

Ausführliche Mitteilungen werden später mit Herrn stud. chem. Erwin Mayer, der mich bei diesen Arbeiten in bester Weise unterstützt, erstattet werden.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

### 135. C. Paal: Über den Einfluß fremder Stoffe auf die Aktivität der Katalysatoren.

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

(Eingegangen am 1. April 1911.)

Unter dieser Überschrift teilte kürzlich Ipatiew<sup>1)</sup> die interessante Beobachtung mit, daß gasförmiger Wasserstoff in Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxyd Verbindungen mit Äthylenbindung bei hohen Temperaturen und Drucken dann vollständig hydrogenisiert, wenn die Operation in einem Eisenrohr vor sich geht, während bei Anwendung eines Kupferrohrs die Reduktion unvollständig ist. Die Hydrogenisation wird aber auch im Kupferrohr eine vollständige, wenn man zu dem als Wasserstoffüberträger dienenden reduzierten Kupfer noch Eisenpulver hinzufügt.

Diese merkwürdigen Befunde Ipatiew's veranlassen mich kurz über Beobachtungen zu berichten, die ich in Gemeinschaft mit Dr. A. Karl bei der Hydrogenisation ungesättigter organischer Verbindungen mittels gasförmigen Wasserstoffs in Gegenwart von fein verteiltem Palladium gemacht habe.

Daß die Wirkung von Katalysatoren durch Fremdstoffe herabgesetzt oder ganz aufgehoben werden kann, ist seit langer Zeit bekannt<sup>2)</sup>, so z. B. bei der Wasserbildung aus Knallgas oder der Zersetzung des Hydroperoxyds in Gegenwart von Platin, ferner der Einfluß einer Reihe von Substanzen auf das Leuchten des Phosphors usw.

Besonders eingehend wurden die Erscheinungen der Katalysatorvergiftung aber erst in neuerer Zeit durch G. Bredig<sup>3)</sup> untersucht, der nachwies, daß die Zersetzung des Hydroperoxyds unter dem Einfluß des nach G. Bredigs Methode dargestellten kolloidalen Platins

<sup>1)</sup> B. 43, 3387 [1910].

<sup>2)</sup> Eine ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen Literatur findet sich in dem Werke »Die Katalyse« von Gertrud Woker im Kapitel »Negative Katalyse«, S. 308 u. ff.

<sup>3)</sup> Anorgan. Fermente, Leipzig 1901.

und anderer Metallsole durch Zusatz minimaler Mengen der verschiedensten Fremdstoffe mehr oder minder vollständig aufgehoben wird.

Die passivierende Wirkung vom Fremdstoffen auf die katalytisch wirkenden Metalle der Platingruppe ist bisher nur an der Umwandlung von Knallgas in Wasser und an dem Zerfall des Hydroperoxyds näher studiert worden. Über den Einfluß fremder Substanzen auf die katalytische Hydrogenisation unter Anwendung von Palladium als Wasserstoffüberträger ist meines Wissens nichts Näheres bekannt.

Bei den schon mitgeteilten Versuchen über die katalytische Hydrogenisation ungesättigter, organischer Verbindungen<sup>1)</sup> mit Wasserstoff in Gegenwart des nach meiner Methode dargestellten kolloidalen Palladiums<sup>2)</sup> hatte ich mit meinen Mitarbeitern wiederholt Gelegenheit die passivierende Wirkung kennen zu lernen, die gewisse Fremdstoffe auf das als Wasserstoffüberträger dienende kolloidale Palladium ausüben. Diese Beobachtungen gaben mir Veranlassung zur Anstellung einer größeren Versuchsreihe über die Vergiftung des kolloidalen Palladiums in seiner Eigenschaft als Wasserstoffüberträger, worüber später berichtet werden soll.

Aus hier nicht näher zu erörternden Gründen war es für mich von Interesse, die hydrogenisierende Wirkung des auf Metallpulvern niedergeschlagenen Palladiums im Vergleiche zu der des bisher bei meinen Versuchen verwendeten kolloidalen Palladiums (l. c.) kennen zu lernen.

Schon vor längerer Zeit hatte Zelinsky<sup>3)</sup> palladiniertes Zink verwendet, um in organischen Halogenverbindungen das Halogen durch Wasserstoff zu ersetzen. Diese Reaktion gelingt aber nur, wenn man zum palladinierten Zink Säure hinzufügt, die das Zink unter Wasserstoffentwicklung löst. Der Wasserstoff wird dann vom Palladium adsorbiert und auf die organische Substanz übertragen.

