

Unsere Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die scharf ausgesprochene Individualität, welche verschiedene Oxime bei der katalytischen Reduktion in Gegenwart des Palladiums äußern⁷⁾, zeigt sich auch bei der Reduktion in Gegenwart von Nickel: während das Acetaldoxim dabei Diäthylamin als Reduktionsprodukt lieferte, wurden aus den Oximen des Propion- und Isovaleraldehyds die entsprechenden primären Amine erhalten.

2. Neben den Aminen entsteht bei der Reduktion von Oximen Ammoniak.

3. Die Reduktion in Gegenwart von Nickel geht anders vor sich als in Gegenwart von Palladium: während Acet- und Propionaldoxim mit Palladium ausschließlich zu tertiären Aminen hydriert werden, bilden sich bei Gegenwart von Nickel das sekundäre (Diäthylamin) bzw. das primäre Amin (Propylamin).

4. Das Lösungsmittel (Wasser bzw. Alkohol), in welchem die Reduktion ausgeführt wurde, hatte bei diesen Versuchen keinen merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeit und das Produkt der Reaktion.

205. Jul. Salkind: Über die Bildung von geometrischen Isomeren bei der Reduktion der Acetylen-glykole.

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Im Jahre 1923 habe ich¹⁾ gezeigt, daß bei der Reduktion des Tetramethyl-butindiols in Gegenwart von kolloidalem Palladium zwei geometrische Isomere des Tetramethyl-butendiols gebildet werden, von denen das eine (α -Form, Schmp. 76.5—77 $^{\circ}$) leichter Wasser abspaltet, als das andere (β -Form, Schmp. 69—69.5 $^{\circ}$) und somit von mir als die malenoide Form erkannt wurde. Beide Äthylen-Derivate stellen primäre Produkte der Reaktion dar. Im Jahre 1925 erschien dann eine Abhandlung von Hrn. M. Bourguel²⁾, der mehrere Acetylen-Derivate der Halbhydrierung unterworfen hat und dabei immer nur *cis*-Derivate isolieren konnte. Auch Tetramethyl-butindiol lieferte ihm nur ein Produkt — die β -Form —, von der α -Form dagegen konnte Bourguel nur Spuren bemerken. Auch bezweifelt der Verfasser die Richtigkeit meiner Auffassung dieser β -Form als fumaroides Isomeres. Da in allen anderen Fällen, die von ihm untersucht wurden, immer nur *cis*-Derivate entstanden, und da diese β -Form des Tetramethyl-butendiols leichter löslich ist und niedriger schmilzt, als die α -Form, so hält M. Bourguel, entgegen meiner Ansicht, die letztere Form für fumaroid und die β -Form für malenoid. Soviel aus der Abhandlung von Hrn. Bourguel zu ersehen ist, wurden von ihm weder die von mir angegebenen Bedingungen zur Darstellung des α -Isomeren innegehalten, noch meine experimentellen Gründe für die Auffassung dieser Form als malenoid nachgeprüft.

Inzwischen hat meine Konfigurations-Bestimmung der stereoisoneren Äthylen-glykole durch das Studium der refraktometrischen Daten seitens K. v. Auwers und B. Ottens³⁾ Bestätigung gefunden. Im März-Heft der diesjährigen Berichte teilen nun die HHrn. E. Ott und R. Schröter⁴⁾ die

⁷⁾ B. 57, 1645—1653 [1924].

¹⁾ B. 56, 187 [1923].

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 180, 1753.

³⁾ B. 57, 440 [1924].

⁴⁾ B. 60, 624 [1927].

