

225. C. Paal und Herbert Schiedewitz: Über die Unterscheidung von *cis*- und *trans*-Äthylenverbindungen durch katalytische Hydrogenisation.

[Aus d. Laborat. für angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 20. April 1927.)

Von der Überlegung ausgehend, daß geometrisch-isomere Äthylenverbindungen bei vorsichtiger katalytischer Hydrogenisation Unterschiede in bezug auf die Reaktions-Geschwindigkeit zeigen könnten, haben wir vor einiger Zeit Versuche über die Hydrierung von *cis*- und *trans*-Äthylenmono- und -dicarbonsäuren ausgeführt. Wenn sich unsere Versuche auch bis jetzt nur auf vier Paare derartiger Säuren erstrecken, so sehen wir uns doch veranlaßt, unsere Ergebnisse zu veröffentlichen, um uns die ungestörte weitere Bearbeitung des Themas zu sichern, vor allem im Hinblick auf einige in neuerer und neuester Zeit erschienene Untersuchungen von J. Salkind¹⁾, Bourguet²⁾ sowie E. Ott und R. Schröter³⁾ über die Halbreduktion von Acetylenverbindungen, denn die Ergebnisse dieser Arbeiten stehen in einiger Beziehung zu unseren Versuchsergebnissen.

Wir haben bisher Malein- und Fumarsäure, Citracon- und Mesaconsäure, Ölsäure und Elaidinsäure, sowie die *cis*- und *trans*-Zimtsäuren der katalytischen Hydrogenisation mit Palladium und gasförmigem Wasserstoff unterworfen und gefunden, daß ausnahmslos die *cis*-Säuren leichter reduziert werden als die *trans*-Säuren.

Für die Malein- und Citraconsäure ergibt sich deren sterische Konfiguration als *cis*-Verbindungen u. a. aus ihrer leichten Anhydrierbarkeit. Die Ölsäure faßten Harries und Thieme⁴⁾ als *cis*-, die Elaidinsäure als *trans*-Form auf wegen der schwierigen Rückverwandlung der letzteren Säure in Ölsäure. In neuester Zeit haben J. M. Robinson u. R. Robinson⁵⁾ durch Reduktion von Stearolsäure mit Zinkstaub und Salzsäure in Gegenwart von Titanochlorid Ölsäure erhalten, ein Ergebnis, das ebenfalls für die Richtigkeit der Harriesschen Annahme spricht. Mit Rücksicht auf die Wahl des Reduktionsmittels erscheint aber der Versuch nicht völlig beweisend, denn Phenyl-propionsäure liefert z. B. bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig nach Versuchen von Aronstein u. Holleman⁶⁾ die gewöhnliche *trans*-Zimtsäure. Erst durch katalytische Halbreduktion von phenylpropionsäurem Natrium mit Palladium-Hydrosol und Wasserstoff gelang C. Paal u. W. Hartmann⁷⁾ die glatte Überführung in das Natriumsalz der labilsten der drei *cis*-Zimtsäuren (Iso-zimtsäure vom Schmp. 42°), aus der dann die beiden anderen *cis*-Säuren vom Schmp. 57° und 68° entstanden. Da die Ölsäure nach unseren nachstehend zu beschreibenden Versuchen leichter und rascher katalytisch zu Stearinsäure reduziert wird als die Elaidinsäure, wird man dieser Säure die *trans*-, jener die *cis*-Konfiguration zuschreiben müssen.

Bemerkt sei noch, daß die von uns auf ihr Verhalten bei der katalytischen Hydrierung untersuchten vier Säure-Paare sich auch durch ihren Energieinhalt unterscheiden. Der Unterschied in den Verbrennungswärmen ist

¹⁾ B. 56, 187 [1923].

²⁾ C. 1925, II 719, 1926, I 2338.

³⁾ B. 60, 624 [1927].

⁴⁾ A. 343, 354 [1905].

⁵⁾ C. 1925, I 2302.