In Gemeinschaft mit Hrn. A. Karl habe ich nun untersucht, ob palladiierte Metallpulver auch ohne Säurezusatz befähigt seien, gasförmigen Wasserstoff zu aktivieren. Folgende 10 Metalle kamen in Gestalt feiner Pulver zur Anwendung: Magnesium, Aluminium, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink, Silber, Zinn und Blei.

Als Ausgangsmaterialien dienten käufliches Magnesium- und Aluminiumpulver, das Eisen kam als Ferrum reductum des Arzneibuchs zur

<sup>1)</sup> B. 38, 1406 [1905]; 40, 2209 [1907]; 41, 2273, 2282 [1908]; 42, 1541, 1553, 2239, 3930 [1909].

<sup>2)</sup> B. 37, 124 [1904]; 38, 1398 [1905].      <sup>3)</sup> B. 31, 3203 [1898].

Anwendung. Nickel-, Kobalt- und Kupferpulver waren durch Reduktion mit Wasserstoff aus ihren Oxyden dargestellt worden. Zink wurde als gewöhnlicher käuflicher Zinkstaub, den wir durch Behandeln mit Ammoniak möglichst von Zinkoxyd befreit hatten und der reichlich Blei, etwas Schwefel und Spuren von Arsen enthielt, verwendet. Zum Vergleich diente Feilicht aus chemisch reinem Zink. Das Silber stellten wir uns aus Chlorsilber durch Reduktion mit alkalischer Traubenzuckerlösung dar. Das Zinnpulver erhielten wir durch Feilen von chemisch reinem Zinn. Für den Versuch mit Blei diente käufliches reines Bleipulver.

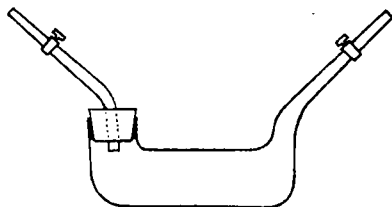
Wie vorauszusehen, ging die Palladinierung der verschiedenen Metallpulver nicht mit gleicher Leichtigkeit vonstatten.

Die Pulver wurden zuerst durch Behandeln mit Alkohol und Äther entfettet und dann mit schwach salzsaurer Palladiumchlorurlösung digeriert. Bei Magnesium, Aluminium, Eisen, Kobalt, Zink, Silber und Blei ging die Reaktion rasch vor sich. Etwas langsamer vollzog sie sich bei Nickel, Kupfer und Zinn, bei denen erst nach gelindem Erwärmen und Zusatz von etwas Salzsäure die Umsetzung eine vollständige war. Die Metallpulver wurden dann abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und in vacuo getrocknet. Von den so erhaltenen Produkten wirkt nur das palladierte Magnesium schon bei Zimmertemperatur auf Wasser merklich unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Magnesiumhydroxyd ein. Es empfiehlt sich daher, die Palladinierung des Magnesiums in wäßrig-alkoholischer Lösung vorzunehmen und das Produkt möglichst rasch durch Waschen mit Alkohol und Äther von der Mutterlauge zu befreien.

Die Prüfung der palladierten Metallpulver auf ihre Wirksamkeit als Wasserstoffüberträger geschah in dem von Paal und Gerum<sup>1)</sup> beschriebenen, mit Gasbürette verbundenen »Schüttelrohr«, das sich für katalytische Hydrogenationen mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff sehr brauchbar erwiesen hatte, da man mit Hilfe dieses einfachen Apparates den Verbrauch an Wasserstoff während der Hydrogenisation messend verfolgen kann.

Um die Metallpulver bequem in das Schüttelrohr einführen zu können, haben wir ihm die aus nebenstehender Zeichnung ersichtliche Gestalt gegeben.

