

mit 70 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt ist, so lange bis die Flüssigkeit deutlich rot gefärbt erscheint. Das Oxydationsprodukt scheidet sich beim Abkühlen der Flüssigkeit aus und wird aus 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. Hellgelbe Blättchen vom Schmp. 235°.

0.2052 g Sbst.: 15.4 ccm N (24°, 751 mm). — 0.1500 g Sbst.: 0.1363 g BaSO₄.

C₁₉H₁₃O₁₀N₈S₂. Ber. N 8.28, S 12.62.

Gef. » 8.31, » 12.48.

p-Nitrophenyl-thioglykolsäure, NO₂.C₆H₄.S.CH₂.COOH.

Diese Verbindung ist von Friedländer und Slubek (Monatsh. f. Chem. 28, 247) aus Nitrochlorbenzol und Thioglykolsäure dargestellt worden. Wir erhielten dieselbe Verbindung aus *p*-Nitrophenylmercaptan, welches in Natronlauge gelöst und mit Monochloressigsäure erhitzt wurde. Die freie Säure stellt strohgelbe Nadeln vom Schmp. 158° dar.

0.1269 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 737 mm).

C₈H₇O₄NS. Ber. N 6.57. Gef. N 6.64.

387. C. Paal und Josef Gerum: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. — III. Reduktionskatalysen mit kolloidalem Palladium und Platin.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingeg. am 10. Juni 1908; mitget. i. d. Sitzung am 15. Juni von Hrn. O. Diels.)

In zwei früheren Mitteilungen¹⁾ wurde gezeigt, daß Nitrobenzol in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart der nach dem Verfahren von Paal und Amberger²⁾ dargestellten Hydrosolen des Palladiums, Platins und Iridiums durch gasförmigen Wasserstoff in Anilin übergeführt wird. Die leichte Reduzierbarkeit der Nitrogruppe im Nitrobenzol gab uns Veranlassung, die Versuche auf andere reduktionsfähige organische Verbindungen auszudehnen und zu prüfen, ob der durch kolloidale Platinmetalle aktivierte Wasserstoff sich derartigen organischen Substanzen gegenüber ebenso wie der einer vielseitigen Anwendbarkeit fähige, naszierende Wasserstoff verhalten würde. Unsere Versuche erstrecken sich bis jetzt auf ungesättigte Säuren und

¹⁾ Diese Berichte 38, 1406, 2414 [1905]; 40, 2209 [1907].

²⁾ Diese Berichte 37, 124 [1904]; 38, 1398 [1905].

deren Ester, Aldehyde, Ketone (Benzaldehyd, Dextrose, Galaktose), Diketone, Oxime und Nitrile¹⁾, die sich mehr oder minder vollständig und mit verschiedener Leichtigkeit in Lösungen und bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasserstoff in Anwesenheit der kolloidalen Platinmetalle reduzieren lassen. Wenn die Versuche auch noch nicht vollständig abgeschlossen sind, so veranlaßt uns doch die kürzlich erschienene Mitteilung R. Willstätters²⁾ »über Reduktion mit Platin und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur«, schon jetzt einen Teil der Untersuchung zu veröffentlichen, und zwar teilen wir nachstehend das Ergebnis unserer Versuche mit, Kohlenstoff-Doppelbindungen durch Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium und Platin zu reduzieren.

Wir wählten hierzu Fumar- und Maleinsäure, Zimtsäure und Zimtsäure-methylester.

Da unsere Präparate von kolloidalem Palladium und Platin Adsorptionsverbindungen der Metallhydrosole mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium darstellen und ihre kolloidalen Lösungen durch Säuren gefällt werden, wobei die festen Metallhydrosole mit adsorbierter, freier Protalbin- resp. Lysalbinsäure ausfallen, durch Zusatz von Alkali aber wieder unverändert in kolloidale Lösung gehen (loc. cit.), so wandten wir bei unseren Versuchen die zu reduzierenden Säuren nicht als solche, sondern in Form ihrer Natriumsalze an.

