

0.1554 g Sbst.: 0.2052 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>OCIS. Ber. S 12.80. Gef. S 12.84.

Mit Phenylhydrazin gibt die Verbindung ein Hydrazon, das in glänzenden Blättchen vom Schmp. 202° krystallisiert.

1-Chlor-naphthyl-2-rhodanid (Formel XXIV).

Man löst das Chlornaphthyl-schwefelchlorid heiß in 15 Tln. Eisessig, setzt 0.5 Tle. feingepulvertes Cyankalium zu und schüttelt. Die Lösung wird rasch entfärbt; man läßt erkalten, fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle um.

Kleine Krystallwarzen vom Schmp. 118—119°, leicht löslich in Benzol und Eisessig, weniger in Alkohol und in Benzin.

0.1675 g Sbst.: 0.1112 g AgCl, 0.1792 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>NCIS. Ber. Cl 16.15, S 14.60.

Gef. > 16.42, • 14.70.

**80. Richard Willstätter und Daniel Jaquet: Über Hydrierung mit sauerstoff-haltigem Platin.**  
(III. Mitteilung über Hydrierung aromatischer Verbindungen mit Hilfe von Platin<sup>1</sup>.)

[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 11. Februar 1918.)

Aktivierung des Platins durch Sauerstoff.

Die katalytische Hydrierung mit Hilfe der Platinmetalle nach der Methode von Fokin und von Willstätter und nach der erfolgreich mit ihr konkurrierenden von Paal und von Skita hat sich für ein großes Anwendungsgebiet brauchbar gezeigt. Sie ist der älteren Methode der Hydrierung mit Nickel nach Sabatier und Senderens überlegen in der Meßbarkeit des Verlaufs und in der Anwendbarkeit für Stoffe, die nicht flüchtig sind oder die sich unter den Bedingungen der Arbeit mit Nickel zersetzen oder verändern<sup>2</sup>).

<sup>1</sup>) Frühere Mitteilungen: R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1471 [1912]; R. Willstätter und V. L. King, B. 46, 527 [1913]. Die hier mitgeteilten Versuche sind größtenteils vor einigen Jahren im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem ausgeführt worden; sie sind in der Promotionsarbeit von D. Jaquet (Zürich 1914) ausführlicher beschrieben.

<sup>2</sup>) Z. B. Cyclo-octatetraen; Sabatier nimmt irrtümlich an (Die Katalyse in der organischen Chemie, übersetzt von H. Finkelstein, Leipzig 1914, S. 105), die Hydrierung des Kohlenwasserstoffs sei von Willstätter und Waser (B. 44, 3428 [1911]) durch Überleiten der Dämpfe über Platin-schwarz bewirkt worden.

Gewissen Fällen, in denen die Platinmethode versagte, sind wir begegnet, als die Brauchbarkeit von Platinschwarz zur Hydrierung aromatischer Säuren und ihrer Derivate erprobt werden sollte, nämlich bei den Anhydriden der Phthalsäure und der Naphthalsäure, übrigens auch der Maleinsäure. Man beobachtet zwar bei diesen Säureanhydriden in Eisessiglösung oder in wasserhaltiger (60-proz.) Essigsäure Beginn der Hydrierung, aber sie kommt bald völlig zum Stillstand, nach Aufnahme einer sehr geringen Menge Wasserstoff, die ungefähr der Menge des Platins proportional ist, und die öfters 200—300 ccm für 1 g Metall betrug. Man kann sogar die Hydrierung anderer aromatischer Substanzen, z. B. von Benzol, durch eine Beimischung von Phthalsäure-anhydrid lähmen. An dem Verhalten des Phthalsäure-anhydrids trägt nicht mangelhafte Reinheit der Präparate Schuld, wie früher bei manchen in der Literatur verzeichneten erfolglosen Bemühungen, Benzol und Benzolderivate nach der Platinmethode zu hydrieren.

Daß die Reduktion der genannten Säureanhydride überhaupt beginnt, ist darauf zurückzuführen, daß das Platin zu Anfang einen Gehalt an Sauerstoff besitzt, der allmählich aufgezehrt wird. Es ist uns auf Grund dieser Beobachtung möglich gewesen, die Hydrierung des Phthalsäure-anhydrides und ähnlich konstituierter Körper durch Beladen des Platins mit Sauerstoff zu induzieren und die Reduktion, da das Platin seinen Sauerstoff allmählich durch Wasserbildung verliert, durch Wiederholung der Behandlung des Platins mit Sauerstoff zu vollenden.

