

**473. A. Skita und W. A. Meyer: Über die Herstellung und Anwendung kolloider Platinmetalle. Katalytische Hydrierung ungesättigter Stoffe. VII.**

[Aus dem Chemisch-techn. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 25. November 1912.)

Wie früher beschrieben <sup>1)</sup>, entsteht eine kolloide Palladiumlösung, wenn man die mit geringen Mengen Palladiumchlorür und Gummi arabicum versetzte, wäßrig-alkoholische Lösung ungesättigter Aldehyde und Ketone mit Wasserstoff behandelt. In dieser sehr beständigen kolloiden Palladiumlösung erfolgt bei weiterer Einwirkung des Wasserstoffes die quantitative Aufhebung der C:C-Doppelbindungen um so rascher, je näher <sup>2)</sup> sich diese Doppelbindungen an der Carbonylgruppe befinden.

Will man jedoch auf gleiche Weise Substanzen reduzieren, welche weder Aldehyde noch Ketone sind, so findet bei diesem Vorgang in der Regel keine Bildung kolloider Metalllösung statt: das Palladium fällt vielmehr bei Einwirkung von Wasserstoff als körniger Niederschlag aus.

Obzwar auch in dieser Form das Palladium imstande ist, Wasserstoff, wenn auch erheblich langsamer, an nichtaromatische, ungesättigte Gruppen anzulagern, wie dies z. B. bei Camphen und Phenylvinylacetat gezeigt wird, versagt dieses Verfahren jedoch bei dem Versuch, aromatische Doppelbindungen, z. B. bei Benzol, Naphthalin, Benzoessäure und Terephthalsäureester, aufzuheben, was teilweise schon früher von uns festgestellt <sup>3)</sup> wurde.

Es hat sich also gezeigt, daß die Aldehyde und Ketone insofern eine spezifische Wirkung ausüben, als bei ihrer Anwesenheit beim Einleiten von Wasserstoff sofort das Metallkolloid entsteht und erhalten bleibt <sup>4)</sup>, während bei Substanzen ohne Aldehyd- und Ketoncharakter in der Regel kein kolloides Metall gebildet wird.

Dieses spezifische Verhalten der Aldehyde und Ketone kann man damit erklären, daß sie imstande sind, mit dem größten Teil des Metallchlorides Doppelverbindungen mit bestimmten Eigenschaften zu bilden.

<sup>1)</sup> A. Skita, B. **42**, 1627 [1909].

<sup>2)</sup> Siehe vorhergehende Abhandlung, B. **45**, 3312 [1912].

<sup>3)</sup> B. **42**, 1636 [1909].

<sup>4)</sup> Vergl. B. **42**, 1627 [1909]; **43**, 3393 [1910]; **45**, 3312 [1912].

Bekanntlich ist schon durch A. v. Baeyer und V. Villiger<sup>1)</sup> festgestellt worden, daß analog dem Pyron auch die Carbonylgruppe fähig ist, Additionsverbindungen mit anorganischen Säuren und Salzen zu geben. Auch mit Salzen der Platinmetalle sind bereits Doppelverbindungen von Aldehyden und Ketonen bekannt geworden, so z. B. die Verbindung von Aceton und Platinchlorid, welche von Zeisse<sup>2)</sup> erhalten wurde. Diese Doppelverbindungen können gegen die Einwirkung von Wasserstoff sehr beständig sein; z. B. findet selbst bei längerem Schütteln einer frisch bereiteten Lösung von Aceton und Palladiumchlorür mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck keine Abscheidung von Palladium statt.

Hrn. H. H. Franck ist im hiesigen Laboratorium die Isolierung einer Doppelverbindung von Isophoron und Palladiumchlorür gelungen, welche in Form von schönen gelben Krystallen erhalten wird, wenn man in äquimolekularen Mengen Isophoron und Palladiumchlorür in wäßrig-alkoholischer Lösung mehrere Tage auf einander einwirken läßt. Die Zusammensetzung dieser Verbindung, welche aus wäßrigem Alkohol krystallisiert wurde, entsprach der Formel  $C_9H_{14}O, PdCl_2$ . In dieser Verbindung war das Chlor durch Silber nicht nachweisbar. Bei diesen Versuchen hatte ein Teil des Palladiumchlorürs keine Doppelverbindung gebildet, sondern war durch das Isophoron zu Palladium reduziert worden. Auch in den meisten anderen Fällen ist die Addition von Palladiumchlorür an Aldehyd oder Keton nicht vollständig, und der nicht gebundene Teil des Palladiumchlorürs wird schon durch die reduzierende Wirkung der Aldehyde und Ketone in kolloides Metall umgewandelt.