Resultate ihrer Versuche über die Halbhydrierung von Acetylen-Derivaten mit; unter anderen wurde auch Tetramethyl-butindiol der Untersuchung unterworfen. Diese Forscher konnten nicht nur die Bildung der beiden von mir beschriebenen isomeren Äthylen-glykole beobachten, sondern sie bringen auch neue Beweise für die Richtigkeit meiner Konfigurations-Auffassung dieser Verbindungen bei. Sie halten aber den von mir aufgestellten Satz für einen Irrtum, daß, „je schneller die Anlagerung von Wasserstoff vor sich geht, desto größer die Ausbeute an dem α -Isomeren (also an der malenoiden Form) ist“. Dieser Satz ist jedoch nichts anderes, als eine direkte Schlußfolgerung aus vergleichenden Versuchen, die in meiner Abhandlung beschrieben sind. E. Ott und R. Schröter verwerfen aber den allgemein angenommenen Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit als „des Verhältnisses zwischen der umgewandelten Stoffmenge und der dazu gebrauchten Zeit“⁵), und stellen einen neuen auf, der übrigens nicht genau definiert und nur in Zusammenhang mit der Aktivität des Katalysators⁶) gebracht wird.

Daß die Aktivität des Katalysators auf den Gang der Reaktion starken Einfluß ausüben kann, liegt ja auf der Hand. Wenn aber, wie bei meinen Parallelversuchen, der Katalysator derselben Lösung entnommen wird und diese Versuche an demselben Tage mit denselben Materialien vorgenommen werden, kann der Faktor der Aktivität als eliminiert betrachtet werden, und dann tritt — wenigstens unter den Bedingungen meiner Versuche — der Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit zutage. Allerdings sind die Versuche von Ott und Schröter nicht ohne weiteres mit den meinigen vergleichbar, da ihr Katalysator auf anderem Wege bereitet war und auch merkbar anders spezifisch wirkte. Gerade die γ -Acetylen-glykole sind gegen die spezifischen Eigenwirkungen der Katalysatoren sehr empfindlich. So wurde von mir gezeigt⁷), daß die Anlagerung von Wasserstoff an die Acetylen-glykole in Gegenwart von Platinmohr ganz anders als mit kolloidalem Palladium verläuft, und zwar führt sie mit Platin in glatter Reaktion zu den gesättigten Glykolen. Wenn man die Hydrierung nach Verbrauch von 2 Wasserstoffatomen auf 1 Mol. Glykol abbricht, erhält man ein Gemisch von unverändertem Acetylen-glykol, Äthylen-glykol und gesättigtem Glykol; die relativen Mengen dieser Produkte sind von den Bedingungen der Reaktion abhängig⁸). Mit kolloidalem Palladium verläuft die Reduktion ganz anders: es werden rasch 2 Wasserstoffatome addiert, die Hydrierung des entstandenen Äthylen-Derivates geht dann aber sehr viel langsamer weiter. So dauerte diese zweite Stufe der Reaktion 9 Stdn. 45 Min. bei einem Versuch, wo die erste Stufe nur 5 Min. erforderte. Infolge dieser großen Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit kann man keine faßbaren Mengen von gesättigtem Glykol resp. von unverändertem Acetylen-glykol auffinden, wenn man Tetramethyl-butindiol in Gegenwart von kolloidalem Palladium hydriert und die Reaktion nach Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen unterbricht.

⁵) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. II, Abtl. II, S. 107.

⁶) Die Aktivität des Katalysators steht in Beziehung nicht nur zur Fähigkeit der Wasserstoff-Adsorption, wie Ott und Schröter meinen, sondern auch zur Adsorption des Acetylen-glykols (J. Salkind, Ztschr. physikal. Chem. **104**, 177); auch die Herabsetzung der Aktivität wird nicht durch die Anwesenheit von Acetylen-Derivat, sondern durch den Mechanismus der Reaktion verursacht (ebenda, S. 186).

⁷) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1875 [1913].

⁸) J. Salkind und M. Wilenkina, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **49**, 130 [1917].

