

0.1451 g Sbst.: 0.3883 g CO₂, 0.0706 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₄ (294.11). Ber. C 73.44, H 4.79.

Gef. > 72.99, > 5.45.

0.1141 g Substanz brauchten 7.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, statt berechnet 7.76 ccm.

Zur sicheren Feststellung der Konstitution wurde die Säure oxydiert und zwar in Natriumcarbonat gelöst und mit soviel 1-prozent. Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die rote Farbe längere Zeit bestehen blieb. Der Braunstein wurde mit schwefliger Säure zur Lösung gebracht und die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert. Der Äther hinterließ eine feste Säure, die mit Essigsäureanhydrid in das bei 217° schmelzende Anhydrid verwandelt wurde. Das Anhydrid ließ sich wieder mit Alkali zu einer bei 228—229° schmelzenden Säure verseifen. Beide Schmelzpunkte stimmen genau auf Diphensäure bzw. deren Anhydrid.

Versuche, aus der Diphenyl-diacrylsäure mittels Destillation bei gewöhnlichem oder unter vermindertem Druck, in Form der Säure oder des Calciumsalzes, ferner unter Zusatz von Kalk oder Bleioxyd oder gar mit Zinkstaub Pyren zu erhalten, sind resultatlos verlaufen. Es wurde gewöhnlich eine ölige Substanz erhalten, die in äußerst geringer Menge eine krystallinische Ausscheidung fallen ließ, welche mit Pikrinsäure ein bei etwa 140° schmelzendes Pikrat lieferte. Bei den geringen Mengen mußte eine weitere Untersuchung dieses Körpers unterbleiben.

295. N. Zelinsky und N. Glinka:

Über gleichzeitige Reduktions- und Oxydationskatalyse.

[Aus dem Laboratorium für organische und analytische Chemie an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

Den seltenen Fall einer gleichzeitig verlaufenden Reduktions- und Oxydationskatalyse beobachteten wir bei der Einwirkung von Palladiumschwarz und Wasserstoff auf den Tetrahydro-terephthalsäureester.

Der eigentliche Zweck unserer Arbeit war, einen neuen Modus zur Darstellung bedeutender Mengen der *cis*-Hexahydro-terephthalsäure zu finden, welche uns als Ausgangsmaterial für weitere Forschungen dienen sollte¹⁾. Die bekannte Methode Baeyers²⁾ zur Dar-

¹⁾ B. 34, 3801 [1901].

²⁾ A. 245, 168, 172 [1888].

stellung dieser Säure ist sehr umständlich, besonders aber gibt sie geringe Ausbeuten wegen des leichten Überganges der labilen *cis*- in die *trans*-Form. In Anbetracht dessen gingen wir an den Versuch, den Tetrahydro-terephthalsäureester in Anwesenheit von Palladiumschwarz als Katalysator zu reduzieren. Schon längst ist von dem einen¹⁾ von uns auf den glatten Verlauf von Reduktionsreaktionen in Anwesenheit von Palladiumschwarz als Wasserstoffüberträger hingewiesen worden. Die Umwandlung von Acetylen und Äthylen in Äthan unter der Einwirkung von Platinschwarz und Wasserstoff hat als erster Wilde²⁾ beobachtet. In den letzten Jahren bedienten sich Fokin³⁾ und Willstätter⁴⁾ des Platinschwarz und Wasserstoffes zur Reduktion ungesättigter Verbindungen, während Paal⁵⁾ und seine Mitarbeiter zu gleichem Zwecke mit Erfolg kolloidales Palladium verwendeten.

Gleich die ersten Versuche der katalytischen Reduktion des Tetrahydro-terephthalsäureesters ergaben ein positives Resultat, allein es komplizierte sich durch eine parallel verlaufende Nebenreaktion, und zwar eine Oxydationsreaktion. So erhielten wir denn schließlich zwei ganz bestimmte Verbindungen: den Hexahydro-terephthalsäureester als das erwartete Reduktionsprodukt und den Terephthalsäureester als Oxydationsprodukt, welcher sich unerwarteter Weise unter Umständen gebildet hatte, die doch eine Reduktionskatalyse besonders begünstigen sollten.