Es entstehen in diesem Falle kolloide Metallkeime, welche imstande sind, das Palladium aus der Doppelverbindung auszuscheiden und zwar in kolloider Form.

Dieses Verhalten wird durch nachfolgende Versuche am besten klargestellt. Läßt man auf eine mit Gummi versetzte Palladiumchlorürlösung Wasserstoff bei Zimmertemperatur einwirken, so erfolgt keine Bildung einer kolloiden Lösung, sondern nach einiger Zeit ein Abscheiden des Metalls in unlölicher Form. Der gleiche Vorgang findet unter Verwendung von Platinchlorid statt, nur ist zum Ausscheiden des unlöslichen Platins längere Zeit erforderlich, da Platinchlorid schwerer wie Palladiumchlorür reduzierbar ist.

Man kann aber eine kolloide Platinlösung erhalten, wenn man zu der Lösung von Platinchlorid vor der Einwirkung des Wasserstoffs minimale Mengen einer kolloiden Platin- oder Palla-

<sup>1)</sup> B. 34, 2679, 3612 [1901]; 35, 1201 [1902].

<sup>2)</sup> A. 33, 29.

diumlösung hinzugefügt. In diesem Fall erfolgt die Reduktion zu kolloidem Platin in sehr kurzer Zeit.

Analoge Beispiele der Keimwirkung bei Bildung kolloider Lösungen sind in der Literatur bereits bekannt. So haben L. Vanino und F. Hartl<sup>1)</sup> gezeigt, daß durch Impfen mit kolloider Goldlösung der Vorgang der Solbildung aus einem Goldreduktions-Gemische, aus dem sich nach einiger Zeit von selbst Gold in kolloider Form abscheiden würde, beschleunigt wird.

Dieselbe Beobachtung machte gleichzeitig R. Zsigmondy<sup>2)</sup>, der feststellte, daß bei diesem Vorgange die zugefügten Ultramikronen zu größeren, aber immer noch ultramikroskopischen Goldteilchen heranwachsen. R. Zsigmondy<sup>3)</sup> hatte ferner gezeigt, »daß die Goldteilchen auch Übersättigung in silberhaltigen Reduktionsgemischen auszulösen vermögen, und daß sich das Silber an ihnen abscheidet«.

Zur Erklärung dieser Wirkung nimmt R. Zsigmondy lediglich die Auslösung übersättigter Gebilde durch Keimwirkung an, nicht aber eine katalytische Beschleunigung der Reduktion durch die hinzugefügten Goldkeime.

In unserem Falle aber liegt nur eine teilweise analoge Erscheinung vor, indem die zugefügten Platin- oder Palladiumkeime einerseits die Auslösung weiteren Metalls in gleicher Weise verursacht, andererseits findet hier aber auch unbedingt eine katalytische Wirkung der ultramikroskopischen Metallteilchen statt, infolge der besonders den Platinmetallen zukommenden Eigenschaft, den Wasserstoff zu übertragen. Neben der Auslösung aus der übersättigten Palladiumlösung ist also eine gleichzeitige katalytische Beeinflussung bei dem Prozeß der Reduktion durch die kolloiden Platinmetallkeime nicht in Abrede zu stellen.

Nachdem wir auf diese Weise gezeigt haben, daß sich nach obigem Verfahren nur Aldehyde und Ketone bei der in Rede stehenden Reduktion in kolloider Palladiumlösung hydrieren lassen, war es nötig zur Hydrierung anderer Substanzen die Reduktion in einer schon vorhandenen kolloiden Lösung auszuführen.

Solche Lösungen erhält man z. B. nach dem schönen Verfahren von C. Paal<sup>4)</sup>, besonders wenn man an Stelle der Alkalisalze der Protalbin- oder Lysalbinsäure Gummi arabicum anwendet. Es haben sich aber im Laufe dieser Arbeit noch einige einfachere Methoden ergeben, welche im Nachfolgenden mitgeteilt werden sollen.

