tierkohle niedergeschlagenem Palladium bis zu 90 % der labilsten, flüssigen Form. Durch zunehmende Verringerung der Aktivität des Palladiums gelang es aber, die Menge der mittelstabilen *cis-cis*-Form auf mehr als 50 % zu steigern. Ausschließlich entsteht diese Form, nach den schon erwähnten Untersuchungen von F. Straus, bei der Reduktion mittelst verkupferten Zinkstaubs, die somit als eine mit mittlerer Reaktions-Geschwindigkeit arbeitende Reduktionsmethode gekennzeichnet ist. Die stabilste Form des *trans-trans*-Diphenyl-butadiens vom Schmp. 150° ist von Straus bei der Reduktion des Diphenyl-diacetyls mit Zinkstaub und Eisessig beobachtet worden, die auch in allen anderen, in der Literatur beschriebenen Fällen die stabilen Formen der Stereoisomeren liefert, also mit kleiner Reaktions-Geschwindigkeit arbeitet.

Die vergleichende Untersuchung einer größeren Zahl von Acetylen-Verbindungen verschiedener Substitution hat ergeben, daß die Veränderung der Reaktions-Geschwindigkeit, die erforderlich ist, um statt der labilen Formen der stereoisomeren Äthylen-Verbindungen die stabileren zu erhalten, von Fall zu Fall verschieden ist und in sehr weiten Grenzen schwankt. Bei der bekannten Empfindlichkeit der Katalysatoren bei der Übertragung des

¹¹⁾ Die Aktivität eines Katalysators steht offenbar in Beziehung zur Fähigkeit der Wasserstoff-Verdichtung, ist daher der Wasserstoff-Konzentration direkt proportional zu setzen und somit nach dem Massenwirkungs-Gesetz für die Reaktions-Geschwindigkeit von ausschlaggebender Bedeutung.

¹²⁾ Gay-Lussac, Compt. rend. Acad. Sciences **14**, 951 [1842], Übersetzung in A. **43**, 183 [1842]; Wilhelm Ostwald, Ztschr. physikal. Chem. **22**, 306/307 [1897]; A. Skrabal, Ztschr. Elektrochem. **14**, 529 [1908].

molekularen Wasserstoffs gegen alle möglichen, als Gifte wirkenden Substanzen konnte man hoffen, daß es ein leichtes sein würde, durch teilweise Vergiftung die Reaktions-Geschwindigkeiten nach Bedarf so regulieren zu können, daß das gewünschte Stereoisomere als Hauptprodukt erhalten wird. Dieses für präparative Zwecke unbedingt zu erstrebende Ziel haben wir bisher bei alleiniger Anwendung der katalytischen Hydrierung nur in denjenigen Fällen in stets gut reproduzierbarer Form verwirklichen können, bei denen die geringste Veränderung der Aktivität des Überträgers bereits eine weitgehende Veränderung in der Zusammensetzung des Stereoisomeren-Gemisches hervorruft, was vor allem beim Tetramethyl-butindiol und beim Diphenyl-diacetylen der Fall ist, und auch bei der Reduktion der Phenyl-propargylyden-malonsäure von H. Lohaus¹³⁾ beobachtet wurde. In den beiden ersten Fällen braucht der Palladium-Katalysator nur mit der Luft in Berührung gekommen zu sein, um eine deutlich erkennbare Verminderung seiner Aktivität erkennen zu lassen¹⁴⁾; stets erweist sich in den genannten Fällen der Überträger als teilweise vergiftet, wenn er schon zu Reduktionen von schwer löslichen Acetylen-Verbindungen verwendet wurde.

Während sich also diese Beispiele stets gut reproduzieren lassen werden, ist es bisher nicht gelungen, für das Beispiel der Acetylen-dicarbonsäure einen geeigneten Reaktions-Verzögerer aufzufinden, der die Rolle des zufällig in der Wasserstoff-Bombe beobachteten Katalysator-Giftes unbekannter Konstitution hätte übernehmen können. Es zeigte sich nämlich bei Versuchen mit Schwefelwasserstoff, der ja zu den bekanntesten Katalysatoren-Giften gehört, daß auch bei einer weitgehenden, teilweisen Vergiftung des Katalysators die Maleinsäure unverändert das Hauptprodukt der Reduktion

¹³⁾ Hermann Lohaus, Dissertat., Münster 1927; vergl. auch das Referat von E. Ott, Ztschr. angew. Chem. **39**, 1189 [1926].

¹⁴⁾ vergl. die Versuche 3 und 4 beim Tetramethyl-butindiol und 1 und 4 beim Diphenyl-diacetylen. In beiden Fällen zeigt sich in guter Übereinstimmung, daß der nicht mit Luft in Berührung gekommene Palladium-Tierkohle-Katalysator von Anfang bis Ende der Reduktion mit fast gleichbleibender Geschwindigkeit arbeitet: Im ersten Fall überträgt er ganz konstant 100 ccm Wasserstoff in der Minute, im zweiten 40 bis 35 ccm. Der mit Luft in Berührung gekommene ist in beiden Fällen anfangs aktiver, im ersten Fall überträgt er in der ersten Minute 120, im zweiten Fall in der ersten Minute 70 ccm Wasserstoff. Diese gesteigerte Aktivität ist aber nur von sehr kurzer Dauer und fällt in beiden Fällen in steiler Kurve ab bis weit unter diejenige der nicht mit Luft in Berührung gekommenen Katalysatoren. Die reichlichere Bildung der stabileren Stereoisomeren beweist in beiden Fällen, daß die Reaktions-Geschwindigkeit bei dem mit Luft in Berührung gekommenen Katalysator, im ganzen genommen, wesentlich kleiner ist als in den anderen Beispielen. Dafür ist aber die Halbreduktion bei den Versuchen mit größter Reaktions-Geschwindigkeit stets uneinheitlicher verlaufen, indem ein Teil der Acetylen-Verbindung noch unreduziert ist, während ein entsprechender Anteil schon über die Äthylen-Stufe hinaus reduziert worden ist.

Auch bei Nickel-Tierkohle-Katalysatoren wurde die von R. Willstätter und seinen Mitarbeitern, B. **51**, 767 [1918], **54**, 113 [1921], zuerst beobachtete Erscheinung der Aktivierung von Metall-Katalysatoren durch Sauerstoff bestätigt gefunden, wenigstens bei nur kurzer Einwirkung von Luft (vergl. die Versuche 1 und 3 mit Tolan). Nach mehrtägiger Aufbewahrung in verschlossener Glasstopfen-Flasche beobachteten wir aber bei einem Nickel-Tierkohle-Katalysator, von dem eine Probe gut wirksam gewesen war, den völligen Verlust der Fähigkeit, überhaupt noch Wasserstoff zu übertragen.

blieb und die Menge von $\frac{1}{2}$ —1 % an Fumarsäure durchaus nicht zunahm, woraus zu folgern ist, daß Schwefelwasserstoff einen Teil des Katalysators ganz unwirksam macht und einen Rest mit unveränderter Aktivität übrig läßt, daß er also nur die Menge des Überträgers verkleinert. Ebenso verhielt sich Kohlenoxyd, das in Verdünnung mit Wasserstoff dadurch als Kontaktgift wirkt, daß es, wie sich aus dem Wasserstoff-Verbrauch ergab, nur bis zum Formaldehyd reduziert wurde, der sich, vermutlich in polymerer Form auf der Oberfläche des Katalysators niederschlug. Die erwähnte Giftwirkung der in dem in Stahlflaschen komprimierten Wasserstoff enthaltenen Verunreinigungen ist demnach eine ganz spezifische, die Aktivität der Katalysatoren vermindern, sie ist wohl unterschieden von der lediglich die Menge des Katalysators verringernden Wirkung des Schwefelwasserstoffs und kohlenoxyd-haltigen Wasserstoffs.

Die auf jede, auch die kleinste Aktivitäts-Änderung deutlich durch Veränderung des Reaktionsproduktes reagierenden, oben erwähnten Acetylen-Verbindungen stellten also ein Material dar, mit dessen Hilfe man auf viel empfindlichere Weise als bisher gewollte wie unbeabsichtigte Aktivitäts-Änderungen der Katalysatoren erkennen und sie auch von Veränderungen der Katalysatormenge unterscheiden kann. Die Proportionalität zwischen Aktivität des Katalysators und Reaktions-Geschwindigkeit liefert zum erstenmal ein Maß für die letztere, da die Reaktionsdauer, wie der Trugschluß von Salkind beweist, unter Umständen in gar keiner Beziehung mehr zu ihr steht. Wir haben die beim Palladium-Tierkohle-Katalysator gemachten Beobachtungen dazu benutzt, um durch ihre Übertragung auf andere Metalle deren Aktivitäten festzustellen. Es kamen in erster Linie Nickel und Kobalt in Betracht, deren gute Wirksamkeit auf geeigneten Trägern bereits durch die wertvolle Untersuchung von C. Kelber¹⁵⁾ bekannt war. Wir erhielten gut wirksame Überträger auf einfachere und zuverlässigere Weise als Kelber durch Tränken von reiner Tierkohle mit den Lösungen der reinen Nitrate der Metalle, Trocknen auf dem Wasserbade und Reduzieren im Strom von reinem Wasserstoff bei 400—500°. Im Gegensatz zu Angaben Kelbers fanden wir, daß sie recht empfindlich gegen Luft sind, und haben sie daher stets unter Wasserstoff erkalten lassen und in die Schüttelbirne umgefüllt. Da Kelber ihre Wirksamkeit mit der des kolloidalen, also schon nicht mehr hochaktiven, Palladiums vergleicht, konnte er beim Nickel kaum Unterschiede in der Wirksamkeit wahrnehmen, während sich Kobalt als deutlich weniger wirksam erwies.

