

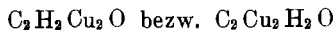
145. O. Makowka: Zur Kenntnis der Metallacetylenverbindungen.

[Vorläufige Mitteilung].

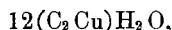
(Eingegangen am 24. Februar 1908.)

I. Über Kupfer-acetylen.

Während die Zusammensetzung des Cuproacetylen bereits von Blochmann¹⁾ als der Formel entsprechend:

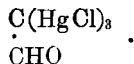


einwandfrei nachgewiesen wurde, ist über die Konstitution dieser Verbindung nichts wesentliches bekannt, und auch Söderbaum²⁾ gibt im Anschluß an seine Untersuchungen über die Einwirkungen von Acetylen auf Cuprisalze diesen Verbindungen die allgemeine Formel:



ohne über die Bindung der Bestandteile des Wassers etwas auszusagen.

Erst die nähere Untersuchung der Quecksilberacetylenverbindungen führte K. A. Hofmann³⁾, sowie H. Biltz und O. Mumm⁴⁾ zu der Überzeugung, daß hier eine Aldehydbildung vorliegt, und so wurde das Produkt der Einwirkung von Acetylen auf Mercurichlorid als Trichlormercuriacetaldehyd bezeichnet, entsprechend der Formel:



Nachdem bereits Kutscherow⁵⁾ nachgewiesen hatte, daß die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe Wasser unter Bildung von Aldehyden und Ketonen addieren, lag es nahe, auch für die die Bestandteile des Wassers enthaltenden Metallacetylenverbindungen den Aldehydcharakter in Anspruch zu nehmen, sofern die Annahme konstitutionswasserhaltiger Verbindungen nicht begründet werden konnte.

Bei meinen Arbeiten über die »Metallbestimmungen und Metalltrennungen mit Acetylen«⁶⁾ habe ich nun auch die Kupferacetylenverbindungen untersucht, die durch Fällung von Cuprosalzen mit Acetylen erhalten wurden, und gefunden, daß sie stets die gleiche Zu-

¹⁾ Ann. d. Chem. **173**, 174 [1874].

²⁾ Diese Berichte **30**, 760 [1897]; Bihang till K. Svenska Vet.-Akad. Handlingar. Bd. **25**, Afd. II, Nr. 5 [1900].

³⁾ Diese Berichte **31**, 2783 [1898]; **32**, 870 [1899]; **37**, 4459 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte **37**, 4417 [1904]; **38**, 133 [1905].¹⁾

⁵⁾ Diese Berichte **14**, 1532, 1540 [1881].

⁶⁾ Diss., Halle 1905. — Ztschr. f. analyt. Chem. **46**, 125 1907.

sammensetzung haben, ob sie aus dem Chlorid, Nitrat, Sulfat oder Acetat erhalten wurden:

Ber. Cu 75.11, C 14.20, H 1.18.

Im Mittel gef. » 74.80, » 14.26, » 1.10.

Das Anion des Kupfersalzes beteiligt sich also nicht an der Bildung der Acetylenverbindung, wie dies beim Quecksilber der Fall ist.

Auch die Fällungen mit Lösungen von Acetylen in Aceton ergaben dieselbe Zusammensetzung. Diese Kupferacetylenverbindung, die sich bekanntlich wegen ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften ganz besonders zu einer analytischen Bestimmung sowohl des Kupfers wie des Acetylens eignet¹⁾, spaltet nun, ähnlich wie die Silberacetylenverbindung: C_2Ag_2 , unter der energischen Einwirkung starker Säuren oder Basen, sowie saurer oder alkalischer Salze den Acetylenrest ab, und von den sich dabei bildenden Kupferverbindungen ist das durch die Einwirkung von Cyankalium entstehende leicht lösliche Kupfersalz wegen der Anwendbarkeit der elektrolytischen Kupferbestimmung noch besonders analytisch wertvoll.

Nach der Arbeitsmethode von A. Fischer²⁾ konnte die Elektrolyse in einer Lösung von 100 ccm, die 0.3 g Kupfer bzw. 0.4 g Cuproacetylen, 2–3 g Cyankalium und 1 g Ätzkali enthielt, bei einer Stromstärke von 1.1 Amp. und 3.5–4.7 Volt und einer Temperatur 60–70° in etwa 2½ Stdn. glatt ausgeführt werden.