<sup>1)</sup> B. 39, 1699 [1906].    <sup>2)</sup> Ph. Ch. 56, 65 [1906].    <sup>3)</sup> Ebenda S. 77.

<sup>4)</sup> B. 37, 124 [1904], 38, 1398 [1905].

Zu einer kolloiden Palladiumlösung gelangt man, wenn man die mit Gummi versetzte Palladiumchlorür-Lösung vor dem Einleiten des Wasserstoffes mit kolloiden Platin- oder Palladiumkeimen impft, oder noch besser wenn man in eine vorher erwärmte Palladiumchlorür-Gummi-Lösung Wasserstoff einleitet. In letzterem Falle findet zuerst — durch Hydrolyse in der Wärme begünstigt — die Bildung von kolloidem<sup>1)</sup> Palladiumhydroxydul statt, und diese kolloide Palladiumhydroxydul-Lösung wird durch Wasserstoff zu kolloidem Palladiummetall umgewandelt.

Immerhin sind die so hergestellten kolloiden Palladiumlösungen besonders im ersten Falle nicht frei von festen Beimengungen, und wir haben daher bei Anwendung der Impfmethode meist vorgezogen, Platinchlorid anzuwenden, welches auf diese Weise praktisch quantitativ in kolloides Platin überzuführen ist.

Eine vollständig kolloide Palladiumlösung zu erhalten, ist uns auf einem andern Wege gelungen.

Während beim Erwärmen von Palladiumchlorürlösung mit Soda Palladiumhydroxydul als unlöslicher Niederschlag ausfällt, bleibt dieses Hydroxydul in kolloider Lösung, wenn dem Palladiumchlorür vorher noch etwas Gummi arabicum zugesetzt wird. Auf ähnliche Weise kann man sich auch eine kolloide Platinhydroxydullösung unter Anwendung eines Platinchlorür-Doppelsalzes darstellen. Dampft man nun nach dem Dialysieren die so erhaltenen Hydroxydul-Lösungen vorsichtig im Vakuum zur Trockene, so erhält man braune Palladiumhydroxydul- oder schwarze Platinhydroxydul-Lamellen<sup>2)</sup>, welche nach Zufügung einer Spur Säure oder Alkali leicht in wäßrige Lösung gebracht werden können. Die so hergestellten Palladium- oder Platinhydroxydul-Lösungen sind, wie im experimentellen Teil ausgeführt wird, unmittelbar zur Reduktion geeignet.

Auf ähnliche Weise wurden auch sogenannte reversible Platinmetall-Kolloide erhalten, indem man die nach den verschiedenen Methoden hergestellten Palladium- oder Platin-Lösungen nach dem Dialysieren ebenfalls vorsichtig zur Trockne eindampft. Auf diese Art werden schöne schwarze Lamellen erhalten, welche als kolloides Platin oder Palladium sehr leicht in Wasser löslich sind.

Diese Substanzen sind Analoga der von C. Paal<sup>3)</sup> hergestellten Platinmetall-Kolloide unter Verwendung von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid, doch besitzen unsere Substanzen

<sup>1)</sup> L. Wöhler u. F. Martin, Z. a. Ch. 57, 404 [1908].

<sup>2)</sup> Vergl. Patentanmeldung K 47794 unter Verwendung von Alkalisalzen organischer Säuren.

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

neben der einfacheren Herstellung noch den Vorzug, auch in saurer Lösung für Reduktionszwecke verwendbar zu sein.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß die kolloiden Platinmetalle für Reduktionen sowohl in neutraler wie auch in saurer und alkalischer Lösung geeignet sind. Wir haben derartige kolloide Platin- und Palladium-Lösungen mit der doppelten Menge Eisessig versetzt und unter Rückflußkühlung gekocht, ohne daß eine Ausflockung des Metalls eintrat.

Eine solche kolloide Platin- und Palladium-Lösung ist auch unbeschränkt lange haltbar, und das Metall flockt auch nicht aus, wenn man sie unter Druck bis zu 10 Atm. im Autoklaven bis zu 100° erwärmt.