Wir versuchten zuerst auf dieselbe Weise, wie wir Nitrobenzol zu Anilin reduziert hatten (loc. cit.), auch Fumarsäure in Bernsteinsäure überzuführen, nämlich durch Einleiten von Wasserstoff in die wäßrige, mit kolloidalem Palladium versetzte Lösung des fumar-sauren Natriums. Trotz zweistündigen Einleitens des Gases in die zeitweilig erwärmte Lösung konnte nur unveränderte Fumarsäure zurückgewonnen werden. Als wir jedoch die mit dem Katalysator versetzten wäßrigen Lösungen der Natriumsalze der Fumar-, Malein- und Zimtsäure in mit Wasserstoff gefüllten geschlossenen Gefäßen stehen ließen, trat rasch Gasadsorption ein, und schon nach relativ kurzer Zeit war bei Zimmertemperatur die Reduktion zu den gesättigten Säuren vollendet.

Mit gleicher Leichtigkeit gelang auch die Überführung des Zimtsäureesters in den Hydrozimtsäureester.

In unserer Mitteilung³⁾ »über das flüssige Hydrosol des Palladiumwasserstoffs« haben wir über die Adsorption des Wasser-

¹⁾ J. Gerum, Katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe; Dissertation, Erlangen 1908.

²⁾ Diese Berichte **41**, 1475 [1908].

³⁾ Diese Berichte **41**, 805 [1908].

stoffs durch die Paal-Ambergerschen Palladiumhydrosole berichtet. Die Menge des adsorbierten Gases bestimmten wir teils in Gasbüretten, teils in einem mit Gasbürette verbundenen »Schüttelrohr«.

Dieser Apparate bedienten wir uns auch für die nachstehenden Reduktionsversuche und konnten so den Verlauf der Reduktion an der Abnahme des angewandten Wasserstoffvolumens messend verfolgen und, da die Menge des theoretisch für die angewandte, zu reduzierende Substanzmenge erforderlichen Wasserstoffs sich voraus berechnen ließ, an dem Verlauf der Adsorption erkennen, ob die katalytische Reduktion eine vollständige war oder nicht.

Versuche mit kolloidalem Palladium.

Reduktion der Fumarsäure.

I. Versuch: Als Katalysator diente bei diesem und den folgenden 6 Versuchen das in unserer Mitteilung »über das flüssige Hydrosol des Palladiumwasserstoffs« (loc. cit.) angeführte Präparat mit 65% Palladium, welches ca. 1500 Volumina Wasserstoff adsorbiert.

0.077 g desselben (= 0.05 g Palladium) wurden in 10 ccm Wasser gelöst und dazu 0.1 g mit Natriumcarbonat neutralisierte Fumarsäure, ebenfalls in 10 ccm Wasser gelöst, gegeben. Die Reduktion vollzog sich in einer Gasbürette, die reines Quecksilber als Sperrflüssigkeit und reinen Wasserstoff im Überschuß enthielt. Unter Vermeidung des Luftzutritts wurde dann die Fumarsäure-Palladiumlösung in die Bürette eingesaugt, worauf sofort die Gasabsorption begann. Um die adsorbierende Oberfläche der Flüssigkeit zu vergrößern, brachten wir die Bürette während des Versuchs in annähernd horizontale Lage; von Zeit zu Zeit wurde die Abnahme des Wasserstoffvolumens abgelesen. Bezüglich der Details der Versuchsanordnung und -Ausführung verweisen wir auf unsere vorstehend erwähnte Abhandlung.

Der Verlauf der Reduktion ergibt sich aus folgenden Daten:

Zeit in Minuten 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 75.
Absorb. Wasserstoff in ccm: 2.2, 5.6, 8, 9.6, 12.6, 14.6, 17.6, 19.4, 21.6, 25.6.

Die angegebenen Gasvolumina sind in diesem und allen folgenden Versuchen die direkt abgelesenen und nicht auf Normalvolumina reduziert. Nur die Anfangs- und Endvolumina haben wir auf 0° und 760 mm umgerechnet.