Diese Angaben stimmen recht gut mit unseren Beobachtungen überein: Kelber erhielt mit kolloidalem Palladium, wie schon erwähnt, aus Diphenyl-diacetylen 25 % der mittelstabilen *cis-cis*-Form des Diphenyl-butadiens, wir mit Nickel-Tierkohle 33 %, mit hochaktiver Palladium-Tierkohle aber nur 8 % dieser mittelstabilen Form, und fast 90 % der labilsten, flüssigen Form. Beim Tolan lieferte Nickel-Tierkohle nur Iso-stilben, ebenso wie das kolloidale Palladium nach Kelber; dagegen lieferte Kobalt bereits 8 % Stilben, also etwa ebensoviel, wie nach Straus durch Reduktion mit verkupferten Zinkstaub und Alkohol gebildet wird, während mit Zinkstaub und Eisessig nach Aronstein und Holleman nur Stilben entsteht. Man sieht durch Gegenüberstellung der Ergebnisse beim Diphenyl-diacetylen und

¹⁵⁾ C. Kelber, B. 49, 55, 1868 [1916], 50, 305, 1509 [1917].

beim Tolan um wieviel empfindlicher ersteres gegen jede Änderung der Aktivität der Katalysatoren und damit der Reaktions-Geschwindigkeit ist. Ähnlich empfindlich ist auch das Tetramethyl-butindiol Salkinds; mit hochaktivem Palladium-Tierkohle-Katalysator lieferte es nach unseren Beobachtungen ganz unabhängig von der Menge des Katalysators stets nur die labile *trans*-Form der Butendiole, sobald der Katalysator aber an der Luft abgesaugt worden war, auch ohne daß er für eine andere Reduktion gedient hatte, stets erhebliche Mengen (30–40%) der stabileren *cis*-Form, mit Nickel-Tierkohle stets teilweise (etwa 30%) *cis*-Form; mit Kobalt-Tierkohle konnte die labile *trans*-Form in dem komplizierten Gemenge nicht mehr sicher nachgewiesen werden, dagegen reichlich die stabile *cis*-Form. Dieses Beispiel ist aber trotz seiner Empfindlichkeit gegen Unterschiede in der Aktivität der angewandten Katalysatoren nicht zu quantitativen Versuchen geeignet, weil die Reaktion häufig ohne erkennbare Ursache gar nicht eindeutig verläuft; denn es wurde mehrfach die Beobachtung gemacht, daß, trotz Aufnahme der berechneten Wasserstoff-Mengen, noch erhebliche Mengen der nicht reduzierten Acetylen-Verbindung vorhanden waren (25–30%), während ein anderer Teil entsprechend weitgehend reduziert worden war.

Aus dem Vergleich der hochaktiven Palladium-Tierkohle-Präparate mit den kolloidalen verschiedener Autoren geht also stets hervor, daß bei den kolloidalen der dem Palladium-Metall zukommende Höchstwert der Aktivität nicht mehr vorhanden ist, indem das Schutzkolloid die Rolle eines Reaktions-Verzögerers spielt. Hinsichtlich der Reaktions-Dauer dagegen kommt beim kolloidalen Palladium natürlich die viel größere Oberfläche zur Geltung. Es ist daher, um unter gleichen äußeren Bedingungen gleiche Reaktions-Zeiten zu erhalten, beim Palladium-Tierkohle-Präparat eine mehrfache Gewichtsmenge von Metall erforderlich: So waren, wie aus den Zeitangaben von J. Salkind ersichtlich ist, zur Reduktion von 5 g Tetramethyl-butindiol in 100 ccm Alkohol 20 mg Palladium in kolloidaler Form erforderlich, um die Wasserstoff-Addition in 8 Min. zu Ende zu bringen, wobei 1.5 g = 30% d. Th. an der stabilen, malenoiden Form der Butendiole erhalten wurden. Wir mußten dagegen bei der Reduktion von 4.3 g des Acetylen-glykols 0.1 g Palladium auf 1 g Tierkohle, also die 5-fache Metallmenge, anwenden, um die Reduktion in $8\frac{1}{2}$ Min. zu Ende führen zu können. Dabei entstand aber keine nachweisbare Menge der stabilen, malenoiden Form, weil die Reaktions-Geschwindigkeit im zweiten Fall die größere ist, obwohl die Reaktion erheblich länger dauerte, da auch die Substanzmenge im zweiten Fall um 14% kleiner war als im ersten Fall. Übrigens wurden gerade bei diesem Beispiel 0.7 g unverändertes Acetylen-glykol, als einziger, schwer in Petroläther löslicher Anteil, unter den Reaktions-Produkten nachgewiesen, obwohl reichlich die nötige Wasserstoff-Menge aufgenommen worden war, ein Zeichen für den oft uneinheitlichen Reaktions-Verlauf bei dieser Acetylen-Verbindung. Als gut reproduzierbares Beispiel für die Abhängigkeit des Reaktions-Verlaufs allein von der Reaktions-Geschwindigkeit, bei dem ein stets fast eindeutiger und glatter Reaktions-Verlauf sich mit einer hohen Empfindlichkeit für jede Änderung der Aktivität des Überträgers und damit der Reaktions-Geschwindigkeit vereinigt, ist dagegen das schon erwähnte Diphenyl-diacetylen zu nennen. Dasselbe ist außerdem durch die vor kurzem von F. Straus und L. Kollek¹⁶⁾ mit-

¹⁶⁾ F. Straus und L. Kollek, B. 59, 1680 [1926].

geteilte Verbesserung seiner Darstellung leichter zugänglich geworden, ferner sehr leicht ganz rein zu erhalten, so daß es sich als Standardsubstanz eignet, die als ein Maß für Reaktions-Geschwindigkeiten verschiedenster Größenordnung bei Reduktionsmethoden Verwendung finden kann, da es ja je nach den in weiten Grenzen auseinanderliegenden Reaktions-Geschwindigkeiten 3 verschiedene Produkte der Halbreduktion liefert: das labile, ölige *cis-trans*-, das mittelstabile *cis-cis*- und das stabile *trans-trans*-Diphenylbutadien, deren annähernde Trennung voneinander nach der im Versuchsteil beschriebenen Weise leicht gelingt. Ein anderes Beispiel mit ähnlich günstigem Zusammentreffen der für eine Standardsubstanz notwendigen Voraussetzungen liegt beim Tolan vor; jedoch fehlt hier die feinere Unterscheidung für große Reaktions-Geschwindigkeiten, wie sie im erstgenannten Fall durch das wechselnde Verhältnis an labilestem und mittelstabilem Reaktionsprodukt gegeben ist. Acetylen-dicarbonsäure und Phenylpropionsäure eignen sich als Beispiele deshalb nicht, weil bei ihrer katalytischen Reduktion stets Kohlendioxyd-Abspaltung als Nebenreaktion beobachtet werden kann, worauf im Fall der Phenylpropionsäure bereits Paal und Hartmann (l. c.) hingewiesen haben. Besonders stark wurde diese Nebenreaktion bei der Anwendung von Nickel und Kobalt als Überträgern beobachtet.

Auf unsere Bitte haben W. A. Roth und Fr. Müller an dem von uns zur Verfügung gestellten Versuchsmaterial eine Anzahl von Verbrennungswärmen bestimmt, und damit unseren Schlüssen eine wertvolle Bestätigung und Ergänzung gegeben (vergl. die auf S. 643 folgende Veröffentlichung). Besonders wertvoll war die auf ganz anderer Grundlage beruhende Ergänzung naturgemäß im Fall der Tetramethylbutendiole, weil in diesem Fall die Schmelzpunkte der Stereoisomeren so nahe zusammenliegen, daß man immer im Zweifel sein konnte, ob wirklich die tiefer schmelzende *trans*-Form die energie-reichere und daher, nach Wilhelm Ostwalds Formulierung der Reaktionsstufen-Regel¹⁷⁾, die dem Butindiol in energetischer Hinsicht „nächstliegende“ Form, d. h. „die Form mit der nächst geringeren freien Energie“ darstellt, die daher nach der Skrabalschen Formulierung der Reaktionsstufen-Regel¹⁸⁾ sich bei genügend großer Reaktions-Geschwindigkeit ausschließlich bilden mußte, was unsere Versuchs-Ergebnisse im Gegensatz zu denen Salkinds in der Tat ergeben hatten. Die aus den von W. A. Roth und Fr. Müller bestimmten Verbrennungswärmen berechneten Bildungswärmen lassen nun in der Tat diese Bestätigung klar hervortreten: die *trans*-Form der Butendiole mit der Bildungswärme +125.5 kcal steht zwischen den Bildungswärmen +90.6 des Acetylen-glykols und +128.9 der *cis*-Form, sie ist die der Acetylen-Verbindung in energetischer Hinsicht nächstliegende Form, das labilere der beiden Stereoisomeren.