Ähnlich verhalten sich andere γ -Acetylen-glykole, besonders ditertiäre, sofern ihre Radikale nicht zu schwer sind⁹⁾, nicht aber Acetylen-alkohole¹⁰⁾ oder -kohlenwasserstoffe¹¹⁾. Die von Ott und Schröter angewandten Katalysatoren unterscheiden sich von kolloidalem Palladium nicht nur durch schwächere Wirkung (man muß 10—20-mal mehr von ihnen nehmen), sondern auch durch merklich andere spezifische Wirkung: es wurde oft gesättigtes Glykol bzw. unverändertes Tetramethyl-butindiol aufgefunden, und zwar in beträchtlicher Menge (wenigstens 16% in Vers. 3). Dieser Katalysator steht also seiner Wirkung nach zwischen dem kolloidalen Palladium und dem Platinmohr. Das macht die Reaktion komplizierter und erschwert die Beurteilung der Resultate. So haben Ott und Schröter bei einem Versuch (Nr. 6) mit einem an der Luft abgesaugten Tierkohle-Palladium bis 31% *cis*-Tetramethyl-butindiol erhalten, bei einem anderen Versuch (Nr. 3) aber, der ebenso lange dauerte, mit einem nicht der Luft ausgesetzten Katalysator gar kein *cis*-Äthylen-Derivat gefunden. Dieses Resultat schien den Verfassern sehr merkwürdig. Nun wurden aber bei dem Vers. Nr. 3 16% an unverändertem Acetylen-glykol wiedergefunden; es müßten also wenigstens 16% des entstandenen Äthylen-Derivates weiter hydriert werden. Der hier angewandte Katalysator wirkte also auf das Äthylen-glykol (möglicherweise besonders auf die *cis*-Form) ganz anders ein als bei Vers. 6; hieraus folgt, daß diese Versuche unter grundsätzlich verschiedenen Bedingungen ausgeführt wurden. Ich glaube also, daß die Versuche von Ott und Schröter nur beweisen, daß die Ausbeuten an *cis*- und *trans*-Form auch von der Herstellung und Aktivität des Katalysators abhängig sind, nicht aber meinen oben angeführten Satz, der bei Versuchen mit kolloidalem Palladium aufgestellt worden war, widerlegen können.

Die Abhängigkeit der Ausbeuten an stereoisomeren Äthylen-glykolen von der Menge des Katalysators und der damit zusammenhängenden Reaktionsgeschwindigkeit habe ich auch bei den Versuchen mit einem anderen Acetylen-glykol, und zwar dem Tetraphenyl-butindiol, bestätigt gefunden. Die Hydrierung dieses Glykols wurde von mir schon vor einigen Jahren¹²⁾ studiert und das Ergebnis meiner Versuche in kurzer Form der Russischen physikal.-chemischen Gesellschaft vorgelegt¹³⁾. Die Untersuchung der erhaltenen Äthylen-glykole ist noch nicht ganz abgeschlossen; ich sehe mich aber durch das Erscheinen der Abhandlung von E. Ott und R. Schröter zur Veröffentlichung der bis jetzt erzielten Resultate veranlaßt.

Bei der Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff an 1 Mol. Tetraphenyl-butindiol entstehen zwei Körper, die beide der Formel $C_{28}H_{24}O_2$ entsprechen und somit stereoisomere Äthylen-glykole vorstellen. Der eine schmilzt bei 97.5° (α -Form), der andere bei $195-196^\circ$ (β -Form). Um den Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit auf die relativen Ausbeuten an den beiden Isomeren aufzuklären, habe ich vergleichende Versuche mit verschiedenen Mengen von Katalysator angestellt. Die Produkte der Reaktion wurden in der im experimentellen Teil beschriebenen Weise aufgearbeitet.

⁹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1896, **47**, 680, 688, **48**, 538, **50**, 34, **53**, 279.

¹⁰⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 2045, **50**, 19, 23.

¹¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **52**, 199, **58**, 994.

¹²⁾ Ztschr. physikal. Chem. **104**, 184.