Für die Versuche wurden abgewogene Mengen der palladierten Metallpulver, gewöhnlich 2 g, in das Schüttelrohr gegeben und das Pulver mit einigen Tropfen Äther befeuchtet. Hierauf wird das Rohr verschlossen, die beiden Hähne an den seitlichen Ansatzröhren geöffnet und reiner Wasserstoff zur Verdrängung der Luft und des Äthers durchgeleitet. Der Ätherzusatz



<sup>1)</sup> B. 41, 813 [1908].

hat den Zweck, kleine Knallgasexplosionen zu verhindern, die unter dem Einfluß des Palladiums eintreten würden, wenn der eingeleitete Wasserstoff sich mit der nicht mit Ätherdampf verdünnten Luft im Schüttelrohr vermischt. Nach Verdrängung der Luft und des Äthers durch Wasserstoff schließt man beide Hähne des Schüttelrohrs, verbindet es mit einer Wasserstoff enthaltenden Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) und mit der Schüttelvorrichtung<sup>1)</sup>, stellt durch Öffnen der Hähne die Verbindung zwischen Schüttelrohr und Bürette her und notiert das Gasvolumen in dieser. Hierauf wird durch Senken des Niveaurohrs der Gasbürette ein schwaches Vakuum hergestellt und die zu reduzierende organische Substanz, 2–5 g eines flüssigen, ungesättigten Esters ohne Lösungs- oder Emulgierungsmittel, unter Vermeidung des Luftzutritts eingesaugt, das Wasserstoffvolumen in der Gasbürette wieder abgelesen, die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt und von Zeit zu Zeit die Menge des vom Palladium adsorbierten und auf die organische Substanz übertragenen Wasserstoffs aus der Volumabnahme in der Gasbürette ermittelt.

In der nachstehenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse und zwar für die erste Stunde vom Versuchsbeginn ab zusammengestellt. Die als Träger des Palladiums dienenden Metalle sind nach steigenden Atomgewichten angeordnet:

Metall	Mg		Al	Fe	Ni	Co	Cu	Zn			Ag	Sn	Pb
	a	b						a	b	c			
Menge des angew. Metalls . . . g	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3
Menge des Palladiums . . . g	0.06	0.06	0.06	0.06	0.03	0.06	0.06	0.09	0.09	0.06	0.06	0.06	0.06
Verbrauchter Wasserstoff, ccm	104	20	0.6	1.2	3	58.4	70.4	2	0.5	0	4	0	0

Von den beiden Magnesiumversuchen ist a mit feinem Pulver, b mit Spänen ausgeführt worden. Mit der geringeren Oberflächenentwicklung der letzteren hängt offenbar auch die schwächere Wirkung dieser palladierten Späne zusammen. Beim Zink sind die Versuche a und b mit käuflichem Zinkstaub (durch Ammoniak von ZnO befreit), c mit chemisch reiner Zinkfeile angestellt worden.

Bei palladiertem Magnesium, Nickel und Kobalt ging die Wasserstoffübertragung auch nach Verlauf der ersten Stunde stetig weiter und steigerte sich bei Anwendung von Druck und Wärme. Bei den übrigen palladierten Metallpulvern fand nach Verlauf der ersten Stunde keine merkliche Wasserstoffaufnahme mehr statt.

Wie die in der Tabelle zusammengestellten Versuche lehren, sind von den 10 angewandten Metallpulvern nur Magnesium, Nickel

<sup>1)</sup> B. 42, 1543 [1909].

und Kobalt ohne Einfluß auf die katalytische Wirkung des auf ihnen niedergeschlagenen Palladiums als Wasserstoffüberträger. Alle übrigen wirken als Antikatalysatoren. Eine sichere Erklärung für die passivierende Wirkung dieser Metalle, mit Ausnahme von Magnesium, Nickel und Kobalt, auf das Palladium läßt sich wohl zurzeit nicht geben. Ob es sich dabei um kontaktelektrische Vorgänge oder um die Bildung fester Lösungen zwischen Metall und Palladium handelt, muß dahingestellt bleiben.

Aber nicht nur die meisten Metalle, sondern auch gewisse organische Verbindungen erwiesen sich dem Palladium gegenüber als Katalysatorgifte.

Wie schon erwähnt, wurden bei den vorstehend beschriebenen Versuchen die zu reduzierenden, ungesättigten, organischen Ester ohne Anwendung eines Lösungsmittels mit den palladinirten Metallpulvern vermischt. Als nun in einigen weiteren Versuchen, zu denen das sehr wirksame palladinierte Nickelpulver Verwendung fand, der zu reduzierende Ester, mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln verdünnt, zum Katalysator gegeben wurde, zeigte sich, daß gewisse Lösungsmittel die katalytische Hydrogenisation vollständig zu verhindern vermögen, während andere ohne Einfluß darauf sind.