Die Gasbürette enthielt vor Beginn des Versuchs 57.2 ccm Wasserstoff (12°, 739 mm) = 52.52 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm).

Am Ende des Versuchs waren noch 31.6 ccm (12°, 739 mm) = 29.01 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) vorhanden.

Es sind somit 23.51 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht worden. 0.1 g Fumarsäure erfordert zur Überführung in Bernsteinsäure theoretisch 19.1 ccm Wasserstoff. Die überschüssigen 4.5 ccm Wasserstoff sind also teilweise vom kolloidalen Palladium adsorbiert, teils zur Umwandlung des

vom Lösungsmittel und vom Kolloid aufgenommenen Luftsauerstoffs in Wasser verbraucht worden.

Nach beendeter Reduktion wurde die Lösung aus der Bürette herausgespült, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und so das Palladium als Adsorptionsverbindung des Metallhydrosols mit freier Protalbinsäure ausgefällt.

Der Niederschlag war frei von der in Wasser schwer löslichen Fumarsäure, ebenso das Filtrat. Durch Ausschütteln desselben mit Äther isolierten wir die Bernsteinsäure, die durch ihren Schmp. 180° und ihr schwerlösliches, beständiges Silbersalz charakterisiert wurde.

II. Bei diesem Versuche kamen 0.3 g Fumarsäure als Natriumsalz und wieder 0.077 g kolloidales Palladium (= 0.05 g Pd), in je 5 ccm Wasser gelöst, zur Anwendung. Die Bürette enthielt 70 ccm Wasserstoff (12° , 727 mm).

Zeit in Min.: 5 10 30 60 120 180 240 1620.

Absorb. H in ccm 4.6 13 21 32 42 49.9 52 54.8.

Die auf Normalvolumen reduzierten Wasserstoffmengen am Anfang und Ende des Versuchs betragen 63.21 ccm, resp. 13.74 ccm, so daß 49.47 ccm Wasserstoff (0° , 760 mm) absorbiert worden sind. Da 0.3 g Fumarsäure zur Überführung in Bernsteinsäure 57.3 ccm Wasserstoff erfordern, ist somit die Reduktion aus unbekanntem Ursachen keine vollständige gewesen. Die Isolierung der Bernsteinsäure geschah nach dem Ausfällen des Kolloids mit verdünnter Schwefelsäure und nachfolgender Neutralisation des Filtrats durch Fällung mit Silbernitrat. Wie schon in den Mitteilungen von Paal und Amberger über die Darstellung der kolloidalen Metalle der Platingruppe angegeben ist (l. c.), werden beim Ansäuern der kolloidalen Metallösungen die Metallhydrosole zusammen mit adsorbierter, freier Protalbinsäure, resp. Lysalbinsäure gefällt. Ein Teil dieser Säuren bleibt aber dabei in Lösung. Die bei obigem Versuche gelöst gebliebene Protalbinsäure fällt nach dem Neutralisieren auf Zusatz von Silbernitrat als Silbersalz mit dem bernsteinsäuren Silber zugleich aus. Zur Trennung der beiden Säuren wurde die Silberfällung, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vorsichtig zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Äther extrahiert, der nur die Bernsteinsäure löst. Die Ausbeute an reiner Bernsteinsäure betrug 0.2 g. Sie zeigte den Schmp. 180° .

0.1034 g Subst.: 0.1536 g CO_2 , 0.0464 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$. Ber. C 40.68, H 5.10.

Gef. » 40.52, » 4.99.

Reduktion der Maleinsäure.

III. 0.1 g Maleinsäure als Natriumsalz und 0.077 g kolloidales Palladium (= 0.05 g Pd) wurden in je 5 ccm Wasser gelöst und die Mischung in einer 63 ccm Wasserstoff (12° , 735 mm) enthaltenden Gasbürette der Reduktion unterworfen.

Zeit in Min.: 5 10 20 30 40 60 90 180 300 420.