⁶⁾ B. 22, 1181 [1889].

⁷⁾ B. 42, 3930 [1909].

erheblich zwischen Malein- und Fumarsäure, viel geringer bei den drei anderen *cis*- und *trans*-Säuren. Von den drei *cis*-Zimtsäuren ist nur die Verbrennungswärme der bei 68° schmelzenden Allosäure bekannt, die etwas größer ist als die der Zimtsäure. In den für uns in Frage kommenden Fällen zeigen demnach die *cis*-Säuren etwas höhere Verbrennungswärmen als die entsprechenden *trans*-Säuren.

Die von uns untersuchten Säuren und deren Natriumsalze, gelangten in äquimolekularen Mengen und alle im gleichen Volumen Lösungsmittel gelöst zur Reduktion.

Für die freien Säuren diente Alkohol, für die Natriumsalze Wasser als Lösungsmittel. Als Katalysator benutzten wir auf Bariumsulfat und auf Calciumcarbonat niedergeschlagenes Palladohydroxyd.

Die für die einzelnen Versuche verwendeten Palladiummengen bewegten sich zwischen 0.001 und 0.0001 g.

Beschreibung der Versuche.

Für die Versuche dienten zwei Präparate von auf Bariumsulfat niedergeschlagenem Palladohydroxyd, dessen Menge, auf den Katalysator-Träger bezogen, 1% Pd entsprach, und ein Präparat, bei dem das Pd(OH)₂ auf Calciumcarbonat niedergeschlagen war, mit 0.5% Pd-Gehalt.

Die Versuche führten wir in einer mit Gasbürette verbundenen Stopfen-Ente^{*)} aus. Der Katalysator wurde in die Ente gebracht, mit Äther befeuchtet, um einer Knallgas-Explosion vorzubeugen, und hierauf bei 30–40° so lange Wasserstoff durchgeleitet, bis der Äther verdrängt und das Pd(OH)₂ zum Metall reduziert war, das sich durch Graufärbung des Katalysators bemerklich machte. Die Ente wurde dann unter Vermeidung von Luft-Zutritt mit einer Wasserstoff enthaltenden Gasbürette verbunden, die zu reduzierende Lösung eingesaugt und durch Nachsaugen des Lösungsmittels das Volumen der Flüssigkeit bei allen Versuchen auf 20 ccm gebracht. Nach Inangsetzen der Schüttelvorrichtung wurde von Zeit zu Zeit die Volum-Abnahme an der Gasbürette abgelesen.

Reduktion von Malein- und Fumarsäure.

Ia. Maleinsäure: 0.1 g BaSO₄-Katalysator = 0.001 g Pd; 0.2795 g Maleinsäure, 20 ccm Alkohol (24°, 749 mm).

Min.	10	20	30	40	50	60	70	80
Wasserstoff in ccm	8.4	15.4	26	35.8	46.2	55	61	61.9

Zur vollständigen Reduktion der angewandten Säure ber. 53.5 ccm H, gef. 54.5 ccm H (0°, 760 mm).

Ib. Fumarsäure: 0.1 g BaSO₄-Katalysator = 0.001 g Pd; 0.2755 g Fumarsäure, 20 ccm Alkohol (24°, 757 mm).

Min.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	180	210
ccm	3.4	5.6	8.6	11.2	13.8	17.6	20.6	23.4	25.6	36.5	54.6	57.9

Ber. 52.8 ccm H, gef. 50.8 ccm H (0°, 760 mm).

Bei der Maleinsäure war nach 80 Min. vollständige Reduktion zu Bernsteinsäure eingetreten, von der Fumarsäure dagegen waren nach 210 Min. erst 96.2% der Säure reduziert. Der Unterschied in der Hydrierungsgeschwindigkeit der beiden Säuren ist daher in die Augen fallend.

^{*)} B. 44, 1015 [1911].

Reduktion der beiden Säuren als Natriumsalze.