¹³⁾ Protokolle d. Russ. phys.-chem. Ges. **31**, 14 [1925].

	I	II	III	IV
Acetylen-glykol in g	2	3.9	3.9	3.9
Kolloidales Palladium in mg	50	50	10	6
Dauer der Reaktion in Min.	25	70	220	635
Ausbeute an α -Form in g	1.2	0.55	0.54	0.89
„ „ α - „ „ % d. Th.	60.92	14	13.7	22.59
„ „ β - „ „ g	0.12	0.35	1.2	1.51
„ „ β - „ „ % d. Th.	6.09	8.88	30.45	38.32
Gemisch der beiden Isomeren in g	0.48	2.33	1.74	1.05

Wenn auch die Trennung der Reaktionsprodukte keine vollständige war, so kann man doch deutlich ersehen, daß die Ausbeute an β -Form um so größer wird, je langsamer die Hydrierung vor sich geht und, umgekehrt, die α -Form sich in größter Menge bei schneller Reduktion bildet.

Beide Äthylen-glykole färben konz. Schwefelsäure zuerst rot, dann violett, blau und endlich grün¹⁴⁾. Der Übergang bis zur bleibenden grünen Färbung dauert etwa $1\frac{1}{2}$ —2 Min. Tetraphenyl-butindiol gibt direkt eine bräunlich-grüne Färbung. Die α -Form spaltet beim Erwärmen mit ein wenig Jod auf 200° oder beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid Wasser ab unter Bildung eines Körpers der Formel $C_{28}H_{22}O$, der bei 189° schmilzt und somit wohl mit dem von Th. Purdie und P. Seidelin¹⁵⁾ aus Phenyl-magnesium-bromid und Maleinsäure-dimethylester dargestellten 2.2.5.5-Tetraphenyl-dihydro-furan identisch ist. Dieses γ -Oxyd konnte aus der β -Form nicht erhalten werden. Die α -Form müßte also das *cis*-Tetraphenyl-butendiol, die β -Form das *trans*-Isomere sein. Auch hier wird also die malenoide Form bei größerer Reaktionsgeschwindigkeit in besserer Ausbeute erhalten.

Die β -Form wird beim Erwärmen auf 210—220° ebenfalls verändert: sie ergibt eine neue Substanz, die bei 199—201° schmilzt und sich mit konz. Schwefelsäure nicht färbt. Die Untersuchung dieses Körpers wird fortgesetzt. Beim Kochen mit Alkohol und ein wenig Jod bildet die β -Form Krystalle vom Schmp. 121°, die, mit Magnesium-jodmethyl zusammengebracht, keine Gasbildung hervorrufen und somit keine freie Hydroxylgruppen mehr enthalten. Der Analyse nach muß es der Diäthyläther des Tetraphenyl-butendiols sein. G. Arbusoff¹⁶⁾ hat auf ähnliche Weise den Diäthyläther des Tetraphenyl-butindiols gewonnen.

Beide Äthylen-glykole entfärben eine Brom-Chloroform- oder alkalische Permanganat-Lösung nicht. Die Oxydation mit Permanganat in Aceton-Lösung lieferte Benzophenon und ein wenig Benzilsäure.

Beschreibung der Versuche.

Die Hydrierung wurde, wie bei früheren Arbeiten, in einer Liebigschen Ente ausgeführt. Da sich Tetraphenyl-butindiol auch in absol. Alkohol nur schwer löst, mußten 100 resp. 150 ccm Alkohol auf 2 resp. 3.9 g (0.005 resp. 0.01 Mol.) Glykol genommen werden. Wie bei Anwesenheit von 4 Phenylen zu erwarten war, geht die Reaktion ziemlich langsam, und die Grenze zwischen dem Anlagern der ersten 2 Wasserstoffatome und dem des zweiten Paars ist weniger scharf, als beim Tetramethyl-butindiol.