Absorb. H in ccm: 9.8 12.2 16.2 20.2 21 23 25.6 29 30.8 32.6.

Das Volumen des nicht verbrauchten Wasserstoffs betrug 30.4 ccm (15°, 732 mm). Die reduzierten Anfangs- und End-Volumina sind 57.52 ccm und 27.26 ccm. Mithin wurden 30.26 ccm Wasserstoff adsorbiert. Es sind also über die theoretisch erforderliche Menge von 19.1 ccm noch 11 ccm H aufgenommen worden. Da 0.077 g unseres Palladiumpräparats nicht mehr als höchstens 6.5 ccm Wasserstoff adsorbieren können (l. c.), so muß eine geringe Menge der angewandten Maleinsäure noch weiter als bis zur Bernsteinsäure reduziert worden sein.

Das Hauptprodukt der Reaktion war Bernsteinsäure, die in schon angegebener Weise isoliert und identifiziert wurde.

IV. 0.3 g Maleinsäure, als Natriumsalz in 10 ccm Wasser gelöst, wurden mit 0.077 g kolloidalem Palladium (= 0.05 g Pd) in 5 ccm Wasser vermischt und in dem mit einer Gasbürette verbundenen »Schüttelrohr« (l. c.) reduziert. Bürette und Rohr enthielten eine abgemessene Menge reinen Wasserstoffs. Statt der berechneten Menge von 57.3 ccm wurden 58.54 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht. Die Isolierung der entstandenen Bernsteinsäure geschah nicht über das Silbersalz, sondern auf einfachere Weise. Die Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, das ausgefallene Kolloid abfiltriert und Filtrat und Waschwasser auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme zur Trockene eingedunstet. Den trocknen Rückstand digerierten wir dann wiederholt mit Äther, der nur die Bernsteinsäure löste, während eine geringe Menge Protalbinsäure neben Chlornatrium ungelöst blieb. Die so erhaltene Säure schmolz bei 181°. Durch einen Vorversuch hatten wir uns überzeugt, daß beim vorsichtigen Eindunsten einer wäßrigen Bernsteinsäurelösung nur ein sehr geringer Verlust durch Verflüchtigung der Säure entsteht.

0.088 g Sbst.: 0.1309 g CO₂, 0.0405 g H₂O.

C₄H₆O₄. Ber. C 40.68, H 5.10.

Gef. » 40.57, » 5.10.

Reduktion der Zimtsäure.

V. 0.1 g Zimtsäure als Natriumsalz und 0.077 g kolloidales Palladium (= 0.05 g Pd) wurden in je 10 ccm Wasser gelöst und in einer 32.3 ccm Wasserstoff (13°, 742 mm) enthaltenden Gasbürette reduziert.

Zeit in Min.: 5 10 20 35 50 100 120 180 210 1042.

Absorb. H in ccm: 1.1 3.7 5.2 7 9.3 12.5 15.1 18.5 20.3 20.5.

Am Ende des Versuchs waren noch 11.8 ccm Wasserstoff (14°, 739 mm) vorhanden. Adsorbiert wurden 18.86 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm), während theoretisch 16.1 ccm Wasserstoff zur Überführung von 0.1 g Zimtsäure in Hydrozimtsäure (β -Phenylpropionsäure) erforderlich sind. Die Isolierung des Reduktionsprodukts geschah nach dem Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure durch Ausschütteln mit Äther. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb die Hydrozimtsäure als krystallinische Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den richtigen Schmp. 47—48° besaß.

VI. In derselben Weise wie bei vorstehendem Versuch wurden 0.3 g Zimtsäure als Natriumsalz und 0.077 g des gleichen Palladiumpräparats (= 0.05 g Palladium) in 10 ccm Wasser mit 59 ccm Wasserstoff (15°, 735 mm) in Berührung gebracht.

Zeit in Minuten: 5, 10, 60, 70, 90, 120, 140, 1020.

Absorbierter Wasserstoff in ccm: 10, 19.2, 38.4, 41, 43.8, 47.4, 48.6, 49.