Die immerhin anfechtbare Konfigurations-Bestimmung der beiden Stereoisomeren durch Salkind hat inzwischen eine Bestätigung durch die Bestimmung und den Vergleich der refraktometrischen Daten durch die Untersuchung von K. v. Auwers und B. Ottens¹⁹⁾ gefunden. Eine weitere Bestätigung kann in der von A. Werner²⁰⁾ angegebenen Weise durch Ver-

¹⁷⁾ Wilhelm Ostwald, Ztschr. physikal. Chem. **22**, 306/307 [1897].

¹⁸⁾ A. Skrabal, Ztschr. Elektrochem. **14**, 529 [1908].

¹⁹⁾ K. v. Auwers und B. Ottens, B. **57**, 440 [1924].

²⁰⁾ A. Werner, Lehrbuch d. Stereochemie, S. 212 (Jena 1904).

gleich mit *ortho*- und *para*-substituierten Benzol-Derivaten entsprechender Konstitution hergeleitet werden. Zwar sind die entsprechenden Tetramethyl-Verbindungen noch nicht bekannt, aber die Tetraphenyl-Verbindungen zeigen ganz entsprechende Schmelzpunkts-Anomalien, indem von den Tetraphenyl-xylylenglykolen die der *trans*-Verbindung entsprechende *para*-Verbindung (Schmp. 169⁰)²¹⁾ niedriger schmilzt als die der *cis*-Form entsprechende *ortho*-Verbindung (vom Schmp. 198⁰)²²⁾.

Es liegt somit ein mehrfacher Beweis dafür vor, daß bei den stereoisomeren Tetramethyl-butendiolen die niedriger schmelzende, leichter lösliche und labilere Form, entgegen der meistens zutreffenden Regel, die *trans*-Form ist, ebenso wie durch die einwandfreie Beweisführung von F. Straus die Auffassung der flüssigen, labilsten Form der Diphenyl-butadiene als *cis-trans*-Form gesichert erscheint, während auch hier die *cis-cis*-Form stabiler ist und erst bei 70⁰ schmilzt. Bei den anderen, im Verlauf dieser Arbeit untersuchten Paaren von Stereoisomeren ist dagegen stets die niedriger schmelzende, leichter lösliche und labilere Form, der allgemeinen Regel entsprechend, die *cis*-Verbindung. Da sich nun ohne jede Ausnahme ergeben hat, daß bei den Reduktionen mit großer Reaktions-Geschwindigkeit, also auf katalytischem Wege mit hochaktiven Überträgern, stets zu mindestens 90 %, meist aber darüber, die labilen Formen der Äthylen-Verbindungen aus den Acetylenen gebildet werden, unabhängig davon, welche Konfiguration ihnen zukommt, so ist aus diesen Beispielen klar zu erkennen, daß die Gesetzmäßigkeit, die dem Verlauf der Wasserstoff-Additionen an Acetylen-Bindungen zugrunde liegt, keine stereochemische sein kann, wie man bisher ausnahmslos angenommen hatte, sondern daß sie eine rein energetische ist.

Die Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des Chemischen Unterrichts und die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben es dem einen von uns (R. Schröter) durch Gewährung von Stipendien ermöglicht, auch an der Durcharbeitung dieser Untersuchung teilzunehmen. Wir möchten dafür auch an dieser Stelle unseren Dank zum Ausdruck bringen.

Beschreibung der Versuche.

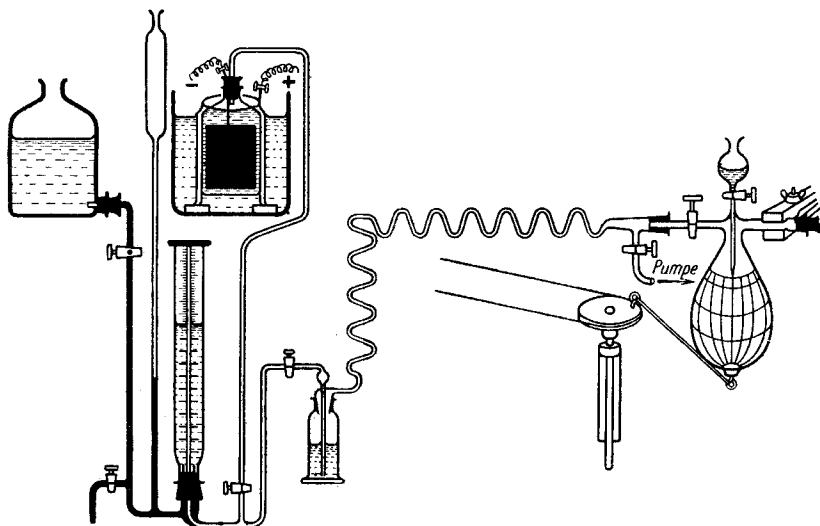
Apparatur.

Um einen von Katalysator-Giften freien Wasserstoff von stets gleichbleibendem Reinheitsgrade für die Versuche zur Verfügung zu haben, wurde das Gas in der durch die Abbildung wiedergegebenen Apparatur auf elektrolytischem Wege gewonnen und unter Vermeidung von Gummiverbindungen und Gummistopfen in einem Meßzylinder abgemessen und der Schüttelbirne zugeführt. Die Elektrolyse wird am besten in $\frac{1}{2}$ —1-proz. reiner Natronlauge mit Elektroden aus Reinnickel vorgenommen; in einer anderen Apparatur wurden Bleibleche in Akkumulatoren-Schwefelsäure verwendet, die schon viele Monate zur Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff für spektroskopische Zwecke benutzt worden waren. Der an Blechen aus Werkblei entwickelte Wasserstoff enthält anfänglich viel Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff, nach längerer Benutzung ist nur noch der letztere durch die sehr empfindliche Gutzeitsche Probe in Spuren zu erkennen. Gänzlich verschwanden die letzten Spuren von Arsenwasserstoff aber auch bei der Apparatur mit Nickel-Elektroden nicht, auf eine Entfernung durch Überleiten über glühendes Kupfer oder Platin, wodurch

²¹⁾ F. Ullmann und C. Schlaepfer, B. **37**, 2003 [1904].

²²⁾ W. Schlenk und Max Brauns, B. **48**, 728 [1915].

auch die spektroskopisch nachweisbaren Sauerstoff-Spuren völlig verschwinden, wurde aber verzichtet, weil sich ein Einfluß auf die Wirksamkeit der Katalysatoren nicht erkennen ließ. Als Sperrflüssigkeit in der Meß-Apparatur diente destilliertes Wasser. Der die Glasspirale mit der Schüttelbirne verbindende Glasschliff wird durch einen darübergezogenen Gummischlauch zusammengehalten. Bei Anwendung einer Akkumulatoren-Batterie von 11 Zellen (22 V.) wurde kein Vorschaltwiderstand benötigt und der Strom nach dem Prinzip des Kippschen Apparates nach der Wiederfüllung der Glocke von selbst unterbrochen.



Bei der Verwendung von Nickel oder Kobalt wurde direkt hinter der Schüttelbirne ein kurzes, in einem kleinen, selbst aus Chrom-Nickel-Draht gewickelten elektrischen Ofen geheiztes Glasrohr angeschlossen, so daß der im Wasserstoff-Strom reduzierte und unter Wasserstoff erhaltene Katalysator in der Wasserstoff-Atmosphäre in die Birne geschüttet werden kann.

Reduktionsversuche mit Acetylen-dicarbonensäure.

Die als Ausgangsmaterial dienende α, β -Dibrom-bernsteinsäure wurde nach der von A. Michael²³⁾ angegebenen Weise dargestellt; sie wird frei von Fumarsäure erhalten, wenn man in der ersten Zeit des Erhitzens die Suspension der Fumarsäure in der Brom-Eisessig-Mischung öfters kräftig durchschüttelt, so daß sie sich nicht zusammenballen kann. Die nach A. Baeyer²⁴⁾ dargestellte Acetylen-dicarbonensäure wird von Resten halogenhaltiger Säuren nach der von Treibisch²⁵⁾ angegebenen Weise durch Auflösen der entwässerten Säure in trockenem Äther und Ausfällen mit dem doppelten Volumen Petroläther völlig befreit.

Die nachfolgenden Versuche 1–4 sind in den Jahren 1923/24 und 1925 unter Verwendung von Bomben-Wasserstoff ausgeführt worden und der Dissertation von R. Schröter (Münster 1925) entnommen. Der Wasserstoff

²³⁾ A. Michael, Journ. prakt. Chem. [2] 52, 292 ff. [1895].

²⁴⁾ A. Baeyer, B. 18, 677 [1885].