Während schwach dissoziierte Säuren, wie Essigsäure, besonders in Gegenwart von Acetaten, wie Ammoniumacetat, oder schwache Basen wie Ammoniak auf das Cuproacetylen nicht einwirken, tritt unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs in Gegenwart von Ammoniak allmähliche Zersetzung ein unter Bildung löslicher Cupriammoniumverbindungen.

Eine frühere Angabe der Bildung von Acetat konnte indessen durch weitere Versuche nicht bestätigt werden.

Dies gab Veranlassung, die mit Hilfe energischerer Oxydationsmittel gebildeten Produkte zu untersuchen, in der Annahme, daraus Schlüsse auf die Konstitution dieser Verbindungen herleiten zu können.

Versetzt man die vollständig neutral ausgewaschene Cuproacetylenverbindung mit reiner 30-prozentiger Wasserstoffsperoxyd-Lösung in einem gut gekühlten Gefäß, um die Lebhaftigkeit der Reaktion zu mässigen, so tritt unter starker Sauerstoff-Entwicklung Zersetzung ein, und es entstehen flüchtige Produkte, die, mit Wasserdampf abdestilliert, Aldehyd-Reaktionen geben. Gleichzeitig werden dabei

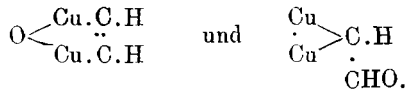
¹⁾ Nur die wasserfreie Verbindung zersetzt sich unter Einwirkung der Wärme explosionsartig.

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 20, 136 [1907].

Kupferoxyd und Kupfersuperoxyd: CuO_2 , gebildet. Letzteres konnte durch sein leichtes Zerfallen in Kupferoxyd und Sauerstoff, sowie durch die Titration mit Permanganat festgestellt werden; der Gehalt des Rückstandes an Superoxyd beträgt bei einer Reaktionstemperatur von 17° etwa 15 % und nimmt mit abnehmender Temperatur zu.

In alkalischer Flüssigkeit geht die Oxydation des Kupfers nur bis zum Oxyd; nach dem Ansäuern des rotbraunen, kupferfreien Filtrats mit Schwefelsäure wird ein von flüchtigen, organischen Verbindungen saures Destillat erhalten. Leider ist es bisher nicht gelungen, die Natur dieser Säuren aufzuklären.

Da es sich jedoch nach den beobachteten Reaktionen nur um den Acetaldehyd handeln kann, so halte ich für das Kupferacetylen, speziell das Cuproacetylen bezw. Kupferacetylür (Söderbaum) von den beiden Konstitutionsformeln:



die letztere unter Berücksichtigung des Aldehydcharakters der erhaltenen Spaltungsprodukte für begründeter und würde dasselbe als Dicroproacetaldehyd bezeichnen.

II. Über Palladium-acetylen.

Gelegentlich seiner gasanalytischen Untersuchungen beobachtete Philipps¹⁾ die Fällbarkeit von Palladiumlösungen durch Acetylen, eine Beobachtung, die später von Erdmann und Köthner²⁾ bestätigt wurde.

Daß diese Fällungen von Palladiumacetylen quantitativ sind, habe ich durch meine Untersuchungen über Metallbestimmungen und Metalltrennungen mit Acetylen (L. c.) nachgewiesen und darauf eine quantitative Bestimmung und Trennung des Palladiums sowohl vom Kupfer³⁾, wie von den Begleitmetallen der Platingruppe⁴⁾ begründet.

Zur Aufklärung der Zusammensetzung und Konstitution dieser Palladiumacetylenverbindungen stellte ich sie aus reiner Palladiumchlorürlösung, die aus reinem Metall durch Behandlung mit Königswasser salpetersäurefrei erhalten wurde, und aus gereinigtem, mit Bleiwasser gewaschenem Acetylen her.

Aus der gelbbraunen, salzsauren Lösung, die in 100 ccm etwa 0.25 g Pd gelöst enthielt, schied sich nach 20—25 Minuten langem

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **6**, 229 [1893].

²⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **18**, 53 [1898].