Absorbiert wurden **44.44** ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) und zwar in der kurzen Zeit von 2½ Stunden, doch ist die Reduktion nicht vollständig, da 0.3 g der Säure theoretisch 48.3 ccm Wasserstoff aufnehmen. Die isolierte Säure wog 0.2718 g und zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 47—48° der Hydrozimtsäure.

VII. Dieser Versuch zeigt, daß auch sehr geringe Mengen kolloidalen Palladiums zur katalytischen Reduktion der Zimtsäure genügen.

Angewendet wurden 0.3 g Zimtsäure als Natriumsalz und 0.0154 g kolloidales Palladium (= 0.01 g Palladium), die zusammen in 10 ccm Wasser gelöst wurden und auf welche in der Gasbürette 57.8 ccm Wasserstoff (15.5°, 740 mm) bei Zimmertemperatur einwirkten.

Zeit in Minuten: 5, 10, 15, 20, 30, 35, 50, 60, 75, 90.

Absorb. Wasserstoff in ccm: 2.4, 6.6, 12.8, 16.5, 25, 30.4, 35.8, 38.2, 40.4, 41.

Nach Verlauf von 90 Minuten blieb das Gasvolumen konstant und betrug 16.8 ccm (14°, 740 mm). Um zu prüfen, ob durch Zufuhr neuen Wasserstoffs die Reaktion wieder belebt werden könnte, eine Erscheinung, die wir bei Versuchen mit anderen Verbindungen mehrmals beobachtet hatten, wurde das noch vorhandene Gas entleert und durch 47.2 ccm Wasserstoff (14°, 740 mm) aus dem Gasentwicklungsapparat ersetzt. Nach 5 Minuten wurden noch 0.6 ccm Wasserstoff adsorbiert, dann trat aus unbekannter Ursache partielle Ausflockung des Kolloids ein, doch wurden innerhalb 2 Stunden noch 2.2 ccm Gas aufgenommen. Der unverbrauchte Wasserstoff betrug 44.4 ccm (14.3°, 740 mm). Die Gesamtmenge des bei der Reduktion verschwundenen Wasserstoffs war 39.67 ccm (0°, 760 ccm) statt des theoretischen Volumens von 48.3 ccm.

Die isolierte Hydrozimtsäure wog 0.2898 g und schmolz nach einmaliger Krystallisation aus Wasser bei 47—48°.

0.1072 g Sbst.: 0.2824 g CO₂, 0.0666 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 72.00, H 6.66.

Gef. » 71.85, » 6.90.

Reduktion des Zimtsäure-methylesters.

Wie die vorstehenden Versuche lehren, werden ungesättigte Säuren als Alkalisalze in wäßriger Lösung bei Anwesenheit von kolloidalem Palladium durch Wasserstoff bei Zimmertemperatur leicht zu den gesättigten Säuren reduziert. Es ließ sich erwarten, daß auch die Ester der ungesättigten Säuren sich unter den gleichen Versuchsbedingungen in demselben Sinne hydrieren lassen würden.

Diese Voraussetzung konnten wir durch folgenden Versuch bestätigen.

VIII. Als Ausgangsmaterial diente der gut krystallisierende, bei 35–36° schmelzende Methylester der Zimtsäure, von dem 0.5 g in 15 ccm Methylalkohol gelöst wurden. Dazu gaben wir 0.113 g eines 44.25 % Palladium enthaltenden Präparats (= 0.05 g Palladium) in 9 ccm Wasser. In dieser Mischung blieb der Ester gelöst. Das Palladiumpräparat ist in der Abhandlung »über das flüssige Hydrosol des Palladiumwasserstoffs« angeführt und vermag gegen 3000 Volumina Wasserstoff zu adsorbieren (loc. cit.)

Die Mischung wurde in das mit Gasbürette verbundene, mit Wasserstoff gefüllte »Schüttelrohr« eingesaugt und von Zeit zu Zeit die Adsorption des Gases in der Gasbürette abgelesen¹⁾. Das Wasserstoffvolumen in der Bürette betrug bei Beginn des Versuchs 77.4 ccm (13°, 731 mm).