²⁵⁾ Treibisch, Dissertat., Königsberg 1901.

war von den Vereinigten Sauerstoffwerken in Bitterfeld bezogen worden und anscheinend aus Wassergas dargestellt, da er einen intensiven Geruch nach Kohlenwasserstoffen (etwa wie aus Eisen und Salzsäure entwickelter Wasserstoff) besaß, und auch Ammoniak sich durch den Geruch und durch Lackmuspapier nachweisen ließ. Die Verunreinigungen sind offenbar zum Teil in verflüssigter Form in den Stahlflaschen enthalten, da noch im letzten Jahr (1926) der Geruch noch stark vorhanden war und sich auch die Giftwirkungen noch, wenn auch in weit schwächerem Maße, reproduzieren ließen, obwohl der Wasserstoff von der genannten Firma längst völlig geruchlos geliefert wird, wie sich der Erstgenannte bei einem Besuch in Braunschweig an den von der gleichen Firma gefüllten Stahlflaschen überzeugen konnte.

Versuch 1: 2 g Tierkohle (reinstes Präparat von E. Merck) wurden in der Schüttelbirne mit der wäßrigen Lösung von $\frac{1}{2}$ g Palladiumchlorür bis zur Sättigung mit Wasserstoff in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Der so bereitete Katalysator wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und in die Birne zurückgefüllt. 2.28 g reine Acetylen-dicarbonsäure, gelöst in trockenem Äther, nahmen beim Schütteln in 10 Min. das berechnete Volumen von 489 ccm Wasserstoff (feucht, 18°, 758 mm) auf. Es wurde Maleinsäure vom Schmp. 129–130° erhalten. Der abfiltrierte und wieder gewaschene Katalysator gab nun bei weiteren Reduktionen steigende Fumarsäure-Mengen, indem die Reduktionsdauer zunahm:

Versuch 2: 2.28 g ($\frac{1}{50}$ Mol.) Acetylen-dicarbonsäure, in Alkohol gelöst, nahmen in 25 Min. 495 ccm Wasserstoff (feucht, 20°, 757 mm) auf. Der krystallinische Eindampfrückstand schmolz bei 170–190°. Durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser wurden zwei Fraktionen erhalten, eine kleinere vom Schmp. 130° (Maleinsäure), eine größere vom Schmp. 280° im zugeschmolzenen Röhrchen (Fumarsäure), die durch Elementaranalyse als solche identifiziert wurde. Das Verhältnis der beiden Säuren war etwa 1:5.

Auch Lösungen der freien Acetylen-dicarbonsäure und des neutralen Kaliumsalzes in Wasser ergaben bei Reduktionszeiten von 15 und 20 Min. Gemische der beiden Säuren.

Versuch 3: 6.8 g Acetylen-dicarbonsäure-diäthylester ($\frac{1}{25}$ Mol.) lieferten bei 2 Reduktionen in alkohol. Lösung bei Reduktionszeiten von 50 und 55 Min. und darauffolgendem Verseifen sowohl durch Barytwasser als auch durch alkohol. Kalilauge Gemische von viel Fumarsäure mit wenig Maleinsäure.

Versuch 4: Um sicher zu sein, daß nicht erst beim Verseifen der Ester ein Teil der Maleinsäure in Fumarsäure umgelagert worden war, wurde nach einer Reduktion mit besonders stark vergiftetem Katalysator der gebildete Fumarsäure-ester als Doppelverbindung mit Zinntetrachlorid nach W. Hieber²⁶⁾ nachgewiesen: 6.8 g Acetylen-dicarbonsäure-diäthylester ($\frac{1}{25}$ Mol.) nahmen in 5 Stdn. 35 Min. 1000 ccm Wasserstoff (feucht, 22°, 759 mm) auf. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert: Sdp.₁₂ 98° bis 100°. Von dem Destillat wurden 1.5 g in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einer Lösung von 2.45 g Zinntetrachlorid in 10 ccm CCl₄ vermischt, wobei sich die Mischung trübte und unter Erwärmung wieder klar wurde. Es schied sich die Zinntetrachlorid-Verbindung des Fumarsäure-diäthylesters vom Schmp. 83° ab; die entsprechende Verbindung des Maleinsäure-diäthylesters schmilzt bei 114–115°.

Bei Wiederholungen der Reduktionsversuche mit noch immer stark riechendem Wasserstoff aus den seither öfters frisch gefüllten Stahlflaschen

²⁶⁾ W. Hieber, A. **439**, 99 [1924].

erhielt der Erstgenannte von uns im Sommer 1926 bei Anwendung von je 1.14 g Acetylen-dicarbonsäure in 50 ccm Wasser mit 0.9 g Tierkohle-Palladium (Gehalt 10% Metall) bei 3 Versuchen, zwischen denen der Katalysator längere Zeit mit dem unreinen Wasserstoff behandelt worden war, nacheinander 43, 62 und 71 mg Fumarsäure, also 3.7%, 5.3% und 6% des erhaltenen Säure-Gemisches. Die Aufnahme der erforderlichen 250 ccm Wasserstoff erforderte dabei 12, 14 und 18 Min.

Mit dem reinen, in der erwähnten Apparatur hergestellten Wasserstoff wurde bei vielfacher Verwendung des gleichen Palladium-Tierkohle-Katalysators eine immer gleich bleibende Menge von $\frac{1}{2}$ –1% des erhaltenen Reduktionsproduktes an Fumarsäure beobachtet, unabhängig von den Mengen des verwendeten Katalysators: Einer Katalysator-Probe, die schon zu einer Reduktion von Phenyl-propionsäure gedient hatte, wurden 3 Proben von 0.2 g, von 0.05 g und von 0.02 g entnommen, die also 0.02, 0.005 und 0.002 g Palladium-Metall enthielten, und zur Reduktion von 1.14 g Acetylen-dicarbonsäure in 50 ccm Wasser verwendet. Im ersten Fall dauerte die Reduktion unter Aufnahme der erforderlichen 250 ccm Wasserstoff 38 Min., im zweiten Fall 4 Stdn., im dritten 8 Stdn. 10 Min. Im ersten Fall wurden 9, in den beiden andern Fällen je 5 mg Fumarsäure nachgewiesen.

Ist der Katalysator frisch hergestellt und möglichst wenig mit Luft in Berührung gekommen, so arbeitet er sehr viel schneller: 2.3 mg Palladiumblech wurden in Königswasser gelöst und durch 2-maliges Abbrauchen mit Salzsäure in Chlorür verwandelt. Nach dem Niederschlagen auf 0.02 g Tierkohle in der Schüttelbirne wurde der Katalysator so auf einer Glassinternutsche abgesaugt und mit Wasser gewaschen, daß er stets mit Wasser bedeckt blieb, dann in die Birne zurückgespült und sofort wieder mit Wasserstoff geschüttelt. Die Reduktion von 1.14 g Acetylen-dicarbonsäure in etwa 50 ccm Wasser dauerte nur 23 Min. (gegen 8 Stdn. 10 Min. beim zuletzt erwähnten Versuch mit derselben Menge von 2 mg schon gebrauchten Katalysators). Die Menge der beobachteten Fumarsäure war etwas größer als bei den vorhergehenden Versuchen, nämlich 19 mg statt 5–10 mg. Vermutlich erklärt sich die etwas größere Menge durch eine sekundäre Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure infolge der bei der sehr großen Reaktions-Geschwindigkeit verstärkt auftretenden Resonanzwirkung der Reaktion selbst (vergl. die interessanten Versuche über diese Resonanzwirkungen von Zd. Skrap) ²⁷⁾. Das Eindampfen der Lösungen der Reaktionsprodukte geschah stets im Vakuum bei 30–40°, auch bei allen anderen Versuchen.

Vergiftung von Palladium-Tierkohle mit Schwefelwasserstoff.

1 g Katalysator (mit 0.1 g Pd) wurde mit 3 ccm Schwefelwasserstoff-Wasser, enthaltend 4 mg Schwefelwasserstoff, gleichmäßig verrührt, wobei der Geruch augenblicklich verschwand. Die Reduktion von 1.14 g Acetylen-dicarbonsäure in 50 ccm Wasser dauerte mit diesem Katalysator 3 Stdn., es entstanden aber nur Spuren von Fumarsäure. Nach erneutem Verrühren mit 2 ccm Schwefelwasserstoff-Wasser (insgesamt also 6.4 mg Schwefelwasserstoff) bleibt der Geruch bestehen, die Tierkohle ist völlig gesättigt und der Katalysator völlig vergiftet, d. h. er überträgt keinen Wasserstoff

²⁷⁾ Zd. Skrap, Monatsh. Chem. **12**, 107 [1891].

mehr auf Acetylen-dicarbonsäure. Durch 5 Min. langes Kochen mit 50 ccm *n*-Ammoniak-Lösung, verdünnt mit 30 ccm Wasser, wird der Katalysator wieder soweit reaktiviert, daß er 1.14 g Acetylen-dicarbonsäure in 50 ccm Wasser in $4\frac{1}{2}$ Std. unter langsamer Steigerung der Aufnahme-Geschwindigkeit reduziert: 30' 8 ccm, 90' 55 ccm, 150' 120 ccm, 210' 195 ccm, 270' 250 ccm Wasserstoff. Das Reduktionsprodukt löst sich nach dem völligen Eindampfen im Vakuum in 2 ccm Wasser klar auf. Es sind also keine mehr auf diese Weise nachweisbaren Fumarsäure-Mengen entstanden, was auf ein Zurückgehen der erwähnten Resonanzwirkung bei sehr langen Reaktionszeiten infolge Verkleinerung der Katalysator-Mengen hinweist.