Um also auch Nicht-Aldehyde und -Ketone in kolloider Lösung zu reduzieren, hat man nur notwendig, ihrer Lösung eine kleine Menge dieser kolloiden Platinmetalle oder Platinhydroxydule hinzuzufügen und Wasserstoff einzuleiten. In ersterem Falle kann die Reduktion sowohl in neutraler, als auch in saurer oder alkalischer Lösung stattfinden. Wir haben nach diesen Verfahren eine Reihe von Substanzen der Reduktion unterworfen, wie die angeführten Beispiele zeigen.

Es hat sich jedoch eine noch einfachere Methode herausgestellt, um ungesättigte Stoffe in kolloider Platinmetall-Lösung zu hydrieren. Setzt man nämlich der Lösung von Platinchlorid und Gummi arabicum noch die Spur einer kolloiden Palladium- oder Platiumlösung hinzu, so findet beim Einpressen von Wasserstoff sofort die Bildung einer kolloiden Platinlösung statt, welche geeignet ist, den Wasserstoff auf den zu reduzierenden Stoff zu übertragen. Durch Impfen mit den früher erwähnten Platinkeimen gelingt es also leicht, bei Behandlung mit Wasserstoff die gesamte Menge des vorhandenen Platins in den kolloiden Zustand zu überführen und den gleichzeitig anwesenden oder später zuzufügenden ungesättigten Stoff zu hydrieren.

## Experimenteller Teil.

### 1. Reduktion in nicht kolloider Lösung.

Hydrierung von Camphen<sup>1)</sup>. 13.6 g *i*-Camphen (Mol.-Gew. 136.1; Sdp. 155–156°), in 350 ccm Alkohol gelöst, wurden mit der Lösung von 0.17 g Palladiumchlorür (0.1 g Pd) und 0.17 g Gummi arabicum in 80 ccm Wasser zu einem homogenen Gemisch vereinigt und mit Wasserstoff unter einer Atmosphäre Überdruck geschüttelt. Die Lösung färbte sich nach einigen Sekunden schwarz, bald darauf war aber eine feine Suspension von ausgefallenem Palladium sichtbar, die sich gegen Schluß der Reaktion auf dem

<sup>1)</sup> Riban, A. ch. [5] 6, 374.

Boden des Reaktionsgefäßes zusammengeballt abschied. Da Camphen sehr leicht hydrierbar ist, konnte es während der Zeit, als das Palladium noch fein suspendiert war, fast die ganze theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff aufnehmen. Die Absorption verlief wie folgt:

Zeit:  $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{3}{4}$  1 Stde.

Menge: 1.87 2.15 2.18 2.19 l (auf 0° und 760 mm ber.).

Die theoretische Menge des zu absorbierenden Wasserstoffs beträgt 2.24 l bei 0° und 760 mm.

Das erhaltene Dihydro-camphen<sup>1)</sup> wurde mit Wasser ausgefällt, aus Alkohol umkrystallisiert und destilliert, Schmp. 53°, Sdp. 161—162°.

$C_{10}H_{18}$  (138). Ber. C 86.90, H 13.10.

Gef. » 86.75, » 12.94.

### Hydrierung von [ $\beta$ -Phenyl-vinyl]-acetat<sup>2)</sup>.

Da diese Substanz nur bei Anwendung großer Mengen Lösungsmittel mit dem Gummi arabicum in eine homogene Mischung zu bringen ist, war ein Teil derselben nur suspendiert in einem Gemisch von 0.017 g Palladiumchlorür (0.01 g Pd), 0.017 g Gummi arabicum, 50 ccm Wasser und 140 ccm Alkohol enthalten.

12 g Phenylvinylacetat (Mol.-Gew. 162.1) wurden in diesem Gemisch bei 1 Atm. Überdruck der Reduktion unterworfen. Vorübergehend trat eine Schwärzung ein, die von dem ausfallenden Palladium herrührte. Infolge der leichten Hydrierbarkeit des Produktes konnte auch hier, trotzdem das Palladium ausgefallen war, die Hydrierung zu Ende geführt werden. Die Absorption betrug während 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. 1.67 l. Theoretische Menge 1.66 l bei 0° und 760 mm.

Nach dem Abfiltrieren des Palladiums wurde das Reduktionsgemisch ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdunstet und schließlich das Produkt im Vakuum destilliert: Sdp.<sub>13</sub> = 109—112°, Ausbeute 9.9 g = 82.5% der Theorie. Brom wird von dem hydrierten Produkt nicht mehr aufgenommen.