Zeit in Minuten: . 5, 7, 15, 20, 45, 105, 135, 195, 235, 315, 390.
Adsorb. H in ccm: 3.8, 9.6, 16, 19.8, 25.6, 32.2, 42.4, 53.5, 62.8, 68, 72.2.

Nach Verlauf dieser Zeit waren nur noch 5.2 ccm Wasserstoff (11°, 731 mm) in der Bürette vorhanden. Es wurden dann nochmals 25.6 ccm Wasserstoff eingefüllt. Nach 15 Stunden waren davon 6.4 ccm (unkorr.) adsorbiert worden. Im ganzen wurden 63.01 ccm + 5.85 ccm (auf Normalvolumen reduziert) = 68.86 ccm Wasserstoff verbraucht. Da 0.5 g des Esters 68.6 ccm Wasserstoff zur Überführung in den hydrierten Ester verbrauchen, so ist der Prozeß quantitativ verlaufen. Dementsprechend besaß auch das durch Ausschütteln mit Äther, Verdunsten des Lösungsmittels und Trocknen in vacuo resultierende, farblose, unzersetzt destillierende Öl die Zusammensetzung des β -Phenylpropionsäure-methylesters.

0.1448 g Sbst.: 0.3888 g CO₂, 0.0968 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 73.20, H 7.30.

Gef. » 73.22, » 7.44.

Darzens²⁾ hat vor einiger Zeit gezeigt, daß nach der bekannten Methode von Sabatier und Senderens durch Leiten eines Gemisches aus Wasserstoff und den Estern ungesättigter Säuren in Gasform über auf 180° erhitztes, fein verteiltes Nickel die Ester der betreffenden gesättigten Säuren erhalten werden. Nach unserem Verfahren werden sich nun auch ungesättigte Säuren und deren Ester, die sich nicht unzersetzt destillieren lassen, oder durch die gebräuchlichen sauren und alkalischen Reduktionsmittel Zersetzung erleiden, ohne Anwendung von Wärme in neutralen Lösungen hydrieren lassen.

¹⁾ Das Schüttelrohr blieb während des Versuchs in Ruhe.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1907 I, 1181.

Versuch mit Palladiumschwarz.

Reduktion der Zimtsäure.

Wie Paal und Amberger nachgewiesen haben, werden alkoholisch-wäßrige Nitrobenzollösungen bei Gegenwart von Palladiumschwarz, aus PdCl_2 und Hydrazinhydrat dargestellt, durch Einleiten von Wasserstoff nicht verändert, während bei Anwendung der Hydrosole des Palladiums, Platins und Iridiums Reduktion zu Anilin stattfindet (l. c.). In Wasser suspendiertes Palladiumschwarz ist aber, wie wir kürzlich gezeigt haben, befähigt, ca. 1200 Volumina Wasserstoff zu adsorbieren¹⁾. Es ließ sich daher annehmen, daß das so entstandene Palladiumwasserstoffscharz seinen Wasserstoff ebenfalls auf reduzierbare Substanzen übertragen würde.

IX. Für den Versuch wählten wir Zimtsäure, die als Natriumsalz in wäßriger Lösung mit darin suspendiertem Palladiumschwarz in das mit einer Gasbürette verbundene und mit Wasserstoff gefüllte Schüttelrohr eingesaugt wurde. In Anwendung kamen 0.3 g mit Natriumcarbonat neutralisierte Zimtsäure, in 13 ccm Wasser gelöst. Darin suspendierten wir 0.05 g Palladiumschwarz. Der Apparat wurde während des Versuches nicht geschüttelt. Die Gasbürette enthielt 77 ccm Wasserstoff (9.5°, 733 mm).

Die Wasserstoff-Adsorption begann schon während des Einsaugens der Suspension in das Schüttelrohr.