³⁾ Ztschr. für anal. Chem. **46**, 141 [1907].

⁴⁾ Diese Berichte **37**, 2694 [1904].

Einleiten von Acetylen alles Palladium als flockiger rotbrauner Niederschlag ab, der mit kaltem Wasser zur Vermeidung einer Zersetzung bei höherer Temperatur, sowie mit Alkohol und Äther ausgewaschen wurde.

Bei der Analyse wurde das Chlorsilber stets, um Verwechslungen mit Acetylsilber zu vermeiden, mit Ammoniak geprüft, worin Acetylsilber unlöslich ist.

Dabei zeigte sich, daß der Palladiumacetylenniederschlag nur sehr schwer chlorfrei zu waschen ist, da er eine starke Adsorptionswirkung ausübt.

Nach dem Auswaschen wurde der Rückstand im Vakuum über Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid scharf getrocknet.

Dieses Präparat stellt ein lockeres, braunes Pulver dar von saurer Reaktion, das an der Luft beständig und in Wasser unlöslich ist und durch verdünnte kalte Säuren nicht verändert wird, dagegen selbst in verdünnten ammoniakalischen und alkalischen Lösungen, sowie in Lösungen alkalischer Salze unter teilweiser Zersetzung und Abscheidung von Palladium löslich ist, wobei auf Säurezusatz wieder Fällung eintritt.

Im Gegensatz zum Kupferacetylen ist es nicht explosiv und hinterläßt beim Verglühen das Metall.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung:

	Pd	C	H	Cl
0.4176 g Sbst.	0.2114 g	0.0936 g	0.0110 g	—
0.1410 » »	—	—	—	0.0242 g
%	50.62	22.41	2.63	17.16.

Daraus würde sich die Formel ergeben:

$\text{PdC}_4\text{H}_5\text{OCl}$. Ber. Pd 50.38, C 22.81, H 2.38, Cl 16.83, O 7.60.

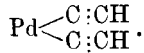
Gef. » 50.62, » 22.41, » 2.63, » 17.16, » 7.18 (Rest).

Bei mehreren anderen Präparaten wechselte die Zusammensetzung je nach der Art der Behandlung des Palladiumacetylenniederschlages, jedoch so, daß die Gruppe PdC_4H_2 allen diesen Verbindungen erhalten blieb, während der wechselnde Gehalt an Wasser und Salzsäure, wozu einmal noch C_2H_2 hinzukam, außer auf das Additionsvermögen der Verbindung wohl noch auf Adsorptionsvorgänge zurückzuführen ist, welche durch die Art der Fällung und Auswaschung beeinflusst werden.

Für die Konstitution dieser Verbindung gewährte der Umstand einen Anhalt, daß beim Erhitzen bezw. Verbrennen an der Luft die eine Hälfte des Kohlenstoffs sich merklich schwerer vom Palladium trennen und verflüchtigen läßt, als die andere, und dies vollkommen erst gelingt in Gegenwart von Oxydationsmitteln. Dies führte zu der

Auffassung, daß zwei Kohlenstoffatome mit dem Palladium direkt verbunden sind und die anderen durch Anlagerung.

Unter dieser Voraussetzung würde die Gruppe PdC_4H_2 ein Palladiumdiacetylen darstellen von der Formel:



Einen weiteren Einblick versprach die Beobachtung, daß bei der Behandlung der Verbindung mit heißem Wasser oder mit Alkalien besonders in der Wärme unter teilweiser Abscheidung von Palladium ein fruchtartiger Geruch auftritt, den Erdmann¹⁾ wohl nur auf Grund der Geruchsprüfung irrtümlicherweise dem Acetaldehyd zuschreiben zu müssen glaubte.

Indessen ergab die chemische Prüfung des Destillates von der Wasserdampfdestillation, daß es sich zwar um einen Aldehyd handelt, dessen Nachweis durch die bekannten Aldehyd-Reaktionen gelingt, daß es aber jedenfalls nicht Acetaldehyd war, da keine der dafür entscheidenden Reaktionen beobachtet werden konnte. Selbst die höchstempfindliche Reaktion, nach Simon²⁾ mit einigen Tropfen einer Trimethylamin- und Nitroprussidnatrium-Lösung ergab keine Spur der für Acetaldehyd charakteristischen Blaufärbung.