[ $\beta$ -Phenyl-äthyl]-acetat:  $C_{10}H_{12}O_2$  (164.1). Ber. C 73.12, H 7.37.

Gef. » 72.92, » 7.33.

## II. Reduktion in kolloider Lösung.

### 1. Herstellung von kolloidem Palladium-hydroxydul.

Eine Lösung von 1 g Palladiumchlorür und 1 g Gummi arabicum wird mit einer kalten Lösung von 1 g Soda versetzt und zum Sieden erhitzt. Man achte dabei darauf, daß das sich bildende Palladiumhydroxydul nicht an den warmen Wänden des Gefäßes eintrocknen kann, da das auf diese Weise eingetrocknete Produkt nicht mehr

<sup>1)</sup> Vergl. B. 44, 2864 [1911], sowie A. Skita: Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen, Verlag F. Enke, Stuttgart 1912, S. 23.

<sup>2)</sup> Semmler, B. 42, 589 [1909].

wasserlöslich ist. Es empfiehlt sich daher, während des Erwärms die Flüssigkeit beständig mit einem Glasstabe umzurühren. Die anfangs hellbraune Lösung wird durch längeres Kochen schwarzbraun. Es genügt aber, die Lösung lediglich bis zum beginnenden Sieden zu erwärmen, um eine vollständige Umsetzung zu erlangen. Darauf wird die Lösung solange der Dialyse unterworfen, bis das Außenwasser durch Silbernitrat und durch Barytwasser keine Trübung mehr zeigt.

Die dialysierte Lösung ist gegen Neutralsalze beständig. Alkali oder Säuren lösen das Palladiumhydroxydul zu krystalloiden Lösungen.

Engt man die dialysierte Palladiumhydroxydul-Lösung im Vakuum ein und trocknet sie darauf im Exsiccator über Schwefelsäure, so bildet sich zuerst eine gallertartige Masse, die sehr leicht in Wasser löslich ist und die allmählich zu festen, glänzenden, braunen Lamellen eintrocknet. Dieses feste Produkt ist in kaltem Wasser nicht löslich, kann aber durch Kochen mit Wasser, besonders bei Gegenwart von Spuren Säure oder Alkali in wäßrige Lösung gebracht werden.

Beispiel: Hydrierung von Pinen. Zu 100 ccm einer kolloiden Palladiumhydroxydul-Lösung, enthaltend 0.04 g Palladium und 0.067 g Gummi arabicum wurden 6.8 g amerikanisches Terpentinöl (Fraktion Sdp. 155–160°) und 200 ccm Alkohol hinzugefügt und das Gemisch bei 1 Atm. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt. Die Absorption betrug 1.03 l Wasserstoff (0° und 760 mm) während die Theorie für  $\frac{1}{20}$  Mol. Pinen 1.12 l Wasserstoff erfordert.

Das isolierte Öl zeigte den Siedepunkt des Pinans<sup>1)</sup> 164–166° und nahm kein Brom auf.

## 2. Herstellung von kolloidem Platinhydroxydul.

Die Herstellung erfolgt aus Kaliumplatinchlorür entweder durch die theoretische Menge ätzender oder durch einen Überschuß kohlen-saurer Alkalien.

a) Eine Lösung von 1 g Kaliumplatinchlorür und 1 g Gummi arabicum wird mit 48.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge versetzt und unter Rühren gekocht, bis die Lösung dunkelbraun gefärbt ist.

b) Die kalt hergestellte Lösung von 1 g Kaliumplatinchlorür, 1 g Gummi arabicum und 1 g Soda in ca. 100 ccm Wasser wird unter beständigem Umrühren ungefähr 5 Minuten lang gekocht.

Die kolloide Platinhydroxydul-Lösung stellt eine dunkelbraune Lösung dar, die sehr beständig gegen Elektrolyte ist und durch Wasserstoff zu einer kolloiden Platinslösung reduziert wird. Durch vorsichtiges Einengen im Vakuum und Trocknen im Exsiccator gibt die dialysierte Lösung von Hydroxydul ein schwarzes Produkt, das un-

<sup>1)</sup> Sabatier und J. B. Senderens, C. r. **133**, 312; C. **1901**, II 681.

löslich in Wasser ist, durch Spuren von Alkali aber leicht peptisiert werden kann.