Als wir äquimolekulare Mengen der Natriumsalze der beiden Säuren, in je 20 ccm Wasser gelöst, unter Verwendung der je 0.001 g Pd entsprechenden Menge des CaCO_3 -Katalysators der Reduktion unterworfen, war das Natriumsalz der Maleinsäure in 75 Min. vollständig reduziert, während vom fumar-sauren Natrium in der gleichen Zeit erst 87% hydriert waren. Größere Unterschiede in den Reaktions-Geschwindigkeiten traten erst ein, als wir die Menge des Katalysators auf 0.0005, 0.00025 und 0.0001 g Pd verminderten.

Von den zahlreichen Versuchen, die alle im gleichen Sinne verliefen, seien nur die folgenden angeführt.

Bei allen Versuchen wurden die Säuren in der berechneten Menge Natron-lauge gelöst, die Lösung in die Ente eingesaugt und die Salz-Lösung durch Nachsaugen mit Wasser auf ein Volumen von 20 ccm gebracht.

Maleinsaures Natrium.

IIa. 0.1 g CaCO_3 -Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.2843 g Maleinsäure (18°, 750 mm).
 Min. 5 10 15 20 25 30 40 50 60 75 90 120 150
 ccm 4.8 7 8.6 11.8 14.2 16.8 21.5 26.2 30.2 36.2 42 53 60.4
 Ber. 54.5 ccm H, gef. 54.57 ccm H (0°, 760 mm).

IIIa. 0.05 g CaCO_3 -Katalysator = 0.00025 g Pd; 0.2833 g Säure (20°, 748 mm).
 Min. 5 10 15 20 30 40 50 60 70 80 100 120 140 180 205
 ccm 3.6 6.6 9.2 11.4 16.4 20 23.8 28.2 32.2 36.2 42 49.2 54.8 59.2 61.4
 Ber. 54.3 ccm H, gef. 54.4 ccm H (0°, 760 mm).

Um einen etwaigen Einfluß freien Alkalis auf den Verlauf der Reduktion der Natriumsalze beider Säuren kennen zu lernen, wurden der vorhergehende Versuch IIIa und der Parallel-Versuch IIIb (s. u.) wiederholt, nur mit dem Unterschiede, daß beide Säuren in dem Zweifachen der zur Überführung in die neutralen Salze erforderlichen Menge Natronlauge gelöst wurden. Das Volumen der Salz-Lösungen betrug wie bei allen Versuchen 20 ccm.

IVa. 0.05 g CaCO_3 -Katalysator = 0.00025 g Pd; 0.2801 g Maleinsäure, 0.193 g freies NaOH (24°, 752 mm).
 Min. 10 20 30 40 60 75 90 105 120 150 180 210 240 300 360 420
 ccm 3.6 5 7 8.4 11 13.4 16.2 18.8 21.6 26.6 31.8 38 42.2 50.4 59 64.4
 Ber. 53.7 ccm H, gef. 56.6 ccm H (0°, 760 mm).

Wie ein Vergleich mit dem vorhergehenden Versuch ergibt, wirkte der Zusatz freien Alkalis verzögernd auf den Verlauf der Reduktion, 420 Min. gegen 205 Min. in Versuch IIIa.

Va. 0.02 g CaCO_3 -Katalysator = 0.0001 g Pd; 0.278 g Säure (22°, 750 mm).
 Min. 10 20 30 40 60 80 100 120 150 180 195 225 270 300 360 400
 ccm 0.8 1 1.2 1.4 1.6 1.8 2 2.2 3 3.6 4.2 5.2 6.8 7 8.2 9.2

Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Versuch abgebrochen. Zur vollständigen Reduktion wären 53.2 ccm H (0°, 760 mm) erforderlich gewesen. In 400 Min. waren 8.16 ccm H (0°, 760 mm) verbraucht und somit nur 15.1% des Salzes reduziert worden.

Fumarsaures Natrium.