Nachdem die Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd bei lebhafter Zersetzung und, in Gegenwart von Aceton, unter Bildung kolloidaler Palladiumlösungen zu keinem entscheidenden Ergebnis führte, gab schließlich die Alkalischemelze weiteren Aufschluß.

Wird die Palladiumacetylenverbindung mit Ätzkali vorsichtig geschmolzen und die gelöste Schmelze mit Schwefelsäure zersetzt, so tritt unter vollständiger Abscheidung des Palladiums der charakteristische Geruch nach Buttersäure auf, die, mit Äther extrahiert, oder im Wasserdampfstrom destilliert, durch das eigentümliche Verhalten ihres Calciumsalzes, sowie durch die Analyse ihres Baryum- und Silbersalzes nachgewiesen wurde.

Aus 0.1590 g Palladiumacetylen wurde nach der Kalischemelze und Zersetzung mit Schwefelsäure bei der Wasserdampfdestillation ein saures Destillat erhalten, welches zur Neutralisation 15.6 cem $\frac{1}{10}$ -Natronlauge verbrauchte.

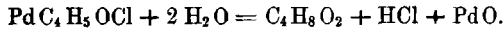
Dies würde einer quantitativen Umsetzung in Buttersäure und Salzsäure entsprechen:

1 Mol. $\text{Pd} \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Cl}$ \longrightarrow 1 Mol. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ + 1 Mol. HCl , berechnet für 0.1590 g Sbst.: 15.14 cem $\frac{1}{10}$ - NaOH .

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **18**, 53 [1898].

²⁾ Compt. rend. **125**, 1105.

Der palladiumhaltige schwarze Rückstand betrug: 0.0938 g und enthielt 0.0810 g Pd, was dem Oxyde PdO entsprechen würde: 0.0810 g Pd = 0.0932 g PdO, so daß sich der Vorgang im Endergebnis durch die Gleichung ausdrücken ließe:



Ob dieser Prozeß, bei dem sowohl Reduktions- wie Oxydationsvorgänge eine Rolle zu spielen scheinen, über den Crotonaldehyd verläuft, konnte, abgesehen von dem fruchtartigen, stechenden Geruch, durch die Ergebnisse der bisherigen Untersuchung nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Es liegt indessen Grund zu der Annahme vor, daß dabei noch höhere Fettsäuren gebildet werden, und die bisher gefundenen Resultate bedürfen daher noch weiterer Nachprüfung.

Wird das mit Natronlauge neutralisierte Destillat mit Chlorbaryumlösung in geringem Überschuß eingedampft und der Rückstand möglichst bei 75–80° getrocknet, so läßt sich daraus mit absolutem Alkohol das Baryumbutytrat, $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, extrahieren.

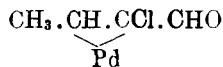
Durch Umsetzung mit Silbernitrat wird das Silbersalz, $\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)$, erhalten.

Die Analyse dieser Salze ergab:

0.0184 g Sbst.: 0.0111 g BaSO_4 , entsprechend 35.51 % Ba, berechnet 35.82 % Ba.

0.0152 g Sbst.: 0.0111 g AgCl , entsprechend 55.10 % Ag, berechnet 55.37 % Ag.

Daraus dürfte hervorgehen, daß das Palladiumdiacetylen unter Aufhebung der mehrfachen Kohlenstoffbindungen, was auch mit dem nicht explosiven Charakter der Verbindung übereinstimmt, mit den Molekülen Wasser und Salzsäure die beobachteten Additionsprodukte bildet, die als ein Pallado-chlorbutyraldehyd zu bezeichnen sind von der Konstitutionsformel:



Gleichzeitig ist damit auch der Nachweis der unmittelbaren Bildung höherer Fettsäuren, wie der Buttersäure, aus Carbid bzw. Acetylenverbindungen erbracht.

Die weitere Bearbeitung dieses Gebiets behalte ich mir noch vor.

Vorstehende Arbeiten wurden im Chemischen Institut der Königl. Technischen Hochschule Berlin ausgeführt und im experimentellen Teil August 1907 daselbst vorläufig abgeschlossen.