Beispiel: Hydrierung von Phoron<sup>1)</sup>. 100 ccm einer dialysierten, kolloiden Platinhydroxydul-Lösung, enthaltend 0.06 g Platin und 0.12 g Gummi arabicum, wurde mit einer Auflösung von 6.9 g Phoron (Mol.-Gew. 138.1) in 150 ccm Alkohol versetzt. Beim Schütteln mit Wasserstoff wurden in  $\frac{1}{2}$  Stunde 1.24 l Wasserstoff bei 18.5° und 1541 mm Gesamtdruck (2.29 l bei 0° und 760 mm) aufgenommen. Theoretische Menge für 2 Doppelbindungen = 2.24 l.

### 3. Herstellung der kolloiden Palladiumlösung durch Einleiten von Wasserstoff in eine heiße Lösung von Palladiumchlorür und Gummi arabicum.

Beispiel: Hydrierung von Piperin. In eine heiße Lösung von 0.6 g Palladiumchlorür und 0.6 g Gummi arabicum in 50 ccm Wasser wurde Wasserstoff eingeleitet. Die nach kurzer Zeit entstandene kolloide Palladiumlösung wurde nach dem Filtrieren mit einer durch Salzsäure schwach angesäuerten Lösung von 11.5 g Piperin (Mol.-Gew. 285.2) in 250 ccm Alkohol versetzt und mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck geschüttelt. Die Absorption war nach 10 Minuten beendet und betrug 1.76 l (auf 0° und 760 mm berechnet). Theoretische Menge für zwei Doppelbindungen 1.81 l.

Die Lösung wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert, der Äther verdunstet und das Produkt im Vakuum destilliert: Sdp.<sub>14</sub> = 268—269°, farbloses, dickflüssiges Öl von unangenehm basischem Geruch. Somit identisch mit dem bereits auf ähnliche Weise erhaltenen Tetrahydro-piperin<sup>2)</sup>.

Sollte es erwünscht sein, die Reduktion in neutraler Lösung auszuführen, so kann vorher die aus dem Palladiumchlorür frei gewordene Salzsäure durch Dialyse aus der kolloiden Lösung entfernt werden<sup>3)</sup>. Zu diesem Zwecke ist es in diesem Falle oder auch, wenn die Lösung noch salzsauer ist und nicht bald nach ihrer Herstellung der Dialyse unterworfen wird, ratsam, vorher die Lösung zu neutralisieren; denn, wie es sich gezeigt hat, löst sich metallisches Palladium in kolloidem Zustande auch in sehr verdünnter, schon lediglich in der aus dem Palladiumchlorür frei gewordenen Salzsäure mit der Zeit wieder auf.

Bezüglich der Darstellung der kolloiden Palladiumlösung sei bemerkt, daß diese am besten verläuft, wenn man die wäßrige Lösung von Palladiumchlorür und Gummi arabicum zum Sieden erhitzt und dann in die noch heiße Lösung unter allmählicher Abkühlung durch die umgebende Atmosphäre Wasserstoff einleitet. Denn, abgesehen

<sup>1)</sup> Vergl. A. Skita und H. Ritter, B. 43, 3396 [1910].

<sup>2)</sup> A. Skita und H. H. Franck, B. 44, 2866 [1911]; W. Borsche, B. 44, 2942 [1911].

<sup>3)</sup> Vergl. A. Wohl und B. Mylo, B. 45, 327, 340 [1912].



davon, daß man, infolge der etwa zu erwartenden Peptisation des Kolloids, die Lösung während des Einleitens von Wasserstoff nicht kochen darf, darf auch die Lösung nicht etwa durch ein Wasserbad von außen warm gehalten werden. Es hat sich nämlich gezeigt, daß dann, wenn z. B. die Reduktion des Palladiumchlorürs im Thermostaten vorgenommen wird, das Palladium nur in einer äußerst feinen mechanischen Verteilung erhalten wird.

#### 4. Darstellung von reversiblen Palladium- und Platin-kolloiden.

##### a) Reversibles Palladiumkolloid.

Hierzu kann die durch Einleiten von Wasserstoff in eine heiße Palladiumchlorür-Gummi-arabicum-Lösung erhaltene kolloide Palladiumlösung dienen. Die Lösung wird zu diesem Zwecke, am besten nach vorherigem Neutralisieren mit Soda, dialysiert. Am geeignetsten ist aber zur Herstellung des reversiblen Palladiums die Anwendung der durch Schütteln mit Wasserstoff reduzierten Palladiumhydroxydul-Lösung.