IIb. 0.1 g CaCO_3 -Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.2851 g Fumarsäure (20°, 750 mm).
 Min. 5 10 15 20 25 30 40 50 60 75 90 105 120 150 170 180
 ccm 4.6 6.4 8.2 11 13.4 15.8 18.4 21.4 23 25.2 32.2 36.4 39.4 43 44.8 45.2
 Ber. 54.7 ccm H, gef. 40.6 ccm H (0°, 760 mm).

Während im Versuch IIa das maleinsaure Natrium in 150 Min. quantitativ reduziert worden war, sind vom fumarsauren Salz in 180 Min. nur 73% in das Succinat übergeführt worden.

IIIb. 0.05 g CaCO_3 -Katalysator = 0.00025 g Pd; 0.2861 g Säure (20°, 752 mm).
 Min. 5 10 15 20 25 30 40 50 60 70 80 100 140 180 240 300
 ccm 2 3.6 5 6.2 7.4 8.8 12 13.8 16.6 19.8 22.6 28.2 39 49.4 61.2 63
 Ber. 54.8 ccm H, gef. 56.2 ccm H (0°, 760 mm).

Zur vollständigen Reduktion waren somit 300 Min. Zeit erforderlich, gegen nur 205 Min. beim maleinsauren Natrium (s. IIIa). Der folgende Versuch wurde wie der analoge IVa in Gegenwart von freier Natronlauge ausgeführt.

IVb. 0.05 g CaCO_3 -Katalysator = 0.00025 g Pd; 0.2783 g Säure, 0.192 g freies NaOH (24°, 758 mm).
 Min. 10 20 30 45 60 80 95 115 140 175 220 260 315 360
 ccm 1.2 3.6 5.4 7 8 9.4 10.8 12.2 14.4 16.6 19.2 23.2 28.6 33

Nach dieser Zeit wurde der Versuch abgebrochen.

Ber. 53.3 ccm H, gef. 29.38 ccm H (0°, 760 mm).

Es sind also in 360 Min. nur 55.1% des Salzes reduziert worden, während bei Versuch IVa nach 400 Min. quantitative Hydrierung stattgefunden hatte. Auch bei diesem Versuch machte sich die verzögernde Wirkung des freien Alkalis deutlich bemerkbar, wie ein Vergleich mit dem vorhergehenden Versuch IIIb lehrt.

Vb. 0.02 g CaCO_3 -Katalysator = 0.0001 g Pd; 0.2811 g Säure (23°, 751 mm).
 Min. 10 20 30 40 55 85 115 145 175 235 280 310 410
 ccm 0.4 0.8 1 1.2 1.6 2.2 2.6 3 3.6 4 4.6 4.8 5.8
 Ber. 53.8 ccm H, nach 410 Min. gef. 5.12 ccm H (0°, 760 mm).

Von dem Salz sind innerhalb dieser Zeit nur 9.3% reduziert worden, während von dem maleinsauren Salz in fast derselben Zeit 15.1% hydriert worden waren.

Der langsame Verlauf der Reduktion in den Versuchen Va und b ist jedenfalls bedingt durch die sehr geringe Katalysator-Menge, aber auch unter diesen Bedingungen wird die *cis*-Säure leichter reduziert als die *trans*-Form.

Reduktion der Citraconsäure (Methyl-maleinsäure) und der Mesaconsäure (Methyl-fumarsäure), sowie ihrer Natriumsalze.

Die beiden Säuren und ihre Natriumsalze gelangten in der angewandten Malein- und Fumarsäure äquimolekularen Mengen zur katalytischen Hydrierung.

Ia. Citraconsäure: 0.025 g BaSO_4 -Katalysator = 0.00025 g Pd; 0.31 g Säure, 20 ccm Alkohol (24°, 753 mm).

Min. 10 20 30 50 60 90 120 180 240 300 380
 ccm 5.6 7.2 8.2 9 9.4 11 12 15.8 16.8 18.4 19.6

Der Versuch wurde dann abgebrochen.