Zeit in Minuten:	15	45	85	135	150	220	285	1080	1200
Absorb. H in ccm:	4	15	23.6	32.4	34.4	45.4	51.6	73	75.2

Nach dieser Zeit waren noch 1.8 ccm H (13°, 733 mm) in der Bürette vorhanden. Es wurde nochmals Wasserstoff nachgefüllt, doch trat keine weitere Adsorption mehr ein. Die Menge des verbrauchten Wasserstoffs betrug 69.3 ccm (0°, 760 mm). 0.3 g Zimtsäure bedürfen zur Hydrierung 48.3 ccm H. Es sind somit 21 ccm Wasserstoff mehr verbraucht worden. Da nach unseren Versuchen 0.05 g Palladiumschwarz höchstens 5.5 ccm Wasserstoff zu adsorbieren vermögen, so sind die noch übrig bleibenden 16 ccm des Gases für eine weitergehende Reduktion der Zimtsäure verbraucht worden.

Darauf weist auch eine Beobachtung hin, die wir bei diesem und den vorhergehenden Versuchen zur Hydrierung der Zimtsäure machten. Nach dem Verdunsten des ätherischen Auszugs der Hydrozimtsäure haftet dieser ein flüchtiger Körper von intensivem, an Zimtaldehyd erinnerndem Geruch an, dessen Isolierung wir seiner geringen Menge wegen noch nicht versucht haben. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wird die Säure von diesem Nebenprodukt befreit. Es scheint demnach, daß bei der katalytischen Reduktion nicht nur die Kohlenstoffbindung, sondern auch partiell die Carboxylgruppe zum Aldehyd- oder Carbinol-Komplex reduziert wird.

Die isolierte Hydrozimtsäure schmolz nach einmaliger Krystallisation aus Wasser bei 47–48°.

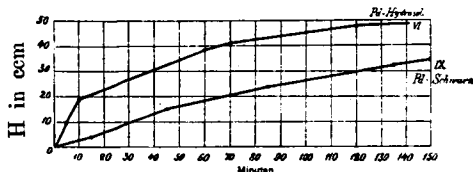
¹⁾ Diese Berichte 41, 818 [1908].

0.0764 g Sbst.: 0.2012 g CO₂, 0.0474 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 72.00, H 6.66.

Gef. » 71.82, » 6.89.

Die Wirkung des kolloidalen Palladiums im Vergleich zu der des Palladiumschwarz zeigt nachstehende graphische Darstellung der Versuche VI und IX für die ersten 140 resp. 150 Minuten.



Versuche mit kolloidalem Platin.

Reduktion der Zimtsäure.

Die große Wirksamkeit der nach dem Verfahren von Paal und Amberger dargestellten kolloidalen Palladiumpräparate erscheint nicht überraschend, wenn man ihr enormes Adsorptionsvermögen für Wasserstoff in Betracht zieht, über welches wir schon berichtet haben (l. c.) Analoge Versuche zur Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit der nach Paal und Amberger gewonnenen kolloidalen Platinpräparate (l. c.) für Wasserstoff und andere Gase ergaben, daß unsere flüssigen Platinhydrosole im Vergleich zu denen des Palladiums nur geringe Gasmengen fixieren. Aus den Reduktionsversuchen mit Nitrobenzol (l. c.) geht aber hervor, daß auch kolloidales Platin, ungeachtet seines viel geringeren Adsorptionsvermögens Wasserstoff zu aktivieren vermag. Es war daher zu erwarten, daß unser kolloidales Platin unter geeigneten Versuchsbedingungen sich nicht nur zur katalytischen Hydrierung von Nitrokörpern, sondern auch von anderen reduktionsfähigen Verbindungen eignen würde.

Als Versuchsobjekt diente wieder Zimtsäure.

X. Der Versuch wurde in einer 46 ccm Wasserstoff (11.5°, 735 mm) enthaltenden Gasbürette ausgeführt, in welche 0.1 g Zimtsäure als Natriumsalz und 0.0902 g kolloidales, 55.4-prozentiges Platin (= 0.05 g Pt), zusammen in 10 ccm Wasser gelöst, eingesaugt wurden.