Das sauerstoff-freie Platin und das sauerstoff-führende verhalten sich wie zwei verschiedene Kontaksubstanzen. In vielen untersuchten Fällen wirkt Platin ohne Mitwirkung von Sauerstoff und bei Ausschluß desselben. So hat K. Heß<sup>1)</sup> die von Willstätter und Hatt<sup>2)</sup> erzielte Hydrierung des Pyrrols dadurch noch verbessert, daß er den Zutritt von Sauerstoffspuren zum Platin ausschloß. Und bei der Hydrierung des Benzols (4 g in 10 g Eisessig mit 0.2 g Platin) fanden wir in vergleichenden Versuchen, daß es so gut wie ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit (Beendigung in 9 Stunden bei gleichen Präparaten von Platinschwarz) war, ob das Platin sauerstoff-frei oder sauerstoff-haltig zur Hydrierung diente. Hingegen sind R. Willstätter und M. Bommer in einer später zu veröffentlichen Arbeit Fällen in der Pyrrolreihe begegnet, in welchen die Hydrierung durch die Behandlung des Platins mit Sauerstoff erst ermöglicht oder wesentlich erleichtert wird. Gewiß werden sich die

---

<sup>1)</sup> B. 46, 3120 und 4104 [1913].    <sup>2)</sup> B. 45, 1471, 1477 [1912].

Fälle noch mehren, in denen die Platin-Sauerstoff-Stufe mit überlegener und spezifischer Wirkung den Wasserstoff überträgt.

Von der einschlägigen Literatur sollen an dieser Stelle nur einige Beobachtungen angeführt werden, aus denen schon mit großer Wahrscheinlichkeit zu schließen war, daß reines Platin und das Platin-Sauerstoff-Produkt verschieden wirkende Katalysatoren sind. R. Vondráček<sup>1)</sup> untersuchte die Zersetzung von Ammoniumnitrit und fand, daß sie in Gegenwart von Platin in zwei zu unterscheidenden Perioden verlaufe, indem erstens das sauerstoff-haltige Platin gelöstes Ammoniumnitrit oxydiere und zweitens das sodann sauerstoff-freie Platin auf zurückbleibende Säure einwirke. Nach Vondráček wird abwechselnd durch den Platin-Sauerstoff die Lösung von Ammoniak und Ammoniumsalm oxydiert und durch sauerstoff-freies Platinschwarz die Lösung von salpetriger Säure und Salpetersäure reduziert.

In einer Arbeit über die katalytische Zersetzung von Hydrazinsulfat durch Platin beobachteten A. Purgotti und L. Zanichelli<sup>2)</sup>, daß das Platin nach einiger Zeit unwirksam werde und nur durch Waschen und Trocknen an der Luft seine Wirksamkeit wieder erlange. Das gegen Hydrazinsulfat unwirksame Platin ist noch von kräftiger Wirkung auf Hydroperoxyd und auf Hydroxylamin, erlangt aber durch die katalytische Zersetzung dieser Verbindungen nicht seine Aktivität gegen Hydrazin zurück. Platin katalysiert also in sauerstoff-freiem Zustand die Zersetzung von Hydroperoxyd und von Hydroxylamin, aber nur das Platin-Sauerstoff-Präparat wirkt auf Hydrazinsalz.

Nach unseren Beobachtungen am Phthalsäure-anhydrid sind Platin und Platin-Sauerstoff als Katalysatoren der Hydrierung von einander verschieden, ähnlich wie nach den Untersuchungen von W. Ipatiew Nickeloxyd eine vom Nickel sich unterscheidende spezifische Kontaktsubstanz für Hydrierungen darstellt. P. Sabatier<sup>3)</sup> vertritt zwar die Ansicht, daß unter den Versuchsbedingungen von Ipatiew Nickeloxyd zu Nickel reduziert werde, und daß allein das letztere die Hydrierung vermittele, aber diese Annahme halten wir für widerlegt durch viele Beobachtungen von W. Ipatiew<sup>4)</sup>. Das Nickeloxyd ist als ein besonderer Katalysator anzusehen<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 39, 24 [1904].    <sup>2)</sup> G. 84, 57 [1904].    <sup>3)</sup> Die Katalyse, S. 106.

