

VII. Bei 48-stdg. Erhitzen von 4.5 g Diphenylquecksilber mit 2 g Palladium in 20 ccm Tetralin auf 150° wurden 100 % Quecksilber ausgeschieden und 1.7 ccm, d. h. 94.4 %, Benzol gebildet (nachgewiesen als *m*-Dinitro-benzol, Schmp. 88°). — Bei 48-stdg. Erhitzen von 4 g Diphenylquecksilber mit 4 g Nickel in 20 ccm Tetralin auf 150° wurden erhalten: 0.6812 g, d. h. 30.1 %, Quecksilber und 0.4 ccm Benzol.

253. M. M. Koton: Katalytischer Zerfall metallorganischer Verbindungen, 3. Mitteil.: Katalytischer Zerfall organischer Blei- und Zinn-Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wissensch. d. UdSSR.]

(Eingegangen am 4. Juli 1933.)

In der 1. Mitteilung¹⁾ wurde darauf hingewiesen, daß der Zusatz feinverteilter Metalle den Zerfall der organischen Quecksilber-Verbindungen beeinflußt. Es war nun interessant, den katalytischen Zerfall der organischen Verbindungen auch anderer Metalle zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden Tetraphenylblei und Tetraphenylzinn verwendet. Aus früheren Untersuchungen über den Zerfall der Verbindungen des Bleis²⁾ und des Zinns³⁾ war bekannt, daß der Zerfall des Tetraphenylbleis ziemlich leicht in den Temperatur-Grenzen von 175–225° verläuft, daß dagegen das Tetraphenylzinn unter Wasserstoff-Druck erst bei 275° zu zerfallen beginnt, während es ohne Wasserstoff noch bei 375° beständig ist. Der Zusatz von Metallpulvern setzt die Zerfalls-Temperatur auch hier bedeutend herab: das Tetraphenylblei zerfällt bei 150°, das Tetraphenylzinn unter Wasserstoff-Druck bei 175°. Nach der Stärke ihrer Einwirkung auf den Zerfall des Tetraphenylbleis bilden die Metalle folgende Reihen: ohne Wasserstoff-Druck Pd > Au > Ag > Ni, unter Wasserstoff-Druck Pd > Ni > Au > Ag > Cu. Für das Tetraphenylzinn sind die entsprechenden Reihen: ohne Wasserstoff-Druck Pd > Ag > Au > Ni, unter Wasserstoff-Druck Pd > Ni > Ag > Au > Cu. Einige Katalysatoren (Nickel) werden durch den Wasserstoff merklich aktiviert.

Der Zerfall des Tetraphenylbleis und des Tetraphenylzinns unter Wasserstoff-Druck verläuft entweder unter Bildung von Benzol nach Schema I: $(C_6H_5)_4Pb + 2 H_2 = 4 C_6H_6 + Pb$ oder unter Bildung von Diphenyl nach Schema II: $(C_6H_5)_4Pb = 2 C_6H_5 \cdot C_6H_5 + Pb$. Zusatz von Nickel katalysiert die Reaktion nach Schema I, es wurde sowohl bei den Versuchen mit Tetraphenylblei, wie auch bei denen mit Tetraphenylzinn quantitative Bildung von Benzol beobachtet. Dagegen weisen die Untersuchungen von Adkins⁴⁾ nur auf eine Bildung von Diphenyl nach Schema II hin.

Eine Serie von Versuchen hat nun mit Bestimmtheit ergeben, daß der Zerfall nicht nach Schema II, sondern nach Schema I, d. h. unter Bildung von Benzol, verläuft; der gegenteilige Befund von Adkins muß seine Erklärung darin finden, daß der Wasserstoff bei ihm nicht genügend Zutritt

¹⁾ Rasuwajew u. Koton, B. **66**, 854 [1933].

²⁾ Ipatiew, Rasuwajew u. Bogdanow, Journ. Russ. chem. Ges. **61**, 1791 [1929].

³⁾ Koton, Journ. allgem. Chem. (russ.) **2**, 345 [1932].

⁴⁾ Zartmann u. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3398 [1932].

zum Katalysator hatte, was dazu führt, daß die Reaktion nach Schema II verläuft.

Der Zusatz von Palladium katalysiert die Reaktion nach Schema II und führt zur quantitativen Bildung von Diphenyl.

Ohne Wasserstoff-Druck zerfallen Tetraphenylblei und Tetraphenylzinn mit allen Metallen nach Schema II unter Bildung von Diphenyl.

Auch der Zerfall des Tetraphenylbleis und des Tetraphenylzinns in Gegenwart von Metallen in Alkohol verläuft nach Schema II⁵⁾, unter Bildung von Diphenyl; nach der Stärke ihrer Einwirkung bilden die Metalle folgende Reihen: beim Tetraphenylblei $\text{Pd} > \text{Au} > \text{Ag} > \text{Ni}$, beim Tetraphenylzinn $\text{Pd} > \text{Ag} > \text{Ni} > \text{Au}$.

Es ist also gelungen, die Gleichartigkeit der Zerfalls-Reaktion der organischen Quecksilber-, Blei- und Zinn-Verbindungen, sowie den bedeutenden katalytischen Einfluß feinverteilter Metalle auf den Zerfall zu konstatieren.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuchs-Bedingungen waren dieselben, wie in der ersten Mitteilung; die Versuchs-Dauer betrug 12 Stdn., der Wasserstoff-Druck 50 Atm. Die Einwaagen betrugen beim Tetraphenylblei und Tetraphenylzinn stets je 1 g, die der Metalle je 2 g (Palladium 1 g), Alkohol 10 ccm.