Zeit in Minuten: 5, 10, 20, 90, 1020, 1140, 1320, 1440, 2220, 2400.

Absorb. H in cc: 0.4, 0.8, 1.8, 11.4, 14, 16.4, 19, 21, 23, 23.4.

Nach 40 Stunden betrug das Volumen des nicht in Reaktion getretenen Wasserstoffs 22.6 ccm (12.5°, 741 mm). Es wurden also innerhalb dieser Zeit 21.43 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) vom kolloidalen Platin aktiviert. 0.1 g Zimtsäure erfordern zur Reduktion 16.1 ccm Wasserstoff. Es sind also darüber hinaus noch 5 ccm des Gases absorbiert worden, durch welches zweifel-

los ein kleiner Teil der Säure noch tiefer greifend reduziert wurde, denn vom Platin selbst konnte dieser Wasserstoffüberschuß nicht fixiert worden sein, da es nur eine kleine Menge Wasserstoff aufzunehmen vermag.

Das Reduktionsprodukt wurde in der schon angegebenen Weise in fast quantitativer Ausbeute erhalten und zeigte nach der Krystallisation aus Wasser den Schmp. 47—48° der Hydrozimsäure.

XI. Die bei vorstehendem Versuch nach beendigter Reduktion durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällte und gut ausgewaschene Adsorptionsverbindung von Platinhydrosol mit freier Protalbinsäure wurde in Wasser suspendiert und durch ein paar Tropfen sehr verdünnter Natronlauge wieder in kolloidale Lösung gebracht (l. c.). Zu dem so erhaltenen flüssigen Platinhydrosol gaben wir 0.3 g Zimtsäure als Natriumsalz, verdünnten die Lösung auf 10 ccm und saugten sie in eine, 64.8 ccm Wasserstoff (15°, 738 mm) enthaltende Gasbürette ein. Innerhalb 25 Stunden waren nur 11.6 ccm Wasserstoff (unkorr.) verschwunden. Es wurden daher nochmals 0.054 g des ursprünglichen Platinpräparats (= 0.03 g Pt) abgewogen, und, in 5 ccm Wasser gelöst, in die Bürette gebracht. In 4 Tagen waren 14.8 ccm Gas (unkorr.), also im ganzen 26.4 ccm Wasserstoff absorbiert worden. Da 0.3 g Zimtsäure 48.3 ccm Wasserstoff zur Überführung in Hydrozimsäure erfordert, ist also in 5 Tagen nur etwa die Hälfte der Säure reduziert worden. Das schon einmal gebrauchte Platinhydrosol hat beim vorhergehenden Versuch eine beträchtliche Schwächung seiner katalytischen Wirkung erfahren, die auch durch den Zusatz von frischem Platinhydrosol nicht mehr paralyisiert werden konnte.

Wie die beiden letzten Versuche (X und XI) lehren, zeigt das kolloidale Platin, seinem geringeren Adsorptionsvermögen für Wasserstoff entsprechend, im Vergleich zum Palladium eine viel schwächere katalytische Wirkung, die deutlich in dem langsamen Verlauf des Reduktionsprozesses zum Ausdruck kommt.

388. C. Paal und Karl Roth: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. — IV. Reduktionskatalysen mit kolloidalem Palladium.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]
(Eingeg. am 10. Juni 1908; mitget. i. d. Sitzung am 15. Juni von Hrn. O. Diels.)

In der vorstehenden Mitteilung wurde über die Reduktion einiger ungesättigter Säuren durch kolloidalen Palladiumwasserstoff berichtet. Im Anschlusse hieran haben wir auch die hochmolekulare, ungesättigte Ölsäure und einige Gemische von Glycerinestern gesättigter und ungesättigter, aliphatischer Säuren, wie sie in pflanzlichen und tierischen Fetten vorliegen, in den Kreis der Untersuchung gezogen.