#### Versuche mit Benzol als Lösungsmittel.

I. 2 g Nickelpulver, auf dem 0.09 g Palladium niedergeschlagen waren, wurden in der oben angegebenen Art im »Schüttelrohr« in einer Wasserstoffatmosphäre auf 2.5 g des ungesättigten Esters, der mit der fünffachen Menge Benzol verdünnt war, unter Schütteln ohne Anwendung von Druck und Wärme einwirken gelassen. In der ersten Stunde verschwanden 6 ccm Wasserstoff, dann blieb das Gasvolumen in der Bürette konstant und nahm auch unter dem Einfluß von Druck und Wärme nicht mehr ab.

II. Bei einer Wiederholung des Versuchs unter den gleichen Bedingungen wurden in der ersten Stunde 7.6 ccm Wasserstoff aufgenommen, dann blieb das Gasvolumen konstant.

III. Um zu prüfen, ob nach Entfernung des Benzols das im vorhergehenden Versuch verwendete palladinierte Nickel seine Wirksamkeit wieder erlangt, wurde die Benzollösung abgegossen, das Metallpulver im Schüttelrohr wiederholt mit Äther, der nicht antikatalytisch wirkt (s. u.) gewaschen, dann zur Verdrängung der Luft und des Äthers längere Zeit Wasserstoff durch das Schüttelrohr geleitet, dieses mit der Bürette verbunden, nun wieder 2.5 g des Esters, ohne Lösungsmittel, eingesaugt und geschüttelt.

Das Wasserstoffvolumen nahm in der ersten Stunde um 3 ccm ab und veränderte sich dann nicht mehr.

Der Katalysator war also durch das Benzol dauernd unwirksam geworden. Ebenso wenig gelang es, den Katalysator durch schwaches Glühen im Wasserstoffstrom zu reaktivieren.

## Versuche mit Aceton.

IV. Unter denselben Bedingungen wie bei Versuch I und II wurden 2 g palladiertes Nickelpulver (mit 0.09 g Palladium) mit 2.5 g des Esters, der in der fünffachen Menge Aceton gelöst war, zusammengebracht. In der ersten Stunde verschwanden 6 ccm Wasserstoff, dann blieb das Gasvolumen konstant.

V. Eine Wiederholung des Versuchs unter den gleichen Bedingungen ergab dasselbe Resultat.

Während demnach Benzol und Aceton auf das palladierte Nickel antikatalytisch wirken, ergaben unter den gleichen Bedingungen angestellte Versuche, bei denen als Lösungsmittel Äther und Alkohol dienten, daß diese keine passivierende Wirkung auszuüben vermögen. Die Übertragung des Wasserstoffs auf den hierbei zu reduzierenden Ester durch das Palladium verlief glatt bis zu Ende.

Das verschiedene Verhalten von Benzol und Aceton einerseits, von Äther und Alkohol andererseits läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Tendenz des Palladiums zur Adsorption der erstgenannten Lösungsmittel größer ist als für Wasserstoff, während der vom Katalysator adsorbierte Äther oder Alkohol durch Wasserstoff verdrängt werden kann.

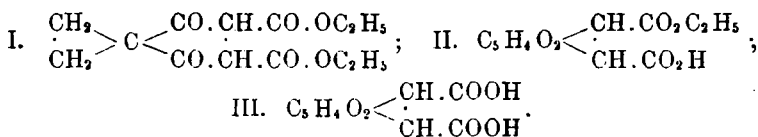
Die Versuche werden fortgesetzt.

## 136. Dan Radulescu: Synthese spyrocyclischer Verbindungen.

(Eingegangen am 22. März 1911.)

In einer vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup> habe ich eine Methode zur Synthese homocyclischer Spirane mit zwei Ketongruppen beschrieben. Diese Methode bestand darin,  $\alpha, \alpha$ -Polymethylen-dicarbon säureester mit Bernsteinsäureester mittels Natriumamid zu kondensieren, um eine Substanz vom Schema I zu erhalten. An Stelle derselben erhielt ich ein saures, stickstoffhaltiges Produkt, das sich aus dem erwarteten Ester durch Verseifung und durch die Einwirkung des bei der Kondensation entstandenen Ammoniaks gebildet hatte.

Erst kürzlich konnte ich die experimentellen Bedingungen auffinden, unter denen man stickstofffreie Kondensationsprodukte erhalten kann. Gleichzeitig gelang es, die Ausbeute ( $1\frac{1}{2}$ —2%) zu verbessern und das Reaktionsprodukt in Form zweier Säuren (II), (III) zu isolieren.



<sup>1)</sup> B. 42, 2771 [1909].