Reduktionsversuche mit Tetramethyl-butindiol.

Das Diol wurde nach den Angaben von Jozitsch²⁸⁾ aus der Grignardschen Verbindung des Acetylens durch Einwirkung von Aceton gewonnen. Die Beschreibung ist insofern mangelhaft, als die Angabe fehlt, daß das Einwirkungsprodukt des Acetons auf die Grignardsche Verbindung durchaus nicht wie gewöhnlich mit Mineralsäuren zersetzt werden darf, da sonst nur ganz geringe Ausbeuten an unreinem Glykol erhalten werden, indem die Hauptmenge unter Abspaltung von Mesityloxyd zersetzt wird. Wendet man aber nur Eiswasser zur Zerlegung des Reaktionsproduktes an und schüttelt die wäßrige Suspension des Magnesiumhydroxyds mit Äther aus, so werden befriedigende Ausbeuten (50—60 % d. Th.) erhalten. Das Glykol läßt sich durch Sublimation im Hochvakuum auf dem Wasserbade in sehr reinem Zustand erhalten.

Versuch 1: 1 mg Palladiumblech wurde in 2 Tropfen Königswasser gelöst und nach dem Abdampfen durch 2-maliges Abrauchen mit Salzsäure in Chlorür verwandelt. Dasselbe wird in einigen ccm Methanol gelöst und durch Schütteln mit 0.2 g Tierkohle in Wasserstoff-Atmosphäre reduziert. Ohne abzusaugen, wurden 1.42 g des Butindiols in 18 ccm Methanol zugegeben. Die Wasserstoff-Aufnahme von 260 ccm dauerte 55 Min.: 5' 40 ccm, 10' 75, 15' 105, 20' 135, 25' 156, 30' 176, 35' 197, 45' 230, 50' 245, 55' 260 ccm. Durch Eindampfen unter vermindertem Druck wurden 1.2 g Reduktionsprodukt erhalten, das nach dem Aufnehmen in Petroläther (Sdp. 30—50°) sich auch bei sehr starkem Einengen als sehr leicht löslich erwies, und aus dem auch beim Impfen der konz. Petroläther-Lösung mit der Nadelform (*cis*-Form) nichts auskristallisierte. Es kristallisierten allmählich die charakteristischen Prismen der *trans*-Form aus.

Versuch 2: 50 mg Palladiumchlorür wurden in 2 ccm Wasser gelöst und mit 2 ccm Methanol zu 0.2 g Tierkohle in die Schüttelbirne gespült. Nach der Reduktion durch Schütteln mit Wasserstoff wurden in der Wasserstoff-Atmosphäre 1.42 g des Diols, in Methanol gelöst, zugegeben. Die Reduktion dauerte 8 Min.: 5' 150, 8' 250 ccm. Das in der gleichen Weise wie beim ersten Versuch aufgearbeitete Reaktionsprodukt hatte dieselbe Zusammensetzung; es konnte auch in diesem Fall keine *cis*-Form nachgewiesen werden.

Versuch 3: Die 0.1 g Metall entsprechende Menge von Palladiumchlorür wurde in etwa 20 ccm Methanol gelöst und mit 1 g Tierkohle in Wasserstoff-Atmosphäre reduziert, alsdann die Lösung von 4.3 g des Diols in 40 ccm Methanol zugegeben. Die Reduktion dauerte $8\frac{1}{2}$ Min.: 1' 60, 2' 140, 3' 240, 4' 335, 5' 435, 6' 530, 7' 630, 8' 720, $8\frac{1}{2}$ ' 770 ccm. Nach dem Abdampfen, zuletzt im Vakuum, wurde in Äther aufgenommen und wieder eingedampft. Auf Zusatz von Petroläther schied sich eine Ölschicht ab, die abgetrennt wurde, bald erstarrte und sich als unverändertes Ausgangsmaterial vom Schmp. 88—89° erwies (0.7 g). Die Mutterlaugen enthielten nur ein in Petroläther sehr

²⁸⁾ Jozitsch, Bull. Soc. chim. France [3] 30, 210 [1903].

leicht lösliches Gemisch der labilen *trans*-Form mit einem asbest-artig krystallisierenden Produkt, das einer zuweit gegangenen Reduktion entstammt und aus den allerletzten Petroläther-Mutterlaugen herauskam, da es sehr leicht löslich ist.

Versuch 4: 0.1 g Palladium wurde in der in den Versuchen 1—3 erwähnten Weise auf 1.2 g Tierkohle niedergeschlagen, dann aber abgesaugt, mehrfach mit Aceton und mit Äther ausgewaschen, dann mit Äther in die Birne gespült und bis zum Ausgleich des Drucks mit Wasserstoff geschüttelt. 4.26 g des Diols in etwa 90 ccm wasser-freiem Äther erforderten zur Reduktion $16\frac{1}{2}$ Min.: $1\frac{1}{2}'$ 70, $1'$ 120, $1\frac{1}{2}'$ 165, $2'$ 200, $2\frac{1}{2}'$ 235, $3'$ 270, $3\frac{1}{2}'$ 297, $4'$ 335, $4\frac{1}{2}'$ 350, $5'$ 370, $5\frac{1}{2}'$ 390, $6'$ 415, $6\frac{1}{2}'$ 435, $7'$ 450, $7\frac{1}{2}'$ 470, $8'$ 485, $8\frac{1}{2}'$ 500, $9'$ 515, $9\frac{1}{2}'$ 530, $10'$ 545, $10\frac{1}{2}'$ 560, $11'$ 575, $11\frac{1}{2}'$ 595, $12'$ 610, $12\frac{1}{2}'$ 625, $13'$ 642, $13\frac{1}{2}'$ 660, $14'$ 675, $14\frac{1}{2}'$ 690, $15'$ 705, $15\frac{1}{2}'$ 720, $16'$ 735, $16\frac{1}{2}'$ 750 ccm.

Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben 5 g, die mit 20 ccm Petroläther versetzt wurden, worauf 1.7 g der stabilen Nadelform (*cis*-Form) auskrystallisierten, von der aus der Mutterlauge noch 0.3 g, im ganzen also 2 g, gewonnen wurden, was 46 % d. Th. entspricht. Im allgemeinen ist die Ausbeute an der *cis*-Form geringer; sie betrug bei den meisten Versuchen 30—35 % d. Th., was den von Salkind angegebenen Höchstaussbeuten entspricht. Die Menge des Katalysators spielt dabei nach unseren Beobachtungen keine Rolle, sie verändert nur die Versuchsdauer, wie aus dem folgenden Versuch hervorgeht:

Versuch 5: Der aus 0.04 g Palladiumchlorür auf 0.1 g Tierkohle hergestellte Katalysator, der schon zu einer Reduktion von Diphenyl-diäcetylen (vergl. dort Versuch 2) genügt hatte, reduzierte die Lösung von 4.26 g des Tetrabutindiols in $39\frac{1}{2}$ Min.: $1'$ 20, $2'$ 40, $6'$ 110, $10'$ 190, $20'$ 385, $30'$ 580, $35'$ 670, $39\frac{1}{2}'$ 760 ccm.

Nach dem Abdampfen des Äthers, zuletzt im Vakuum, und Aufnehmen in 20 ccm Petroläther, wobei klare Lösung eintrat, also kein unverändertes Ausgangsmaterial in wesentlichen Mengen mehr vorhanden war, krystallisierten 1.2 g (28 % d. Th.) der *cis*-Form in feinen Nadeln aus. Eine entsprechende Menge von 31 % an *cis*-Form war bei einer Wiederholung der Reduktion mit dem für den oben stehenden Versuch 4 verwendeten Katalysator mit 0.1 g Palladium erhalten worden. Derselbe hatte 2.84 g des Diols in 70 ccm Äther in $15\frac{1}{2}$ Min. unter Aufnahme von 505 ccm Wasserstoff reduziert. Es waren dabei 0.9 g der *cis*-Form (31 % d. Th.) erhalten worden, also in beiden Fällen dasselbe Ergebnis mit sehr verschiedenen Mengen an Katalysator.

Versuch 6: 0.1 g Palladium wurden genau wie bei Versuch 4 auf 1.2 g Tierkohle niedergeschlagen und wie bei jenem Beispiel abgesaugt und nach dem Auswaschen mit Wasser mit Aceton und Äther gewaschen. Nun aber nicht in einer Portion in die Birne eingetragen, sondern in 3 Portionen, jeweils beim Zurückgehen der Aufnahme-Geschwindigkeit: 4.26 g Diol in etwa 75 ccm Äther: $1\frac{1}{2}'$ 40, $1'$ 80, $1\frac{1}{2}'$ 120, $2'$ 150, $2\frac{1}{2}'$ 185, $3'$ 210 ccm Wasserstoff. Nunmehr Eintragen der zweiten Portion: $1\frac{1}{2}'$ 270, $1'$ 325, $1\frac{1}{2}'$ 380, $2'$ 430, $2\frac{1}{2}'$ 470 ccm. Nunmehr Eintragen der dritten, größten Portion: $1\frac{1}{2}'$ 530, $1'$ 580, $1\frac{1}{2}'$ 625, $2'$ 665, $2\frac{1}{2}'$ 700, $3'$ 730, $3\frac{1}{2}'$ 765 ccm Wasserstoff.