Die kolloide Lösung wird zuerst im Vakuum eingeeengt. Dies geschieht am besten auf dem Dampfbade und zwar so, daß der Kolben jeweils nur bis zur Höhe des Flüssigkeitsspiegels in das Bad eintaucht. Andernfalls können die verspritzten Tropfen leicht zu unlöslichem Palladium eintrocknen. Die eingeengte Lösung wird dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Es bilden sich tiefschwarze, glänzende Lamellen, die leicht in Wasser löslich sind.

Beispiel: Reduktion von *o*-Nitro-acetophenon<sup>1)</sup>. Eine homogene Mischung von 10 g *o*-Nitro-acetophenon vom Sdp<sub>17</sub> 159–160°, 0,27 g reversibles Palladium (enthaltend 0,1 g Palladium), 120 cem Weingeist und 50 cem Wasser wurden bei 1 Atm. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 50 Minuten erfolgte keine weitere Absorption, welche 4,15 l (0°, 760 mm) betragen hatte. Die theoretische Menge für 3 Mol. Wasserstoff ist gleich 4,07 l. Es war in einer so gut wie quantitativen Ausbeute das *o*-Amino-acetophenon<sup>2)</sup> vom Sdp. 250–252° entstanden.

##### b) Reversibles Platinkolloid.

Eine dialysierte kolloide Platinlösung, hergestellt durch Reduktion mit Wasserstoff aus kolloidem Platinhydroxydul oder durch Keimwirkung aus Platinchlorwasserstoffsäure, wird im Vakuum unter Berücksichtigung der bereits erwähnten Vorsichtsmaßregeln eingeeengt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die dabei entstehenden schwarzen, glänzenden Lamellen sind nicht in Wasser lös-

<sup>1)</sup> C. Engler, B. 18, 2238 [1885].

<sup>2)</sup> Gevekoht, A. 221, 326.

lich. Die braunschwarze Lösung gibt erst bei Zugabe größerer Mengen von Elektrolyten einen Farbumschlag in graublau und dann eine Ausfällung.

Beispiel: Reduktion von Nitro-benzol. Eine homogene Mischung von 12.3 g Nitrobenzol, 0.3 g reversiblen Platin (enthaltend 0.1 g Platin). 200 ccm Alkohol und 200 ccm Wasser wurde bei 1 Atm. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt. Nach  $1\frac{3}{4}$  Stunden war die Absorption beendet. Sie betrug 6.78 l ( $0^\circ$  und 760 mm). Theoretische Menge für  $3H_2 = 6.72$  l.

5. Hydrierung nach der Impfmethode. Eine Lösung von Platinchlorid und gleichen Mengen Gummi arabicum versetzt man mit der Spur einer Lösung von kolloidem Platin oder Palladium in Gegenwart der zu reduzierenden Substanz. Leitet man Wasserstoff ein, so wird die vorhandene Metallverbindung in kurzer Zeit in kolloides Metall übergeführt, und die kolloide Lösung überträgt sehr rasch den Wasserstoff auf die ungesättigte Substanz. Bloß in den Fällen, in welchen anzunehmen ist, daß Palladiumchlorid mit der ungesättigten Substanz eine unlösliche Doppelverbindung eingehen könnte, wie dies beispielsweise bei vielen Alkaloiden der Fall ist, tut man besser, die Lösung von Platinchlorid nach dem Impfen zuerst zu reduzieren und dann erst den ungesättigten Stoff der Lösung hinzuzufügen.

Beispiel: Hydrierung von Zimtsäure. Eine wäßrig-alkoholische Lösung von 7.4 g Zimtsäure, 0.2 g Platinchlorwasserstoffsäure und 0.2 g Gummi arabicum wurde mit einer kolloiden Platinlösung (enthaltend 0.0005 g Platin) versetzt und mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck geschüttelt. Nach  $\frac{1}{4}$  Stunde war die theoretische Menge Wasserstoff zur Absättigung der Doppelbindung aufgenommen.

