

Eisenchlorid färbt die alkoholisch-wäßrige Lösung nicht.

Verseifung: 2 gehäufte Federmesserspitzen wurden im engen Reagenrohr mit 10–12 Tropfen normaler Natronlauge mittels Glasstabs bei Zimmertemperatur innig verrieben. Nach 3–4 Minuten sind die zunächst ölig gewordenen Krystalle in Lösung gegangen — nicht ganz, denn die Flüssigkeit ist schwach trüb. Dies und der Geruch nach Nitrobenzol zeigt, daß auch unter diesen Umständen ein großer Teil vollständig (bis zu Phenylhydroxylamin) verseift wird. Die alkalische Lösung wird zur Entfernung von Nitrobenzol zweimal mit ganz wenig Äther ausgeschüttelt, angesäuert (starke, milchige Trübung) und wiederholt ausgeäthert. Aus dem Extrakt läßt sich ohne Schwierigkeit *N*-Acetyl-phenylhydroxamin isolieren.

Zürich, Analyt.-chem. Labor. des Eidgen. Polytechnikums.

69. C. Paal und Anton Schwarz: Katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. XVI.: Die Halbreduktion der Phenyl-propionsäure mit kolloidalem Platin.

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

(Eingegangen am 10. Januar 1918.)

Während das nach dem Verfahren von Paal und Amberger gewonnene, protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid enthaltende kolloidale Palladium¹⁾ im Laufe der Zeit vielfache Anwendung zu katalytischen Reduktionen gefunden hat, sind bis jetzt nur wenige Versuche nach dieser Richtung mit dem auf analogem Wege darstellbaren kolloidalen Platin²⁾ ausgeführt worden. Sie beschränken sich auf die von dem einen von uns in Gemeinschaft mit J. Gerum bewerkstelligte Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin³⁾, von Zimtsäure zu Hydrozimtsäure⁴⁾ und, in Gemeinschaft mit A. Schwarz, auf die stufenweise Reduktion des Acetylens zu Äthylen⁵⁾ und Äthan⁶⁾. Auch zur Hydroperoxyd-Katalyse⁷⁾ und zur katalytischen Oxydation des Kohlenoxyds⁸⁾ fand das Paal-Ambergersche kolloidale Platin Anwendung.

Soweit das bisher vorliegende geringe Beobachtungsmaterial einen Vergleich zuläßt, erwies sich das kolloidale Palladium in seiner Wirksamkeit als Wasserstoff-Überträger dem kolloidalen Platin, auf

¹⁾ B. 37, 132 [1904]; 38, 1398 [1905]. ²⁾ B. 37, 124 [1904].

³⁾ B. 40, 2214 [1907]. ⁴⁾ B. 41, 2281 [1908]. ⁵⁾ B. 48, 1202 [1915].

⁶⁾ B. 48, 994 [1915]. ⁷⁾ B. 40, 2201 [1907]. ⁸⁾ B. 49, 548 [1916].

äquivalente Mengen der beiden Metalle bezogen, überlegen. Besonders deutlich trat der Unterschied in der Wirksamkeit der beiden Kolloide bei der Halbreduktion des Acetylen hervor. So gelingt es bei Anwendung von Palladiumhydrosol¹⁾ das Acetylen, ohne daß hierbei Äthan als Nebenprodukt entsteht, unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen in Äthylen überzuführen. Mittels Platinhydrosols (l. c.) wurde dagegen nur ungefähr die Hälfte des Acetylen an Äthylen erhalten, während die andere Hälfte teils unverändert geblieben, teils bis zum Äthan reduziert worden war. Eine glatt verlaufende Halbreduktion des Acetylen ist auch mit Palladiumsol, wie vorstehend erwähnt, nur unter ganz bestimmten Bedingungen zu erzielen. Im Gegensatz hierzu geht die stufenweise Reduktion eines Acetylen-Derivates, der Phenyl-propionsäure, wie Paal und W. Hartmann fanden²⁾, unter Verwendung von kolloidalem Palladium ganz ohne Schwierigkeit vonstatten, und ohne daß hierbei die gesättigte Hydro-zimtsäure entsteht, vorausgesetzt, daß die für die Halbreduktion erforderliche Menge Wasserstoff nicht überschritten wird.