Einfluß der Metalle auf den Zerfall des Tetraphenylbleis.

1. Ohne Wasserstoff-Druck zerfällt das Tetraphenylblei:

mit Palladium bei	150°	zu	92.2%
„ Gold	150°	„	43.5%
„ Silber	150°	„	41.89%
„ Nickel	200°	„	3.9%

2. Unter Wasserstoff-Druck:

mit Palladium	150°	zu	100%
„ Gold	150°	„	86.47%
„ Nickel	150°	„	99.7%
„ Silber	150°	„	49.3%
„ Kupfer	175°	„	44.3%

3. In Alkohol bei 175°:

mit Palladium zu 92.58%, mit Gold zu 75.3%,
mit Silber zu 70.49%, mit Nickel zu 10.57%.

Einfluß der Metalle auf den Zerfall des Tetraphenylzinns.

1. Ohne Wasserstoff-Druck (bei 200°) zerfällt das Tetraphenylzinn mit Palladium zu 30.71%, mit Silber zu 24.2%; mit Gold und Nickel findet kein Zerfall statt.

2. Unter Wasserstoff-Druck:

mit Palladium bei	175°	zu	63.8%
„ Nickel	175°	„	79.5%
„ Silber	175°	„	47.05%
„ Gold	175°	„	33.4%
„ Kupfer	200°	„	65.1%

3. In Alkohol bei 200°:

mit Palladium zu 51%, mit Silber zu 32%,
mit Nickel zu 28.2%, mit Gold zu 20.6%.

⁵⁾ Rasuwajew u. Koton, voranstehende Abhandlung.

Eine ausführliche Zusammenstellung der Versuchs-Ergebnisse wird im Russischen chemischen Journal veröffentlicht werden.

Versuch mit Tetraphenylzinn: Ein Gemisch von 3 g Tetraphenylzinn und 8 g Nickel wurde 48 Std. auf 200° unter 50 Atm. Druck erhitzt. Erhalten wurden: 1.44 ccm (= 1.6 g, d. h. 72.7 %) Benzol; 85 % ausgeschiedenes Zinn.

Versuch mit Tetraphenylblei: Das Gemisch von 4 g Tetraphenylblei und 10 g Nickel wurde 48 Std. auf 200° unter 50 Atm. Druck erhitzt. Erhalten wurden: 1.88 ccm (= 2.1 g, d. h. 87.5 %) Benzol; 100 % ausgeschiedenes Blei.

Die Bestimmungs-Verfahren waren dieselben wie in der 1. Mitteilung.

Bei den Versuchen ohne Druck, sowie bei denen mit Alkohol wurde in allen Fällen Diphenyl erhalten, das nach dem Umkrystallisieren bei 79–80° schmolz und keine Depression mit reiner Substanz gab.

Das Benzol wurde als *m*-Dinitro-benzol (Schmp. 88°) identifiziert.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung des Stellvertr. Direktors des Laboratoriums für hohe Drucke bei der Akademie der Wissenschaften der UdSSR G. A. Rasuwajew ausgeführt, dem der Verfasser hiermit seinen besten Dank ausspricht.

254. Yasuhiko Asahina und Juntaro Asano: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXIX. Mitteil.: Über Salazinsäure (III.).

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 22. Juli 1933.)

Zur Nomenklatur der Reduktionsprodukte der Salazin- und Cetrarsäure¹⁾: Da die beiden Reduktionsprodukte der Salazinsäure, $C_{18}H_{14}O_8$ und $C_{18}H_{14}O_7$, insbesondere deren Methylderivate, beim Identifizieren der Salazinsäure-Abkömmlinge eine wichtige Rolle spielen, so erscheint es uns zweckmäßig, ihnen Trivialnamen zu geben; wir schlagen daher vor, das erste Reduktionsprodukt der Salazinsäure $C_{18}H_{14}O_8$ Hypo-salazinsäure, das zweite $C_{18}H_{14}O_7$ Hypo-salazinolid zu nennen. Das Trimethylderivat (Schmp. 165°) des ersten ist dann als Dimethyläther-hyposalazinsäure-methylester und das Dimethylderivat (Schmp. 283°) des zweiten als Dimethyläther-hyposalazinolid zu bezeichnen. Dementsprechend heißt das erste Reduktionsprodukt ($C_{19}H_{16}O_8$) der Stictinsäure²⁾, einer Monomethyläther-desoxy-salazinsäure, Monomethyläther-hyposalazinsäure und das zweite Reduktionsprodukt ($C_{19}H_{16}O_7$) derselben Säure Monomethyläther-hyposalazinolid. In ähnlicher Weise nennen wir das Reduktionsprodukt $C_{18}H_{16}O_7$ der Cetrarsäure, welches auch aus Proto-cetrarsäure gebildet wird, Hypo-protocetrarsäure. Das Trimethylderivat (Schmp. 170°)³⁾ der letzteren ist zum Identifizieren sehr geeignet.

¹⁾ B. 66, 689, 700, 893 [1933].

²⁾ B. 66, 943 [1933].

³⁾ B. 66, 703 [1933].