Die Gesamtdauer betrug also in diesem Fall 9 Min. gegen $16\frac{1}{2}$ Min. bei Versuch 4 mit derselben Menge des auf ganz gleiche Weise vorbehandelten Katalysators. Es wurden bei der Aufarbeitung auf gleiche Weise 1.35 g an *cis*-Form (31 % d. Th.) erhalten gegenüber 2 g (46 % d. Th.) beim Versuch 4. Es folgt daraus, daß die Menge der stabilen *cis*-Form bei Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht zunimmt, wie Salkind glaubte, aus seinen Beobachtungen folgern zu müssen, sondern daß sie im Gegenteil dabei zurückgeht. Zugleich ist der Einfluß der Acetylen-Verbindung auf den Katalysator zu erkennen, der wie auch bei vielen anderen Beobachtungen an anderen Acetylen-Verbindungen stets in einer mehr oder weniger starken Herabsetzung der Aktivität sich bemerkbar macht. Sehr merkwürdig ist gerade beim Vergleich zwischen diesem und dem dritten Versuch das ganz verschiedene Verhalten des nicht abgesaugten und des abgesaugten und ausgewaschenen Katalysators, die bei fast gleicher Dauer der Reaktion zu so ganz andersartigem Reaktionsverlauf führen.

Versuch 7: 15 g reines, kobalt-freies, krystall. Nickelnitrat werden in Wasser gelöst. Mit dieser Lösung wurden 13 g reine Tierkohle getränkt und auf dem Wasserbade getrocknet, wobei 30 g erhalten wurden. 6 g davon wurden bei etwa 400° in dem reinen Wasserstoff reduziert. Zuerst entweichen dabei neben Wasserdampf Stickoxyde, mit zunehmender Reduktion tritt aber an ihrer Stelle Ammoniak auf. Nach 1–2 Stdn. läßt man unter dem Druck der Wassersäule des Gasometers erkalten und schüttet den Katalysator, ohne die Apparatur auseinanderzunehmen, in der Wasserstoff-Atmosphäre in die Birne. Nach dem Abnehmen der Reduktionsröhre im Wasserstoffstrom und Verschließen der Birne läßt man durch den Tropftrichter die Lösung von 4.26 g des Butindiols in 60 ccm wasser-freiem Äther zufließen: 1' 40, 2' 90, 3' 140, 4' 190, 5' 240, 10' 420, 15' 620, 19' 760 ccm Wasserstoff. Nach dem Aufarbeiten wie bei den vorhergehenden Versuchen wurden 1.5 g der *cis*-Form (35% d. Th.) erhalten.

Versuch 8: 6 g mit reinem Kobaltnitrat in gleicher Weise wie bei Versuch 7 getränkte und wieder getrocknete Tierkohle wurden wie ebendort angegeben reduziert und unter Wasserstoff in die Birne gefüllt. 4.26 g Butindiol in 60 ccm Äther nahmen nach Zusatz von 2 ccm Wasser in 10 ccm Methanol beim Schütteln sehr langsam Wasserstoff auf. Nach 52 Stdn. wurde aufgearbeitet, wobei es sich zeigte, daß noch immer erhebliche Mengen von unreduziertem Ausgangsmaterial vorhanden waren. Es wurde daher mehrfach mit kaltem Petroläther extrahiert. Aus den Petroläther-Auszügen konnte nur die stabile *cis*-Form, aber keine *trans*-Form gewonnen werden.

Reduktionsversuche mit Tetraphenyl-butindiol.

Das Präparat wurde aus der Grignardschen Verbindung des Acetylen und Benzophenon nach den Angaben von G. Dupont²⁹⁾ in befriedigender Ausbeute gewonnen (50% der Theorie).

Versuch 1: 6 g Nickelnitrat-Tierkohle wurden bei 350° reduziert und in der oben angegebenen Weise in die Birne gefüllt. Es wurden 3.9 g des Diols in 90 ccm Methanol reduziert: 5' 35, 10' 65, 15' 100, 20' 130, 25' 157, 30' 185, 35' 211, 40' 235, 45' 255, 50' 270 ccm Wasserstoff. Das Reduktionsprodukt wurde nach dem Absaugen des Katalysators der langsamen Krystallisation überlassen, indem man das Lösungsmittel in einem Becherglas langsam verdunsten ließ. Es krystallisierten dabei im Lauf von 3–4 Tagen große, kompakte Prismen aus, die durch Herausnehmen aus der Mutterlauge und Abpressen zwischen Fließpapier sofort in reinem Zustand gewonnen werden. Dieselben enthalten 1 Mol. Krystall-Methanol und schmelzen nach dem Vertreiben des Krystall-Alkohols durch Schmelzen auf dem Wasserbade bei 98°. Nach einer goniometrischen Messung, für die wir Hrn. Dr. Steinwachs, Assistenten am Mineralogischen Institut der Universität, sehr zu Dank verpflichtet sind, gehören die Krystalle dem triklinen System an, sind sehr flächenreich und besitzen ein bei organischen, künstlich hergestellten Verbindungen selten gutes Spiegelungsvermögen. Eine Analyse von Hrn. stud. Laymann bestätigte die Formel eines Tetraphenyl-butendiols:

0.1168 g Subst. verloren beim Trocknen im Vakuum bei 100° 0.0084 g Methanol und gaben dann 0.3408 g CO₂ und 0.0618 g H₂O.

C₂₈H₂₄O₂. Ber. C 85.67, H 6.17, 1 Mol. Krystall-Methanol 7.55.

Gef. „ 85.74, „ 6.38, „ „ 7.19.

²⁹⁾ G. Dupont, Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1523 [1910].

Die Ausbeute betrug 2.9 g (75 % d. Th.), das in den Mutterlaugen enthaltene Stereoisomere scheint höher (gegen 180°) zu schmelzen, wurde aber noch nicht in reinem Zustand erhalten, weshalb die Frage, ob das oben beschriebene Stereoisomere die labile Form darstellt, was nach allem wahrscheinlich ist, noch nicht endgültig geklärt erscheint.

Bei einer zweiten, mit demselben, sofort nach dem Absaugen wieder in die Birne zurückgespülten Katalysator wurde eine zweite Probe von 3.9 g des Butindiols reduziert. Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgte nun sehr langsam (anfangs 15 ccm pro Stde.), nach dem Schütteln über Nacht waren aber 295 ccm (statt 250 ber.) aufgenommen, und beim Aufarbeiten wurden 2.3 g der Prismenform vom Schmp. 98° gewonnen.

Versuch 2: 0.2 g Palladium, auf 2 g Tierkohle niedergeschlagen und nach dem Absaugen und Auswaschen mehrfach mit Methanol gewaschen und in die Birne zurückgespült, vermitteln eine viel langsamere Reduktion als der Nickel-Katalysator des ersten Versuchs: 3.9 g des Butindiols in 60 ccm Methanol 1' 30, 2' 40, 3' 50, 4' 55, 5' 60, 10' 80, 15' 92, 20' 105, 25' 112, 50' 147, 60' 160, 120' 210, 170' 270 ccm Wasserstoff. Beim langsamen Krystallisieren lassen wurde keine Prismenform vom Schmp. 98° erhalten, sondern nur höherschmelzende Fraktionen, die sich von noch beigemengtem Ausgangsmaterial nur unvollständig trennen ließen. Der zurückgewonnene Katalysator erwies sich als stark vergiftet, wie die bei den Reduktionsversuchen mit Diphenyl-diacetylen (vergl. Versuch 5) gemachten Beobachtungen ergaben.

Reduktionsversuche mit Diphenyl-diacetylen.

Versuch 1: 0.1 g Palladium in Form von Chlorür wurde in 10 ccm Methanol gelöst und durch Schütteln mit 1 g Tierkohle in Wasserstoff-Atmosphäre reduziert. Ohne abzusaugen, wurden 3.1 g Diacetylen, in 60 ccm trockenem Äther gelöst, zugegeben: 1' 40, 2' 80, 3' 120, 4' 165, 5' 210, 6' 260, 7' 305, 8' 345, 9' 385, 10' 425, 11' 460, 12' 500, 13' 530, 14' 565, 15' 600, 16' 630, 17' 663, 18' 695, 19' 725, 20' 760 ccm Wasserstoff. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde zur Befreiung von Resten von chlorwasserstoffhaltigem Alkohol in Petroläther aufgenommen und die filtrierte Lösung wieder eingedampft. Es hinterblieb ein Öl, das bei einem Druck von $\frac{1}{2}$ mm (Kapsel-Luftpumpe) fraktioniert wurde: Es wurden 2.5 g Öl vom Sdp. 130° bis 140°, im wesentlichen die labilste *cis-trans*-Form, erhalten, dann eine 2. Fraktion von 140–145° (0.4 g), im Kolben blieb ein geringer verschmierter Rest. Aus der zweiten Fraktion krystallisierten 0.25 g (8 % d. Th.) der mittelstabilen *cis-cis*-Form vom Schmp. 70° aus. Bei einer zweiten Destillation hinterließ die erste Fraktion einen Rückstand von 0.13 g, der erstarrte und beim Umkrystallisieren aus Methanol 0.1 g Diphenyl-diacetylen vom Schmp. 87–88° ergab.