Ber. 53 ccm H, nach 380 Min. gef. 17.26 ccm H (0°, 760 mm).

Es waren 32.6% der Säure reduziert worden.

Ib. Mesaconsäure: 0.025 g BaSO₄-Katalysator = 0.00025 g Pd; 0.3105 g Säure, 20 ccm Alkohol (24°, 754 mm).

Min.	15	30	60	90	120	180	300	380
ccm	1	1.4	3.4	5.5	7	10	15	16

Ber. 53.1 ccm H, in 380 Min. gef. 14.1 ccm H (0°, 760 mm).

Es sind somit 26.55% der Säure reduziert worden, gegen 32.6% der *cis*-Form.

Besonders deutlich tritt der Unterschied in der Hydrierungs-Geschwindigkeit bis zur 120. Min. hervor.

IIa. Citraconsaures Natrium: 0.05 g CaCO₃-Katalysator = 0.00025 g Pd; 0.312 g Säure als Na-Salz in 20 ccm Wasser (24°, 751 mm).

Min.	15	30	45	60	90	120	180	240	300	370
ccm	4.6	5.6	6.2	6.4	6.6	7	8	9	10.2	11

Ber. 53.3 ccm H, in 370 Min. 9.65 ccm H (0°, 760 mm).

18.1% des Salzes wurden innerhalb dieser Zeit reduziert.

IIb. Mesaconsaures Natrium: 0.05 g CaCO₃-Katalysator = 0.00025 g Pd; 0.3151 g Säure als Na-Salz, 20 ccm Wasser (24°, 751 mm).

Min.	15	30	45	60	90	120	180	240	300	380
ccm	2.6	3	3.2	3.4	3.6	3.8	4.6	5.2	5.8	6.8

Ber. 53.9 ccm H. Nach 380 Min. waren 5.97 ccm H (0°, 760 mm) verbraucht und 11.7% des Salzes hydriert worden.

Das Salz der *cis*-Säure wird also fast doppelt so rasch reduziert als das Salz der *trans*-Säure.

Citracon- und Mesaconsäure werden unter sonst gleichen Bedingungen langsamer reduziert als Malein- und Fumarsäure, wie ein Vergleich der beiden vorstehenden Versuche IIa u. b mit den Versuchen IIIa u. b mit den Salzen der letztgenannten Säuren ergibt.

Reduktion von Ölsäure (*cis*-Octadecen-9-säure-1) und Elaidinsäure (*trans*-Octadecen-9-säure-1).

Als Ausgangsmaterial diente reine käufliche Ölsäure und eine Säure, die wir aus ersterer durch Destillation in vacuo (Sdp. 220–222°) erhalten hatten.

Die schön krystallisierte käufliche Elaidinsäure wurde durch Umkrystallisieren noch weiter gereinigt. Beide Säuren wurden in den beiden ersten Säure-Paaren äquimolekularen Mengen verwendet und in alkoholischer Lösung (je 20 ccm) hydriert.

Ölsäure.

Ia. 0.05 g BaSO₄-Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.6768 g Säure (20°, 750 mm).

Min.	5	10	15	25	35	45	55	65	95
ccm	2.2	4.8	7.6	11.4	13.6	16.2	17.8	19.6	24.6
Min.	125	155	185	215	265	305	365	400	405
ccm	28.4	31.6	34.8	38.4	43	46.6	49.4	53.2	53.6

Beim Stehen über Nacht wurden noch weitere 6 ccm Wasserstoff aufgenommen, im ganzen also 59.6 ccm H.

Ber. 53.33 ccm H, gef. 53.3 ccm H (0°, 760 mm).

Nach 405 Min. waren 47.96 ccm H (0°, 760 mm) verbraucht worden, entsprechend 89.9% zu Stearinsäure reduzierter Ölsäure.

IIa. 0.05 g BaSO₄-Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.6775 g Ölsäure, in vacuo destilliert (20°, 747 mm).