Reduktion von Chinin. Eine Lösung von 0.06 g Platinchlorwasserstoffsäure und 0.06 g Gummi arabicum wurde mit einer geringen Menge kolloider Palladiumlösung versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Die kolloide Palladiumlösung wurde durch Einleiten von Wasserstoff in eine heiße Lösung von 0.001 g Palladiumchlorür und 0.001 g Gummi arabicum in 5 ccm Wasser dargestellt. Die durch Keimwirkung erzielte kolloide Platinlösung wurde mit einer noch basisch reagierenden Lösung von 10.5 g salzsaurem Chinin in 150 ccm Wasser versetzt und die Mischung mit Wasserstoff bei 1 Atm. Überdruck geschüttelt. Die Absorption betrug in 20 Minuten 0.63 l. Theoretische Menge = 0.60 l bei  $0^\circ$  und 760 mm.

Das durch Fällen mit Ammoniak, Trocknen und Umkrystallisieren aus Benzol erhaltene Produkt war mit dem bereits durch Reduktion auf katalytischem Wege erhaltenen Dihydro-chinin<sup>1)</sup> identisch (Schmp. 169°).

<sup>1)</sup> Das mit dem natürlichen Hydrochinin identische Dihydrochinin haben zuerst die Chininfabriken Zimmer & Co. (D. R.-P. 234 137 [1910]) nach dem von mir angegebenen Reduktionsverfahren (B. 42, 1627 [1909]) unter Ver-

Hydrierung von Diacetyl-morphin<sup>1)</sup> (Heroin). 0.1 g Platinchlorwasserstoffsäure und 0.1 g Gummi arabicum wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit einer sehr kleinen Menge kolloider Platinlösung, nämlich mit 0.0005 g Platin geimpft und mit Wasserstoff geschüttelt. Zu der auf diese Weise erhaltenen kolloiden Platinlösung wurden 5 g salzsaures Salz des Diacetylmorphins (Heroin) in 70 ccm Wasser gelöst, hinzugefügt.

Beim Schütteln mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck nahm diese Lösung 0.280 l Wasserstoff auf (0° und 760 mm), während sich für 2 Atome Wasserstoff 0.276 l berechnen.

Nach dem Versetzen der reduzierten Lösung mit Ammoniak wurde das hydrierte Heroin ausgeäthert und, aus Äther umkrystallisiert, in schönen Nadeln vom Schmp. 158° erhalten.

Das salzsaure Salz der Base wurde durch Versetzen seiner methyloalkoholischen Lösung mit konzentrierter Salzsäure dargestellt. In der Kälte schieden sich feine Nadeln aus, die aus Äther schön krystallisieren. Schmelzpunkt oberhalb 300°.

$C_{21}H_{23}O_5N, HCl$  (407.7). Ber. C 61.86, H 6.43, N 3.46, Cl 8.70.

Gef. » 61.83, » 6.68, » 3.60, » 8.81.

Bei dieser Arbeit haben wir uns der wertvollen Mithilfe des Hrn. F. F. Nord zu erfreuen gehabt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen.

#### 474. A. Skita und W. A. Meyer: Ueber die Hydrierung von Aldehyden und Ketonen, sowie von aromatischen und heterocyclischen Stoffen in kolloiden Lösungen.

##### Katalytische Hydrierungen. VIII.

[Aus dem Chemisch-techn. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 25. November 1912.)

In den beiden vorhergehenden Abhandlungen<sup>2)</sup> ist ausgeführt worden, daß aromatische und heterocyclische Substanzen sowie die meisten Aldehyde und Ketone im Gegensatz zu den übrigen Stoffen mit aliphatischen und alicyclischen Doppelbindungen nach den dort angegebenen katalytischen Hydrierungsmethoden nicht reduzierbar sind.

wendung von Palladiumchlorür und Gummi arabicum dargestellt; vergl. auch A. Skita und C. Paal, D. R.-P. 230724, A. Skita und H. H. Franck, B. 44, 2866 [1911], sowie Zimmer & Co., D. R.-P. 252136 (veröffentlicht 11. 12. 1911).  
A. Skita.

<sup>1)</sup> Wright und Hesse, A. 222, 205.

<sup>2)</sup> Siehe vorstehende Abhandlung, sowie B. 45, 3312 [1912].