Versuch 2: 0.04 g Palladiumchlorür in 10 ccm Methanol wurden wie bei 1. auf 0.1 g Tierkohle niedergeschlagen und, ohne abzusaugen, 3 g Diacetylen in 40 ccm Äther zugegeben. Der geringeren Katalysator-Menge entsprechend, dauerte die Reduktion die 3-fache Zeit (1 Stde.): 5' 50, 10' 120, 15' 180, 20' 250, 25' 320, 30' 390, 35' 450, 40' 500, 45' 560, 50' 610, 55' 670, 60' 740, 62' 760 ccm Wasserstoff. Nach dem Wiederaufnehmen in Petroläther und Wiedereindampfen, zuletzt im Vakuum, ließ sich aus dem Öl durch Abkühlen mit Eis unter Impfen mit einem Krystallflitter der *cis-cis*-Form diese zum allmählichen Auskrystallisieren bringen. Sie wird auf einer kleinen Glas-sinter-Nutsche abgesaugt, mit einem Pistill scharf abgepreßt und mit wenig Methanol nachgewaschen, wodurch die anhängende ölige *cis-trans*-Form zwar nicht gelöst, aber mechanisch mitgespült wird. Es wurden 0.5 g rohe *cis-cis*-Form erhalten, die nach

einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol 0.45 g eines Produkts vom Schmp. 50–60° ergaben, das nach der von F. Straus³⁰⁾ angegebenen Tabelle der Schmelzpunkte von Gemischen des *cis-cis*-Butadiens mit Diphenyl-diacetylen etwa 50% des Butadiens enthielt, was also wiederum 8% d. Th. entspricht.

Versuch 3: 3.1 g Diacetylen wurden mit dem aus 5 g Nickelnitrat-Tierkohle durch Reduktion bei 400° wie auf S. 637 bereiteten Katalysator in ätherischer Lösung (40 ccm) reduziert, was 96 Min. dauerte: 1' 15, 2' 30, 3' 40, 4' 50, 5' 60, 9' 100, 13 $\frac{1}{2}$ ' 150, 18 $\frac{1}{2}$ ' 200, 23 $\frac{1}{2}$ ' 250, 28 $\frac{1}{2}$ ' 300, 35 $\frac{1}{2}$ ' 350, 42 $\frac{1}{2}$ ' 400, 56 $\frac{1}{2}$ ' 500, 64' 550, 71 $\frac{1}{2}$ ' 600, 79' 650, 88' 700, 96' 750 ccm Wasserstoff. Die Aufarbeitung wie bei Versuch 2 ergab 1 g (33% d. Th.) an *cis-cis*-Diphenyl-butadien vom Schmp. 70°.

Versuch 4: Die 0.06 g Palladium entsprechende Chlortürmenge wurde durch Schütteln in Wasserstoff-Atmosphäre auf 1 g Tierkohle niedergeschlagen, dann aber im Gegensatz zu den vorstehenden Versuchen 1 und 2 und übereinstimmend mit Versuch 4 beim Tetramethyl-butindiol (vergl. S. 636) abgesaugt und je 2-mal mit Wasser, Methanol und trockenem Äther ausgewaschen. Der so bereitete Katalysator wurde mit trockenem Äther von der Glassinter-Nutsche in die Birne gespült, diese sofort ausgepumpt und mit Wasserstoff gefüllt. Obwohl der Katalysator während des Absaugens und Auswaschens nach Möglichkeit dauernd mit Flüssigkeit bedeckt gehalten wurde, erwies er sich, ganz in Übereinstimmung mit dem auf entsprechende Weise vorbehandelten Katalysator, der bei Versuch 4 mit Tetramethyl-butindiol verwendet worden war, im ganzen als weniger aktiv als der nicht abgesaugte. 3 g Diacetylen in insgesamt 50 ccm trockenem Äther wurden in 25 Min. reduziert: 1' 70, 2' 130, 3' 180, 4' 230, 5' 270, 6' 315, 7' 345, 8' 380, 9' 410, 10' 440, 11' 465, 12' 490, 13' 520, 14' 540, 15' 565, 16' 590, 17' 610, 18' 630, 19' 655, 20' 675, 21' 700, 22' 720 (25' 770) ccm Wasserstoff. (Vor Aufnahme der letzten 50 ccm war unterbrochen worden, um an den oberen Teilen der Birne auskrystallisiertes Diacetylen mit Äther zurückzuspülen.)

Vergleicht man diese Beobachtungen bei der Wasserstoff-Aufnahme mit denen des Versuchs 1, so sieht man, daß die Aufnahme-Geschwindigkeit anfänglich bei diesem Versuch mit abgesaugtem Katalysator ganz erheblich größer ist als bei Versuch 1, bei dem die Katalysator-Menge doch noch größer war. Dann aber geht sie schnell zurück, während sie bei dem nicht abgesaugten Katalysator fast konstant bleibt (35–40 ccm pro Min.), so daß nach Aufnahme von 520 ccm Wasserstoff der mit gleichmäßiger Geschwindigkeit arbeitende Katalysator den anfänglich schneller arbeitenden überholt. Eine ganz analoge Beobachtung ergibt sich aus dem Vergleich der Versuche 3 und 4 beim Tetramethyl-butindiol: Hier überholt der nicht abgesaugte Katalysator, der nach 2 Min. seine konstant bleibende Höchstgeschwindigkeit von 100 ccm pro Min. erreicht hat, den mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 140 ccm arbeitenden, dann aber allmählich bis auf 30 ccm pro Min. erlahmenden, abgesaugten Katalysator schon nach 4 Min.

Aus dem beim Abdampfen des Äthers hinterbleibenden Öl krystallisierten nach kurzem Stehen 0.85 g rohes Butadien, die 0.65 g reines Produkt vom Schmp. 70° und 0.06 g vom Schmp. 68–69° ergaben. Das davon abgetrennte Öl lieferte beim Destillieren bei $\frac{1}{2}$ mm Druck 1.88 g Destillat, aus dem allmählich noch 0.04 g der *cis-cis*-Form krystallisierte. Der

³⁰⁾ F. Straus, A. 342, 242 [1905].

Destillations-Rückstand von 0.26 g ergab beim Abpressen auf Ton 0.1 g festen Rückstand und 0.16 g Öl. Der feste Teil des Destillations-Rückstandes schmilzt nach 1-maliger Krystallisation aus Methanol gegen 100°, nach deutlichem Sintern von 85° ab. Die darin enthaltene *trans-trans*-Form ließ sich zwar durch nochmalige Krystallisation aus Eisessig nicht vom Diacetylen trennen, aus der von F. Straus³¹⁾ angegebenen Tabelle über die Misch-Schmelzpunkte dieser beiden Verbindungen läßt sich aber die Menge an *trans-trans*-Form auf 5 % des Gemisches, also auf 0.005 g, schätzen. Sie ist vermutlich in der Hauptsache durch Umlagerung aus *cis-trans*-Form bei der Hochvakuum-Destillation gebildet worden. Diese Umlagerung erfolgt nach Straus auch im Sonnenlicht nach kurzer Zeit.

Bei der Aufarbeitung sind also an flüssiger *cis-trans*-Form insgesamt 2 g (66 % d. Th.) erhalten worden, an *cis-cis*-Form 0.75 g (25 % d. Th.), an *trans-trans*-Form des Diphenyl-butadiens 0.005 g (0.17 % d. Th.). Unverändertes Ausgangsmaterial 0.1 g (3 % d. Th.), so daß 94 % des verwendeten Materials identifiziert wurden, was die erreichbare Genauigkeit bei der Trennung angibt. Der Rest ist vermutlich von der Tierkohle festgehalten worden, die auch nach sehr gutem Auswaschen nach einigen Tagen nach Aldehyden riecht. Diese Autoxydation wurde auch bei dem öligen *cis-trans*-Diphenyl-butadien beobachtet, wenn dieses mit großer Oberfläche der Luft ausgesetzt bleibt. Nach einigen Tagen tritt sehr deutlich der Geruch nach Zimtaldehyd und nach Benzaldehyd auf, was auf einen glatten autoxydativen Zerfall unter Spaltung an einer Doppelbindung hindeutet.

Versuch 5: Der einmal für die Reduktion von Tetraphenyl-butindiol (Versuch 2, S. 638) verwendete Katalysator (0.2 g Palladium auf 2 g Tierkohle) wurde sofort nach diesem Versuch in die Birne zurückgespült (nach mehrfachem Auswaschen mit Methanol) und reduzierte 1 g des Diphenyl-diacetylen in 70 ccm Methanol in 2 Min. 10'': 1/2' 50, 55'' 100, 1'20'' 150, 2'10'' 260 ccm Wasserstoff. Es wurden bei der Aufarbeitung 0.45 g *cis-cis*-Diphenyl-butadien (45 % d. Th.) erhalten.