Min. . .	5	8	13	18	33	43	63	98	118	143	198	243	273	288	303
ccm . .	1	2	3	4	7	10.2	15	21	25.2	32.6	47.8	58	60.4	60.6	60.8

Ber. 53.4 ccm H, gef. 54.2 ccm H (0°, 760 mm).

Die destillierte Ölsäure war somit in 303 Min. vollständig reduziert worden.

Elaidinsäure.

Ib. 0.05 g BaSO₄-Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.6755 g Säure (18°, 737 mm).

Min.	5	10	20	25	40	50	65	80	100	120	140	170	200	260	320	380	410
ccm	4	6	7.4	8	10	11.2	12.6	14.6	16.4	17.8	18.2	20.6	23.4	28.6	32.4	37	38.6

In Ruhelage des Apparates wurden über Nacht noch 17.6 ccm H, im ganzen daher 56.2 ccm H (18°, 737 mm) aufgenommen = 49.88 ccm (0°, 760 mm). — Ber. 53.2 ccm H.

In 410 Min. waren 34.26 ccm H (0°, 760 mm) verbraucht worden, entsprechend 64.4% reduzierter Elaidinsäure.

IIb. 0.05 g BaSO₄-Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.677 g Säure (20°, 743 mm).

Min.	10	20	30	40	50	70	80	110	140	170	200	260	290	320
ccm	4	6	6.7	9.2	10.8	12.8	14	17	20	23.6	25.4	27.2	31.2	35.4

Nach Verlauf dieser Zeit mußte der Schüttelversuch abgebrochen werden. Der Apparat blieb über Nacht in Ruhe. Am andern Morgen waren noch weitere 20 ccm (20°, 752 mm) H aufgenommen worden, im ganzen daher 49.85 ccm H (0°, 760 mm). Ber. 53.34 ccm H. Während der ersten 320 Min. waren 31.37 ccm H (0°, 760 mm) zur Reduktion verbraucht worden = 58.8% reduzierter Elaidinsäure. Während in dem Versuch Ia die Ölsäure in 405 Min. zu fast 90%, in Versuch IIa die destillierte Ölsäure in 303 Min. quantitativ hydriert worden war, verläuft die Reduktion der Elaidinsäure wie die beiden vorstehenden Versuche zeigen, erheblich langsamer.

Reduktion der *cis*- und *trans*-Zimtsäuren und ihrer Natriumsalze.

Zur Hydrierung der *cis*-Zimtsäuren verwendeten wir die durch Halbreduktion aus phenyl-propionsäurem Natrium nach Paal und Hartmann (l. c.) primär entstehende flüssige *cis*-Zimtsäure und die daraus beim Aufbewahren krystallisierende Iso-zimtsäure, die bei 44° schmolz. Aus dieser erhielten wir dann auch die bei 57° schmelzende Isosäure. Die bei 68° schmelzende Allozimtsäure haben wir noch nicht reduziert. Die flüssige und die bei 44° schmelzende *cis*-Zimtsäure wurden als solche in alkoholischer Lösung, die bei 57° schmelzende *cis*-Säure in Gestalt ihres Natriumsalzes in wäßriger Lösung hydriert. Nach jedem dieser Versuche wurde ein Parallelversuch mit reiner *trans*-Zimtsäure vom Schmp. 133° bzw. ihrem Natriumsalz ausgeführt.

Auch bei diesen Versuchen gelangten die Säuren und ihre Natriumsalze in mit den drei anderen Säure-Paaren äquimolekularen Mengen zur Anwendung. Für die folgenden Versuche I u. IIa u. b diente der zu den vorhergehenden Versuchen benutzte BaSO₄-Katalysator, zu den Versuchen III u. IVa u. b ein anderes, etwas weniger wirksames Präparat.

Ia. Flüssige *cis*-Zimtsäure: 0.025 g BaSO₄-Katalysator = 0.00025 g Pd; 0.3541 g Säure, 20 ccm Alkohol (20°, 750 mm).