Bezüglich der Ausbeuten an beiden, bei der Katalyse entstehenden Verbindungen muß bemerkt werden, daß sie nicht gleich sind. Die Ausbeute an Terephthalsäureester ist etwa 2—3 Mal geringer als die an Hexahydroester. Wie sollte nun der Mechanismus der Oxydationsreaktion in unserem Falle zu erklären sein? Diese Frage schien in theoretischer Hinsicht besonders interessant.

1. In erster Linie schien die Vermutung nicht ausgeschlossen, daß die Oxydation auf Kosten des Sauerstoffes der niederen Oxydationsstufen des Palladiums stattfinden konnte. Mond⁶⁾, Ramsay und Shields haben den Sauerstoffgehalt des bei 100° getrockneten Palladiumschwarz zu 1.65 % gefunden. Diese Sauerstoffmenge wäre im Falle unserer Reaktion reichend zur Bildung nachweisbarer Mengen Terephthalsäureesters, falls die Oxydationsreaktion selbständig und unabhängig von dem Reduktionsprozeß verlaufen würde. Jedoch lehrte ein Versuch, daß unter der Einwirkung des Palladiumschwarz

¹⁾ B. 31, 3203 [1898]. ²⁾ B. 7, 354 [1874].

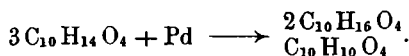
³⁾ *Jk.* 38, 416 [1906]; 39, 608 [1907]. ⁴⁾ B. 41, 1475, 2199 [1908].

⁵⁾ B. 38, 1406 [1905]; 40, 2209 [1907]; 41, 2273 [1908]; 42, 1541, 2239, 3930 [1909].

⁶⁾ Z. a. Ch. 16, 325 [1898].

bei Abwesenheit von Wasserstoff eine Oxydationsreaktion nicht stattfindet. Wir behandelten im Schüttelapparat 3 g Tetrahydro-terephthalsäure-methylester in konzentrierter ätherischer Lösung mit 2 g eines sehr aktiven Palladiumschwarz-Präparates im Laufe von 5 Stunden, konnten aber die Bildung von Terephthalsäureester nicht nachweisen. Der Oxydationsreaktion, welche zur Bildung des Terephthalsäureesters führt, wäre somit keine selbständige Bedeutung zuzuschreiben, und scheinbar ist sie unabhängig von dem Sauerstoffgehalt des Katalysators, zumal da letzterer unter den Versuchsbedingungen, wie weiter unten beschrieben werden wird, der beständigen Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt ist und sauerstofffrei sein dürfte. Die Oxydationsreaktion verläuft folglich gleichzeitig mit der Reduktion und wird durch sie beeinflußt.

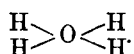
2. Die Umwandlung des Tetrahydro-terephthalsäureesters in den Ester der Terephthalsäure kann man sich einerseits als Dehydrogenisationsprozeß unter der Einwirkung des Palladiums vorstellen. Den Beginn der Reaktion leitet der Palladiumwasserstoff ein, welcher den Tetrahydro- zum Hexahydroester reduziert; den verlorenen Wasserstoff ersetzt er aber nicht auf Kosten des ununterbrochen dem Reaktionsgemisch zugeführten Wasserstoffes, sondern auf Kosten des chemisch gebundenen, gespannten Wasserstoffes des Tetrahydroesters. Ein solches Verhalten des Katalysators erinnert an die anaeroben Fermente, welche zu ihrer Lebenstätigkeit den chemisch gebundenen Sauerstoff dem freien Luftsauerstoff vorziehen. Der Palladiumwasserstoff gibt also nur den Anstoß zur Reaktion, während des weiteren die Rolle des Palladiums als Katalysator in der Umgruppierung der Wasserstoffatome dreier Moleküle des Tetrahydro-terephthalsäureesters besteht. Letzterer verschwindet als intermediäre Hydroverbindung, indem er zwei neue Körper bildet: den Hexahydro-terephthalsäure- und den Terephthalsäureester:



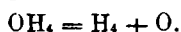
3. Ferner mag zur Aufklärung des Mechanismus der gleichzeitigen Reduktions- und Oxydationskatalyse eine unlängst von Bach¹⁾ ausgesprochene Hypothese herangezogen werden. Zur Erklärung der Wasserspaltung im System Hypophosphit-Palladium glaubt Bach eine wichtige Bedeutung dem Palladiumwasserstoff zuschreiben zu können, indem er voraussetzt, daß das Wasser durch Bildung eines sehr labilen, noch unbekanntes Oxyperhydrides — OH₄ — den Zerfall des Palladiumperhydrids unterstützen könnte. Diesem Oxyperhydrid dürfte

¹⁾ B. 42, 4470 [1909].

nach Bach bei den biochemischen Reduktionsvorgängen eine ähnliche Rolle zuzuschreiben sein, wie sie dem Wasserstoffperoxyd und den Peroxyden überhaupt bei den biochemischen Oxydationen zugeschrieben wird. Uns erscheint es nicht ausgeschlossen, daß im Falle unserer Reaktion unter dem Einfluß des Palladiumwasserstoffes aus dem in geringer Menge anwesenden Wasser als Zwischenprodukt Oxyperhydrid entsteht, dem wir folgende Struktur zuschreiben:



Die Überladung des Sauerstoffs mit Wasserstoffatomen soll nicht mit einer Erhöhung der Valenz des Sauerstoffatoms verbunden, sondern so zu verstehen sein, daß unter dem Einfluß der Spannung des Wasserstoffes im Palladium eine Störung der im Wassermolekül normal wirkenden Affinitäten stattfindet, und daß die Affinitätskräfte, welche früher auf die Wasserbildung hinwirkten, im Molekül des Oxyperhydrids gleichmäßig auf vier Wasserstoffatome verteilt sind. Es resultiert ein viel labileres System als das Wasser, dessen Zerfall jedoch nur nach folgender Gleichung vor sich geht:



Ein solcher Zwischenkörper ist nun im Stande, gleichzeitig eine Reduktions-, wie auch eine Oxydationsreaktion zu bewirken, und könnte zu dem Resultat führen, welches wir an dem Tetrahydro-terephthalsäureester zu beobachten Gelegenheit hatten.

Nach unserer Meinung kann die Bedeutung des Oxyperhydrids (Sauerstoffsperhydrid) bei katalytischen Reduktionsreaktionen eine sehr große sein, insbesondere in den Fällen, wo die Umstände seine Entstehung besonders begünstigen. Ipatiew beobachtete bei seinen bekannten Versuchen der katalytischen Reduktion unter sehr hohem Druck, daß die Anwesenheit von Sauerstoff im reduzierten Katalysator, z. B. Nickel, einen günstigen Einfluß auf den Verlauf der Reduktion zeigte. Er erklärte dies dadurch, daß das aus dem Oxyd und Wasserstoff entstehende Wasser sofort wieder auf das reduzierte Metall einwirkt und der dabei frei werdende Wasserstoff besonders energisch reduzierend wirkt. Uns scheint, daß gerade die Umstände, unter welchen Ipatiew seine Versuche anstellte (erhöhter Druck), besonders die Entstehung des Oxyperhydrids begünstigten. Auch für viele Fälle von Reduktionen nach Sabatiers Methode wurde von verschiedenen Forschern bemerkt, daß besonders wirksam diejenigen Nickelpräparate waren, welche bei niedrigen Temperaturen (200—250°) gewonnen wurden. Ein solches Nickel aber muß noch ziemlich bedeutende Sauerstoffmengen enthalten.

Die Anwesenheit von Oxyd im Katalysator erhöht also dessen Aktivität und zwar höchstwahrscheinlich dadurch, daß es zur Bildung von Wasser und darauf Oxyperhydrid führt, welches letzteres im Moment des Zerfalles die Reduktion der ungesättigten Verbindung einerseits und die Oxydation des Katalysators andererseits bewirkt.