Nach mehrwöchentlichem Liegen an der Laboratoriumsluft wurde der Katalysator einige Stunden im Soxhlet-Apparat mit Aceton extrahiert, wobei kleine Mengen von noch anhaftendem Tetraphenyl-butindiol herausgelöst wurden und nach dem Auswaschen mit Äther 3.1 g Diphenyl-diacetylen in 60 ccm trockenem Äther hydriert: 1' 25, 2' 50, 3' 70, 4' 90, 5' 110, 10' 200, 15' 315, 20' 410, 25' 528, 30' 645, 35' 745, 36' 770 ccm Wasserstoff. Beim Aufarbeiten wurden 1.7 g rohes Butadien vom Schmp. 65–67° erhalten, die 1.6 g reines Produkt (51 % d. Th.) ergaben.

Derselbe Katalysator wurde zu einer Reduktion von 3.4 g Acetylen-dicarbon-säure verwendet, die er in ätherischer Lösung in 36 Min. reduzierte und wobei nur die für gewöhnliche aktive Katalysatoren regelmäßig auftretende Menge von 1 % an Fumar-säure, im übrigen aber Maleinsäure erhalten wurde. Er reduzierte dann 4.3 g Tetramethyl-butindiol in 70 ccm Äther in 95 Min., wobei aber ein unregelmäßiger Verlauf der Reduktion beobachtet wurde, indem 0.9 g des Diols unreduziert blieben. Ferner wurden 4.4 g Phenyl-propionsäure in 60 ccm Äther in 55 Min. reduziert, wobei 3.25 g reine *allo*-Zimtsäure, aber keine Zimtsäure, nachgewiesen werden konnte.

Nunmehr wurden wieder 3 g Diphenyl-diacetylen in 60 ccm Äther mit demselben Katalysator reduziert: 1' 8, 2' 16, 4' 30, 10' 68, 20' 145, 30' 220, 50' 355, 60' 420, 80' 540, 90' 590, 100' 640, 110' 688, 120' 730, 127' 765 ccm

³¹⁾ F. Straus, A. **342**, 242 [1905].

Wasserstoff. Die Aufarbeitung ergab 1.7 g der labilsten *cis-trans*-Form des Diphenyl-butadiens vom Sdp._{0.1} 133–135° (57% d. Th.) und nur 1.1 g der stabileren *cis-cis*-Form vom Schmp. 70° (37% d. Th.).

Die Aktivität hat sich also im Vergleich zu den beiden ersten Reduktionen mit demselben Katalysator wieder wesentlich verbessert, indem nur noch 37% statt 51% an der mittelstabilen Form entstanden. Vielleicht ist dies auf das häufige Auswaschen bei jeder der dazwischenliegenden Hydrierungen zurückzuführen. Die Reaktions-Dauer ist aber im Verlauf der zahlreichen Reduktionen von 36 Min. auf mehr als 2 Stdn. angewachsen, woraus zu ersehen ist, daß sie mit der Reaktions-Geschwindigkeit nicht in Parallele gesetzt werden darf.

Reduktionsversuche mit Tolan.

Versuch 1: Der aus 6 g Nickelnitrat-Tierkohle bereitete Katalysator (vergl. S. 637) reduzierte die Lösung von 1.8 g Tolan in 60 ccm Methanol, das 3 ccm Wasser enthielt, in 7 Min. unter Aufnahme von 250 ccm Wasserstoff. Bei der Aufarbeitung durch Destillation im Vakuum (Sdp._{0.1} 92°) wurde 1.4 g Iso-stilben erhalten. Der Destillations-Rückstand ergab 0.05 feste Bestandteile vom Schmp. 70–115°. Nach dem Abtrennen unveränderten Tolans durch Auskochen mit wenig Methanol blieb eine aus Methanol in silberglänzenden Blättchen krystallisierende Verbindung zurück, die ganz das Aussehen von Stilben hatte, aber bei 138° statt bei 124° schmolz. Wahrscheinlich handelt es sich um eines der stereoisomeren Distilbene, von denen bereits eines vom Schmp. 163° in der Literatur beschrieben ist³²⁾. Vergl. auch Versuch 4.

Versuch 2: 4 g mit Kobalt imprägnierte Tierkohle (0.45 g Kobalt enthaltend), die auf die schon mehrfach erwähnte Art und Weise erhalten worden war, reduzierte die Lösung von 1.8 g Tolan in 55 ccm Methanol erst auf Zusatz von 1 ccm Wasser, die in 10 ccm Methanol zugegeben wurden. Es wurden anfangs 25 ccm gegen Ende der Hydrierung aber nur noch 10 ccm Wasserstoff pro Stde. aufgenommen. Die Aufnahme von 270 ccm dauerte etwa 12 Stdn. Im Gegensatz zum Verhalten des bei dem vorhergehenden Versuch erhaltenen öligen Rückstandes, der auch bei längerem Stehenlassen keine Krystalle abschied, wurden bei dieser Reduktion nach kurzem Stehen bei 20° aus dem öligen Reaktionsprodukt 0.07 g Krystalle von Stilben erhalten. Durch Destillation des davon abgegossenen Öles wurden als Rückstand weitere 0.08 g, zusammen also 0.15 g, reines Stilben vom Schmp. 123° bis 124° (8% d. Th.) gewonnen.

Versuch 3: Ein wie bei Versuch 1 dargestellter Nickel-Tierkohle-Katalysator reduzierte 5.4 g Tolan in 50 ccm trockenem Äther anfangs sehr langsam: 30' 100, 70' 190 ccm Wasserstoff-Aufnahme. Nach Zusatz von 1 ccm Wasser, die in 10 ccm Methanol zugegeben wurden, stieg die Aufnahme-Geschwindigkeit auf den mehr als 4-fachen Wert: 10' 300, 20' 400, 31' 500, 46' 600, 70' 700, 95' 750, 185' 760, 275' 780 ccm Wasserstoff. Die Übertragung hörte also nach Aufnahme der zur Halbreduktion berechneten Menge von 750 ccm praktisch vollständig auf. Die Aufarbeitung ergab wie bei Versuch 1 neben Iso-stilben als Hauptprodukt, 0.25 g Destillations-

³²⁾ G. Ciamician und P. Silber, B. **35**, 4129 [1902]; vergl. auch C. Liebermann, B. **45**, 1213 [1912].

rückstand, der nach dem Abpressen auf Ton bei 90–95°, nach 2-maliger Krystallisation aus Methanol von 115° ab sinterte, bei 124° teilweise, bei 130–132° vollständig geschmolzen war.

Der abgesaugte und gewaschene Katalysator wurde in die Birne zurückgefüllt, er reduzierte nach Zusatz von 1 ccm Wasser eine aus einem anderen Versuch stammende Probe von 4.5 g eines noch kleine Tolan-Mengen enthaltenden Iso-stilben-Präparates in Äther nun über die Iso-stilben-Stufe hinaus bis zu Dibenzyl, das nach mehrstündigem Schütteln bis zum Stillstand der Aufnahme aus der abgesaugten Lösung sogleich in reinem Zustand (Schmelzpunkt und Mischprobe mit einem der Präparaten-Sammlung entnommenen Vergleichspräparat 52°) erhalten wurde.

Der Katalysator hatte also bei der ersten Reduktion nur die Fähigkeit zur Halbreduktion bis zur Iso-stilben-Stufe und hat durch die kurze Aktivierung durch den Luft-Sauerstoff beim Absaugen und Auswaschen mit Äther die Fähigkeit zur Ganzreduktion erlangt.

Versuch 4: An 1.8 g Tolan in etwa 200 ccm trockenem Äther wurde nach dem von W. Schlenk³³⁾ beschriebenen Verfahren durch Schütteln mit 0.46 g Natriumdraht Natrium addiert. Die Addition setzt bei verschiedenen Proben zu verschiedenen Zeiten ein (frühestens nach 2–3 Tagen); sie ist nach 3–4 Wochen noch nicht ganz vollständig, führt aber zu einer tief bordeaux-farbenen Lösung, die durch Zutropfen von 0.5 g Wasser allmählich zerlegt wurde. Nach dem Filtrieren und Eindampfen wurde aus dem dickflüssigen Rückstand das unveränderte Tolan im Hochvakuum abdestilliert. Es war sogleich rein, enthielt also weder Stilben noch Iso-stilben. Von dem Rückstand wurde ein kleiner Teil bei etwa 220° (1 mm) abdestilliert, der Rest erstarrte zu einem grün gefärbten Glas, das vermutlich eines der Distilbene darstellt, von denen 4 möglich sind, wenn man ihnen die Formel von Tetraphenyl-cyclobutanen zuschreibt. Wie bei dem von Liebermann (l. c.) beschriebenen Polystilben lieferte auch die hier erhaltene Verbindung zu niedrige Kohlenstoff-Werte, deren Schwanken auf schwere Verbrennlichkeit hinweist.

0.2054 g Sbst.: 0.6917 g CO₂, 0.1201 g H₂O. — 0.2128 g Sbst.: 0.7202 g CO₂, 0.1242 g H₂O. — 0.1488 g Sbst. in 2.4598 g Benzol: 0.080° Gefrierpkts-Erniedrigung. C₂₈H₂₄. Ber. C 93.29, H 6.71, M.-G. 360.2. Gef. C 91.84, 92.30, H 6.54, 6.53, M.-G. 385.6.

Die grüne Lösung der nicht-distillierten Substanz in Benzol zeigte intensive blaugrüne Fluoreszenz.

³³⁾ W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael und A. Thal, B. **47**, 473 [1914].