Min.	15	30	45	60	75	90	105	120	135	165	205
ccm	6.8	9.4	11.4	15.8	19.4	22.4	25	26.8	28.2	30	32.2

Der Apparat blieb dann über Nacht in Ruhe. Es wurden noch 12.8 ccm H (20°, 750 mm) aufgenommen. Am anderen Tage wurde noch 270 Min. geschüttelt und in dieser Zeit 6.2 ccm H (20°, 757 mm) verbraucht. Ber. 53.16 ccm H, im ganzen gef. 45.97 ccm H (0°, 760 mm).

In den ersten 205 Min. waren 28.81 ccm H (0°, 760 mm) gebunden und somit in dieser Zeit 54.2 % der flüssigen Säure zu β -Phenyl-propion-säure reduziert worden.

Ib. Zimtsäure vom Schmp. 133°: 0.025 g BaSO₄-Katalysator = 0.00025 g Pd; 0.3552 g Säure (19°, 764 mm).

Min. . .	15	30	45	60	75	90	105	135	150	195
ccm . .	4.2	6.4	7.6	9.4	10.8	12.4	12.8	13	13.6	14.6

Ber. 53.33 ccm H, in 195 Min. wurden verbraucht: 13.38 ccm H (0°, 760 mm).

Innerhalb dieser Zeit sind 25.1 % Zimtsäure hydriert worden, während von der *cis*-Säure in ungefähr derselben Zeit (205 Min.) mehr als das Zweifache reduziert wurde.

IIa. *cis*-Zimtsäure vom Schmp. 44°: 0.05 g BaSO₄-Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.3541 g Säure (20°, 765 mm).

Min. 5	15	30	40	50	65	80	95	115	150	180
ccm 6.4	19.2	30.4	34.8	38.2	41.2	43.4	45.4	46.8	47.6	48.2

Der Versuch wurde dann abgebrochen. Ber. 53.16 ccm H. In 180 Min. gef. 44.02 ccm H (0°, 760 mm), entsprechend 82.8 % reduzierter Säure.

IIb. Zimtsäure: 0.05 g BaSO₄-Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.3552 g Säure (20°, 765 mm).

Min.	15	30	45	60	75	95	120	150	180	210	240	270	300
ccm	5.8	10	15	21.2	24	29.4	36	40	43.8	48.2	52	56.2	59

Ber. 53.33 ccm H, gef. 53.66 ccm H (0°, 760 mm).

In 300 Min. hatte vollständige Reduktion der Säure stattgefunden.

Der Unterschied in der Reduktions-Geschwindigkeit der *cis*- und *trans*-Säure tritt hier besonders in den ersten 60–80 Min. scharf hervor. Im weiteren Verlauf verringert sich die Differenz, während in den Versuchen Ia und b die Differenz bis zur 200. Min. erhalten bleibt. Dieses unterschiedliche Verhalten dürfte darauf zurückzuführen sein, daß in den Versuchen IIa u. b im Vergleich zu Ia u. b die doppelte Palladium-Menge verwendet worden war. Zu den folgenden Versuchen diente ein weniger wirksamer BaSO₄-Katalysator von anderer Darstellung.

Reduktion der Natriumsalze.

IIIa. Natriumsalz der *cis*-Zimtsäure vom Schmp. 57°: 0.1 g BaSO₄-Katalysator = 0.001 g Pd; 0.355 g Säure als Na-Salz, 20 ccm Wasser (20°, 758 mm).

Min.	10	20	30	40	50	60	75	90	120	150	180	210	300	390
ccm	1.8	4.6	6.6	9.6	11.8	13.8	17.2	21.2	30.2	37.2	43.4	51.8	58.4	60.6

Ber. 53.3 ccm H, gef. 55.35 ccm H (0°, 760 mm).

Es hatte somit vollständige Reduktion des Salzes stattgefunden.