Experimenteller Teil.

Der Δ^1 -Tetrahydro-terephthalsäureester wurde nach Baeyer ¹⁾ hergestellt und in den Methylester übergeführt. Letzterer wurde von nebenher entstehendem *p*-Toluylester durch Abtreiben mittels Wasserdampfes gereinigt und im Vakuum fraktioniert. Für die ersten Versuche standen uns 32 g des Esters mit konstantem Sdp. 147° bei 9 mm Druck zur Verfügung. Der destillierte Ester zeigte den Schmp. 35°; der aus Wasser umkristallisierte 37°, wie auch Baeyer angibt. Die Reinheit des Präparats wurde durch die Analyse kontrolliert.

0.2758 g Sbst.: 0.613 g CO₂, 0.1752 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₄. Ber. C 60.58, H 7.12.

Gef. » 60.62, » 7.11.

Die Herstellung des Palladiumschwarz.

Ein sehr aktives Palladiumschwarz erhielten wir auf folgende Weise. 1 l 2-proz. Palladiumammoniumchlorurlösung wurde mit 24 g Ameisensäure (1.2) gemischt und der Lösung unter Erwärmen 50 ccm 20-prozentiges Ätzkali zugesetzt. Bei fortgesetztem Erwärmen dieser Mischung tritt eine lebhaftere Reaktion ein, wobei das Palladium als schwammige Masse ausfällt, während die überstehende Lösung sich vollständig klärt. Das abfiltrierte Palladium wird mit viel Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Im trocknen Zustand wird die schwammige Masse zu einem feinen leichten Pulver zerrieben, welches sich sehr aktiv zeigt: es erglüht an der Luft in Anwesenheit von Alkoholdämpfen und zerlegt schon bei Zimmertemperatur Ameisensäure. Letztere Eigenschaft ist sehr bemerkenswert: 1 g Palladiumschwarz und 20 g Ameisensäure (1.22) gaben bei Zimmertemperatur im Lauf von 140 Minuten 103 ccm eines Gases. Bei 60—70° verlief diese fermentartige Spaltung viel energischer. In 17 Minuten wurden 106 ccm Gas erhalten, welches hauptsächlich aus Kohlendioxyd und Wasserstoff bestand. In letzterer Hinsicht gleicht das von uns erhaltene Palladium dem molekularen Rhodium (Sainte-Claire-Deville).

¹⁾ A. 245, 159.

Tetrahydro-terephthalsäureester, Palladium
und Wasserstoff.

15 g des Tetrahydroesters wurden in wenig absolutem Äther gelöst. Zu der Lösung wurden ca. 5 g Palladiumschwarz gegeben und bei gewöhnlicher Temperatur ein Strom gut gereinigten, trocknen Wasserstoffs hindurchgeschickt (alkalische Bleilösung, 2 Waschflaschen mit Permanganatlösung, Schwefelsäure und Calciumchlorid). Der sich verflüchtigende Äther wurde durch den Kühler, welcher mit dem Reaktionsgefäß verbunden war, durch neue Portionen ersetzt. Nach fünf Stunden wurde die ätherische Lösung ein wenig eingeeengt, worauf gut ausgebildete lange Nadeln ausfielen, welche, aus Äther krystallisiert, den Schmp. 141–142° zeigten. Bei weiterem Eindampfen der Lösung fiel noch eine geringe Menge derselben Krystalle aus, worauf jedoch keine weitere Neigung zur Krystallbildung trotz mehrtägigen Verweilens im Exsiccator beobachtet werden konnte. Die Flüssigkeit wurde im Vakuum destilliert, wobei 9 g eines öligen Esters erhalten wurden, welcher bei 140–143° (10 mm Druck) überging, d. h. bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur als für den Tetrahydro-terephthalsäureester zu erwarten wäre (s. oben).