Zum Vergleiche mit der Wirksamkeit des Palladiumhydrosols haben wir im unmittelbaren Anschlusse an die Versuche über die stufenweise Reduktion des Acetylen mittels Platinhydrosols (l. c.), die, wie schon erwähnt, keinen glatten Verlauf nimmt, diesen Katalysator auch zur Halbreduktion der Phenyl-propionsäure, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot COOH$, benutzt und sind hierbei ebenfalls zu den maleinoiden Formen der Zimtsäure gelangt³⁾. Das Auftreten von Hydrozimsäure, das wir im Hinblick auf die bei der Halbreduktion des Acetylen mittels Platinhydrosols gemachten Erfahrungen erwarteten, konnten wir nicht beobachten. Trotzdem blieb die Ausbeute an maleinoider Zimtsäure gegenüber derjenigen, die bei den Versuchen von Paal und Hartmann mittels Palladiumhydrosols erhalten wurde und ungefähr 80 % der Theorie betrug (l. c.), erheblich unter diesem Werte, was auf die reichlichere Bildung noch nicht näher untersuchter, teils amorpher, teils krystallisierender Nebenprodukte zurückzuführen ist, die sich aber auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse leicht von dem gesuchten primären Reduktionsprodukt, der bei 40—42° schmelzenden maleinoiden Zimtsäure, trennen ließen.

Auch hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeiten zeigte sich ein erheblicher Unterschied zwischen den beiden Platinmetall-Hydrosolen.

¹⁾ B. 48, 275 [1915]. ²⁾ B. 42, 3930 [1909].

³⁾ Die Versuche sind vor 7 Jahren im Erlanger Pharm.-chem. Institut ausgeführt worden.

So dauerte die Halbreduktion von 1 g Phenyl-propioisäure in Form ihres Natriumsalzes unter Verwendung von 0.05 g Palladium als Hydrosol weniger als eine Viertelstunde, während der Prozeß mit denselben Mengen an Natriumsalz und Platinhydrosol 3 Stdn. (s. Versuch I) und mit der doppelten Menge an Natriumsalz (s. Versuch II) 6 Stdn. in Anspruch nahm. Auf die äquivalente Menge Platin (= 0.0915 g) umgerechnet, würde die Reduktionsdauer 1.6 bzw. 3.2 Stdn., also mehr als das 6- bzw. 12-fache der bei Verwendung von kolloidalem Palladium erforderlichen Zeit betragen.

Die Ausführung der nachfolgend zu beschreibenden Versuche geschah nach der in der Mitteilung von Paal und Hartmann beschriebenen Weise (l. c.) in einer mit Gasbürette verbundenen Schüttelente¹⁾.

I. Für den Versuch kamen 1 g phenyl-propioisäures Natrium und 0.1 g eines nach Paal-Amberger dargestellten Präparats von kolloidalem Platin zur Anwendung, das in trockenem Zustande 50 % Platin (= 0.05 g Pt) enthielt.

Salz und Kolloid wurden jedes für sich in wenig Wasser gelöst und in die mit Wasserstoff gefüllte Ente eingesaugt. Das Volumen des Lösungsgemisches betrug 13 ccm. Die Reduktion setzte sofort ein. Der Apparat blieb während der ersten 20 Minuten in Ruhelage.

| | | | | |
|-------------------|-----|----|----|-----|
| Zeit in Minuten: | 5 | 10 | 15 | 20. |
| Absorb. H in ccm: | 6.4 | 11 | 14 | 18. |

Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt. Die nach der Gleichung $C_6H_5 \cdot C : C \cdot COONa + 2H = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COONa$ zur Halbreduktion erforderliche Menge Wasserstoff = 156.2 ccm (18°, 722 mm) war nach 195 Minuten verbraucht, worauf sofort das in der Ente vorhandene Gas durch Ausblasen der weiteren Einwirkung entzogen wurde. Zur Isolierung der maleinoiden Zimtsäure wurde die angesäuerte Reduktionsflüssigkeit mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und den ätherischen Auszügen die Säure durch Schütteln mit Sodalösung entzogen. Die angesäuerte Sodalösung extrahierten wir mit Pentan (Sdp. 29–31.5°), das die niedrig schmelzende Modifikation der Allozimtsäure leicht aufnimmt. Das Pentan wurde durch Überleiten eines trocknen Luftstromes verdunstet und die eingeengte Lösung der Krystallisation überlassen.