IIIb. Zimtsaures Natrium: 0.1 g BaSO₄-Katalysator = 0.001 g Pd; 0.355 g Säure als Na-Salz (17°, 760 mm).

Min.	15	30	45	60	75	90	120	150	180	210	300	375
ccm	4.4	5.6	8.4	9.6	11.2	13.6	17.4	20.2	21.2	23.4	39.4	48.4

Beim Stehen über Nacht hatte das Salz noch 11.2 ccm H (17°, 760 mm) aufgenommen, im ganzen also 54.86 ccm H, ber. 53.3 ccm H (0°, 760 mm).

In den ersten 375 Min. waren 44.54 ccm H (0° , 760 mm) verbraucht worden, entsprechend 83.64% des reduzierten Salzes, während das Salz der *cis*-Säure zu ungefähr derselben Zeit schon vollständig reduziert worden war.

IIIa. *cis*-Zimtsaures Natrium: 0.05 g BaSO_4 -Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.3596 g Säure (19 $^{\circ}$, 750 mm).

Min. . .	15	30	45	60	75	90	155	170	195	240	270	315	375
ccm . .	2.2	4	6.6	8.4	10.4	11.8	18.2	19.8	21.6	25.8	27	29.8	33.4

Der Versuch wurde dann abgebrochen.

Ber. 54.0 ccm H, gef. 29.89 ccm H (0° , 760 mm).

In 375 Min. sind 55.4% des Salzes reduziert worden.

IVb. Zimtsaures Natrium: 0.05 g BaSO_4 -Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.356 g Säure (22 $^{\circ}$, 749 mm).

Min.	15	30	60	90	120	150	210	255	330	380
ccm	1.4	2	3	3.8	5.6	7.4	8.6	10.8	12.2	13.2

Ber. 53.44 ccm H, gef. 11.68 ccm H (0° , 760 mm).

In 380 Min. sind 21.8% des Salzes hydriert worden, während vom Salz der *cis*-Säure in derselben Zeit mehr als das Zweifache reduziert worden war.

Wie in den vorhergehenden Versuchen mit den freien *cis*- und *trans*-Säuren Ia u. b und IIa u. b treten auch bei ihren Salzen die Unterschiede in der Reduktions-Geschwindigkeit mit verminderter Katalysator-Menge besonders scharf hervor.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

226. Mircea Jonescu: Über Truxenchinon. Genetische Beziehungen zwischen Indandion, Biindon und Truxenchinon.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Cluj (Rumänien).]

(Eingegangen am 25. März 1927.)

Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß man, von Indandion¹⁾ und Biindon²⁾ oder von einer Mischung beider³⁾ ausgehend, das Truxenchinon (Tribenzoylen-benzol) erhalten kann, wenn man die genannten Substanzen der Einwirkung der Wärme oder irgend eines Kondensationsmittels, wie z. B. konz. Schwefelsäure, Essigsäure-anhydrid, Pyridin, aussetzt.

Ganz allgemein läßt sich das Entstehen des Truxenchinons bei diesen Reaktionen durch die Schemata A), B) und C) auf S. 1229 zum Ausdruck bringen.

Obgleich alle diese Reaktionen zweifellos zur Entstehung des Truxenchinons führen, ist der Mechanismus dieser Prozesse doch bis heute noch nicht hinreichend aufgeklärt.

Die ausgesprochene Neigung des Indandions, durch Auto-kondensation in Biindon überzugehen⁴⁾, sowie auch die Tatsache, daß D. Radulescu das Truxenchinon durch Kondensation von Biindon mit Indandion glatt erhalten hat, lassen keine Zweifel mehr darüber, daß die Entstehung des Truxen-

¹⁾ v. Kostanecki und Laczkowski, B. **30**, 2143 [1897].

²⁾ W. Wislicenus, B. **31**, 2935—2938 [1898].

³⁾ D. Radulescu und V. Georgescu, Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1187—1194 [1925].

⁴⁾ W. Wislicenus und F. Reitzenstein, A. **277**, 362 [1893].