Die Permanganat-Probe an dem krystallinischen Körper zeigte, daß eine gesättigte Verbindung vorliegt, welche wir geneigt waren, für den Hexahydro-terephthalsäureester zu halten, allein die Analyse belehrte uns eines anderen:

0.2488 g Sbst.: 0.5660 g CO₂, 0.1173 g H₂O. — 0.2009 g Sbst.: 0.4558 g CO₂, 0.0952 g H₂O. — 0.229 g Sbst.: 0.5196 g CO₂, 0.1062 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₄. Ber. C 61.83, H 5.19,
Gef. » 62.06, 61.80, 61.87, » 5.36, 5.30, 5.19.

Es zeigt sich, daß die Krystalle als Terephthalsäuremethylester anzusprechen sind, deren Schmelzpunkt Baeyer¹⁾ etwas tiefer, zu 140°, angibt. Die ölige Fraktion reduzierte leicht Permanganat, enthielt somit noch teilweise Tetrahydroester. Sie wurde daher von neuem in absolutem Äther gelöst und in Anwesenheit desselben Palladiumschwarz noch 7 Stunden mit Wasserstoff behandelt. Nach Abdunstung des Äthers wurde ein kleiner Teil des öligen Produktes mit Alkali behandelt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Soda neutralisiert. Das Versagen der Permanganatreaktion bewies nun die Abwesenheit von ungesättigten Verbindungen. Im Vakuum fiel noch eine geringe Menge des krystallinischen Terephthalsäuremethylesters aus, nach dessen Entfernung die ölige Substanz fraktioniert wurde. Sie ging vollständig (8 g) bei 132.5° (10 mm Druck) über.

¹⁾ l. c. 140.

0.2283 g Sbst.: 0.5014 g CO₂, 0.1642 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₄. Ber. C 59.97, H 8.05.

Gef. » 59.92, » 8.05.

Die Analyse, wie auch der gesättigte Charakter der Substanz, ließen keinen Zweifel aufkommen, daß der Hexahydroterephthalsäure-methylester vorlag. Seine Konstanten sind folgende:

$$d_4^{20} = 1.1112^{\circ}; n_{90} = 1.4584^{\circ}.$$

Mol.-Refr. Ber. 49.76. Gef. 49.18.

Die Molekularrefraktion ist ein wenig herabgedrückt.

Beim Abkühlen im Kältegemisch (Eissalz) erstarrt der Hexahydroester zu einer festen, krystallinischen Masse, welche bei Zimmertemperatur wieder flüssig wird.

Daß dieser Ester der *cis*-Form entspricht, ergibt sich daraus, daß er beim Verseifen glatt in die beim Erwärmen leicht wasserlösliche *cis*-Hexahydrosäure übergeht, welche, aus Wasser krystallisiert, in Tafeln vom Schmp. 168—169° ausfällt, während Baeyer den Schmelzpunkt etwas niedriger (161—162°) angibt.

Ungeachtet dessen, daß die Methode der katalytischen Reduktion des Tetrahydro-terephthalsäureesters von einer teilweisen Dehydrogenisation desselben begleitet wird, glauben wir dennoch, daß besagter Weg empfehlenswerter zur Darstellung der *cis*-Hexahydrosäure ist. Zugleich hoffen wir, bald die Frage zu klären, ob es möglich sein wird, Bedingungen zu finden, unter denen die Reduktion mit Hilfe des Palladiums unter Ausschluß der nebenherlaufenden Oxydationsreaktion gelingt.

Zum Schluß erachten wir es für notwendig, zu bemerken, daß mit sonst aktivem Platinschwarz, nach Loew¹⁾ bereitet, die Reduktion des Tetrahydro-terephthalsäureesters nicht gelingt. Mit Platinschwarz, welches durch Reduktion von Platinammoniumchlorid (Ameisensäure und Alkali) dargestellt wurde, verlief die Reaktion wie beim Palladiumschwarz unter Bildung von Terephthal- und Hexahydroterephthalsäureester, jedoch bedeutend langsamer. Die Wasserstoffeinwirkung mußte sehr andauernd sein. Somit ist die Anwendung des Palladiums vorzuziehen.

¹⁾ B. 23, 289 [1890].