¹⁴⁾ Über die Färbungen der Acetylen-glykole mit konz. Schwefelsäure siehe J. Salkind, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 897.

¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **97**, 1537 [1910].

¹⁶⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 293 [1921].

Als Beispiel sei der Gang eines Versuches mit 2 g Acetylen-glykol in 100 ccm Alkohol mit 50 mg kolloidalem Palladium angeführt ($T = 16^\circ$, 755 mm Druck).

Dauer der Reaktion in Min.	5	10	15	20	30	50
Vol. des verbraucht. Wasserstoffs .	54	92	116	136	156	172
% H_2 ¹⁷⁾	20.1	35.1	43.2	50.7	58.2	64.1
Dauer der Reaktion in Min.	80	120	160	200	250	310
Vol. des verbraucht. Wasserstoffs .	190	211	224	238	251	265
% H_2 ¹⁷⁾	70.9	78.7	83.5	88.8	93.6	98.8

Die ersten zwei Wasserstoffatome wurden also in 20 Min., die weiteren zwei in 290 Min. addiert.

Um die Äthylen-glykole darzustellen, wurde die Reaktion nach Anlagerung des berechneten Volumens Wasserstoff unterbrochen, die alkoholische Lösung in die 3-fache Menge von kaltem Wasser eingegossen, die ausgeschiedenen Krystalle nach 1 Stde. abgesaugt, durch Auswaschen mit Wasser von Palladium befreit und getrocknet. Die Trennung der Produkte wurde nach zwei Methoden ausgeführt: 1) Man kann die Krystalle in möglichst wenig heißem Aceton lösen; beim Erkalten scheidet sich dann die β -Form aus, das andere Isomere wird durch Einengen der Mutterlauge gewonnen. 2) Besser ist es, das trockne Gemisch mit Benzol zu erwärmen. Wenn noch Spuren von unverändertem Acetylen-glykol vorhanden sind, so bleiben sie hierbei ungelöst und werden abfiltriert. Das heiße Filtrat wird mit 2-3 Vol. Ligroin vermischt, worauf sich die β -Form ausscheidet. Durch Einengen der Lösung erhält man die α -Form.

α -Tetraphenyl-butendiol (*malenoide Form*).

Die Reinigung der α -Form erfolgt am besten durch Krystallisation aus heißem Ligroin; beim Erkalten scheiden sich prismatische Krystalle vom Schmp. 97.5° aus.

0.1082 g Sbst.: 0.3393 g CO_2 , 0.0583 g H_2O . — 0.4920 g Sbst. in 9.2 g Aceton: Δ (ebullioskop.) = 0.23°.

$C_{28}H_{24}O_2$. Ber. C 85.67, H 6.17, Mol.-Gew. 392. Gef. C 85.52, H 6.03, Mol.-Gew. 418.

Die Substanz ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Aus äthylalkoholischer Lösung scheiden sich Krystalle vom Schmp. 76° aus, die 1 Mol. Alkohol enthalten, das sie schon an der Luft, noch besser bei 110° oder im Exsiccator über Chlorcalcium wieder verlieren.

0.0987 g Sbst.: 0.2967 g CO_2 , 0.0605 g H_2O . — 0.6033 g Sbst. verloren bei 110° im trocknen Luftstrom 0.0620 g.

$C_{28}H_{24}O_2 + C_2H_6O$. Ber. C 82.15, H 6.90, Verlust beim Erwärmen 10.50.
Gef. „, 81.98, „, 6.86, „, 10.28.

Aus Aceton-Lösung erhält man Krystalle, die bei 71° schmelzen und Aceton enthalten.