Das Reduktionsprodukt schied sich in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 57° ab. Es war somit eine Umwandlung der primär entstandenen, niedrigst schmelzenden Modifikation in die zweite Form (Isozimtsäure von C. Liebermann) eingetreten. Die Entstehung dieser zweiten Form dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Verjagen der zur Extraktion verwendeten, etwas zu reichlichen Menge Pentan und die darauffolgende Krystallisation in einem warmen Raume stattfanden. Dieselbe Beobachtung war auch schon

¹⁾ B. 41, 813 [1908].

von Paal und Hartmann gemacht worden, als die Pentanlösung des Reduktionsproduktes bei hoher Sommertemperatur verdunstet und zur Krystallisation gebracht worden war (l. c.).

II. Der Versuch wurde wie der vorhergehende, jedoch mit 2 g phenylpropionsaurem Natrium auf 0.1 g des 50-prozentigen kolloidalen Platinpräparats (= 0.05 g Pt) ausgeführt. Das Volumen der Lösung betrug 15 ccm. Die zur Halbreduktion erforderliche Menge Wasserstoff = 299.3 ccm (18°, 733 mm) wurde in 370 Minuten verbraucht. Während der ersten 20 Minuten befand sich der Apparat in Ruhe, dann wurde geschüttelt.

Um eine Infektion durch Krystallkeime der bereits vorhandenen zweiten Form der Allozimtsäure zu verhüten, wurde die Isolierung des Reduktionsproduktes, die in der vorstehend angegebenen Art geschah, im Freien bei einer Temperatur von 5–6° vorgenommen.

So gelang es, die niedrigst schmelzende Allozimtsäure (Isozimtsäure von E. Erlenmeyer sen.) zu erhalten, die sich als krystallinisch erstarrendes Öl abschied. Durch nochmalige Krystallisation aus Pentan wurden derbe, tafelförmig ausgebildete Krystalle vom Schmp. 40–41° gewonnen.

0.1842 g Subst.: 0.4917 g CO₂, 0.0917 g H₂O.

C₉H₈O₂. Ber. C 72.97, H 5.40.

Gef. » 72.80, » 5.53.

Während 8 Tagen blieb die Säure, die sich in einem gut verschlossenen Präparatengläschen befand, unverändert; dann wurde der Schmelzpunkt höher und unscharf. Nach 25 Tagen schmolz das Präparat bei 56–58°. Die Schmelze war jedoch durch höher schmelzende Teilchen getrübt, die sich erst bei 64° verflüssigten. Die Säure war somit nach Verlauf dieser Zeit der Hauptsache nach in die zweite Allosäure (Schmp. 57–58°) übergegangen, doch hatte bereits eine geringfügige Umwandlung in die dritte, höchstschmelzende Modifikation (Allosäure von C. Liebermann, Schmp. 68°) begonnen.

III. Bei einem 3. Versuche mit 1 g phenylpropionsaurem Natrium und 0.1 g kolloidalem Platin (50-proz. = 0.05 g Pt) erforderte die Halbreduktion (151.4 ccm H, 20°, 733 mm) 170 Minuten Zeit. Während des Versuches war zeitweilig geringer Überdruck in der Ente durch Hinüberpressen von Wasserstoff aus der Gasbürette vorhanden, daher die im Vergleich zu Versuch I etwas kürzere Reaktionsdauer.

Es wurde wieder die niedrigstschmelzende Säure (40–41°) erhalten, die, im verschlossenen Röhrchen aufbewahrt, diesmal schon nach 3 Tagen den Beginn der Umwandlung in die zweite Form durch den unscharf werdenden, höheren Schmelzpunkt: Beginn des Schmelzens zu einer trüben Flüssigkeit bei 45°, völliges Klarwerden des Schmelzflusses bei 58° — anzeigte.