2.35 g des Tetraphenyl-butendiols wurden in 15 ccm Aceton gelöst und mit einer Lösung von 1.27 g Permanganat in 85 ccm Aceton bei Zimmer-Temperatur oxydiert. Die Reaktion dauerte 3 Tage. Nach Absaugen des Manganperoxydes konnten in der Aceton-Lösung nur unverändertes Glykol und Benzophenon aufgefunden werden. Das Manganperoxyd wurde mit heißem Wasser behandelt, die Lösung abfiltriert, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Es resultierte eine kleine Menge Benzil-

¹⁷⁾ Verbrauchter Wasserstoff in % der theoretisch zur Bildung des gesättigten Glykols berechneten Menge (ccm).

säure, die mittels des Schmelzpunktes (149—150°) und der charakteristischen roten Färbung mit Schwefelsäure identifiziert wurde.

Wenn man das α -Tetraphenyl-butendiol auf 200—210° erhitzt, tritt Verharzung ein; beim vorsichtigen Behandeln mit Äther bleiben Krystalle vom Schmp. 184—185° zurück. Viel leichter wird dieser Körper durch Erwärmen des Glykols mit einem Körnchen Jod erhalten. Schon bei 200° beginnen aus der geschmolzenen Masse Gasblaschen aufzusteigen, und bald kondensieren sich im oberen Teile des Probierröhrchens Tropfen, die dem Geschmack nach aus reinem Wasser bestehen. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Masse mit Aceton behandelt, welches das unveränderte Glykol auflöst und weiße Krystalle (etwa 2 g aus 3.5 g Glykol) hinterläßt. Einige Male aus Ligroin umkristallisiert schmilzt der Körper bei 189°. Dieselbe Substanz wird beim Kochen des Äthylen-glykols mit Essigsäure-anhydrid und einem Stückchen wasser-freiem Natriumacetat erhalten. Mit konz. Schwefelsäure gibt dieses γ -Oxyd dieselbe Reihe von Färbungen wie das Glykol, nur hält hier die schöne blaue Farbe viel länger an.

0.0972 g Sbst.: 0.3218 g CO₂, 0.0485 g H₂O.
 $C_{28}H_{22}O$. Ber. C 89.83, H 5.88. Gef. C 90.29, H 5.59.

β -Tetraphenyl-butendiol (*fumaroide Form*).

Dieses Isomere kann durch wiederholte Krystallisation aus heißem Benzol oder Aceton rein erhalten werden (Schmp. 195—196°).

0.0920 g Sbst.: 0.2902 g CO₂, 0.0494 g H₂O — 0.3418 g Sbst. in 8.8 g Aceton:
 Δ (ebullioskop.) = 0.18°.
 $C_{28}H_{24}O_2$. Ber. C 85.67, H 6.17, Mol.-Gew. 392. Gef. C 86.03, H 6.01, Mol.-Gew. 388.

β -Tetraphenyl-butendiol ist in allen Lösungsmitteln viel schwerer löslich als das α -Isomere. 100 g Benzol lösen bei 24° 0.0179 g von diesem Glykol (von dem Tetraphenyl-butindiol 0.0069 g), 100 g absol. Alkohol 0.959 g vom Äthylen-glykol (vom Acetylen-glykol 3.17 g). Die Oxydation mit Permanganat in Aceton-Lösung ergab dieselben Resultate, wie bei der α -Form. Das γ -Oxyd kann durch Erwärmen mit oder ohne Jod nicht erhalten werden. Wenn man β -Tetraphenyl-butendiol mit Alkohol und einem Körnchen Jod etwa 10 Stdn. am Rückflußkühler kocht, scheiden sich aus der Lösung nach dem Erkalten derbe, hexagonale Prismen ab, die bei 121° schmelzen und in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Die Analyse deutet auf den Diäthyläther des Tetraphenyl-butendiols hin.

0.0950 g Sbst.: 0.2975 g CO₂, 0.0584 g H₂O.
 $C_{32}H_{32}O_2$. Ber. C 85.41, H 6.73. Gef. C 85.68, H 7.20.

Leningrad, Chem. Laborat. d. Medizin. Instituts.