<sup>4)</sup> B. 40, 1281 [1907] und J. pr. [2] 77, 513 [1908].

<sup>5)</sup> Die Rolle der Nickeloxyd ist auch für den Fall der Fetthärtung in der Literatur eingehend erörtert worden. Die Annahme einer spezifischen Funktion der Nickel-Sauerstoff-Verbindungen wurde begründet und gestützt

Um die Wirkung des sauerstoff-haltigen Platins zu erklären, kann man die Annahme machen, daß der Sauerstoff in Hydroperoxyd übergehe und beim Zerfall des letzteren regeneriert werde, wobei die Nebenreaktion der Bildung von Wasser allmählich den Sauerstoff aufzehre; nach dieser Annahme würde der Wasserstoff des Hydroperoxyds durch Vermittlung des Platins an den ungesättigten Körper addiert. Aber diese Erklärung ist hypothetisch; es ist nur gezeigt, daß das Metall, so lange es sauerstoff-haltig ist, einen wirksamen und besonderen Überträger des Wasserstoffs darstellt. Daß beide Gase zugleich von einem Platinmetall okkludiert werden können, so daß dieses infolge der Möglichkeit von Knallgas-Verbrennung explosiv erscheinen kann, ist aus schönen Untersuchungen von E. Cohen bekannt. Beim Rhodium ist von E. Cohen und Th. Strengers<sup>1)</sup> diese Erscheinung ausgezeichnet beobachtet worden, beim Platin war sie nicht deutlich.

#### Bemerkung über Platinmohr.

Wenn man nach der von Willstätter und Hatt<sup>2)</sup> modifizierten Loewischen<sup>3)</sup> Vorschrift den Platinmohr darstellt, so erhält man ihn leicht wasserstoff- und sauerstoff-haltig und dann besonders aktiv. In Versuchen von Willstätter und M. Bommer wurde Platinschwarz in stark alkalischer Lösung abgeschieden, durch Dekantieren sorgfältig gewaschen und auf der Nutsche ohne Durchsaugen von Luft abfiltriert. Es wurde als Brei in eine Flasche gebracht und tagelang über Phosphorperoxyd im Hochvakuum aufbewahrt, so daß es staubtrocken war. Man ließ dann in den Exsiccator trockene Kohlensäure einströmen und verschloß sofort die Flasche mit dem Metall; darauf bildete sich in 1—2 Tagen an der Glaswand ein starker, mehr und mehr zunehmender Beschlag von Wasser.

Der Wasserstoffgehalt des Metalls rührt von der katalytischen Zersetzung des Formaldehyds her, die beim Erwärmen in der stark alkalischen Flüssigkeit bei Gegenwart von Platin eintritt, wie mit Kupferoxydul und mit Silberoxyd nach O. Loew<sup>4)</sup> und nach L. Vanino<sup>5)</sup>.

---

durch die Arbeiten von E. Erdmann und Fr. Bedford, J. pr. [2] 87, 425 [1913], und E. Erdmann, J. pr. [2] 91, 469 [1915]. (Siehe auch W. Siegmund und W. Suida, J. pr. [2] 91, 442 [1915]); sie wird bestritten von W. Meigen und G. Bartels, J. pr. [2] 89, 290 [1914] und W. Meigen, J. pr. [2] 92, 390 [1915], sowie von G. Frerichs, Ar. 253, 512 [1915].

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 61, 698 [1908].    <sup>2)</sup> B. 45, 1471 [1912].

<sup>3)</sup> B. 23, 289 [1890].    <sup>4)</sup> B. 20, 144 [1887].    <sup>5)</sup> B. 36, 3304 [1908].

### Reduktion von Phthalsäure-anhydrid.

Die folgenden Versuche mit Anhydriden von Dicarbonsäuren dienen dazu, die Wirkung des sauerstoff-haltigen Überträgers mit quantitativen Angaben zu beschreiben. Erst in zweiter Linie verdient der Reaktionsverlauf Interesse, und nur ein untergeordnetes kommt den einzelnen Produkten der Hydrierung zu, die kurz erwähnt werden sollen.

Von den beiden Ringen des Phthalsäure-anhydrids ist der Fünf-gliedrige leichter reduzierbar; unter allen Umständen wurde der Benzolring erst nach ihm angegriffen. Anders ist es beim Phthalimid, dessen Benzolkern unter den gleichen Umständen den Wasserstoff aufnahm.

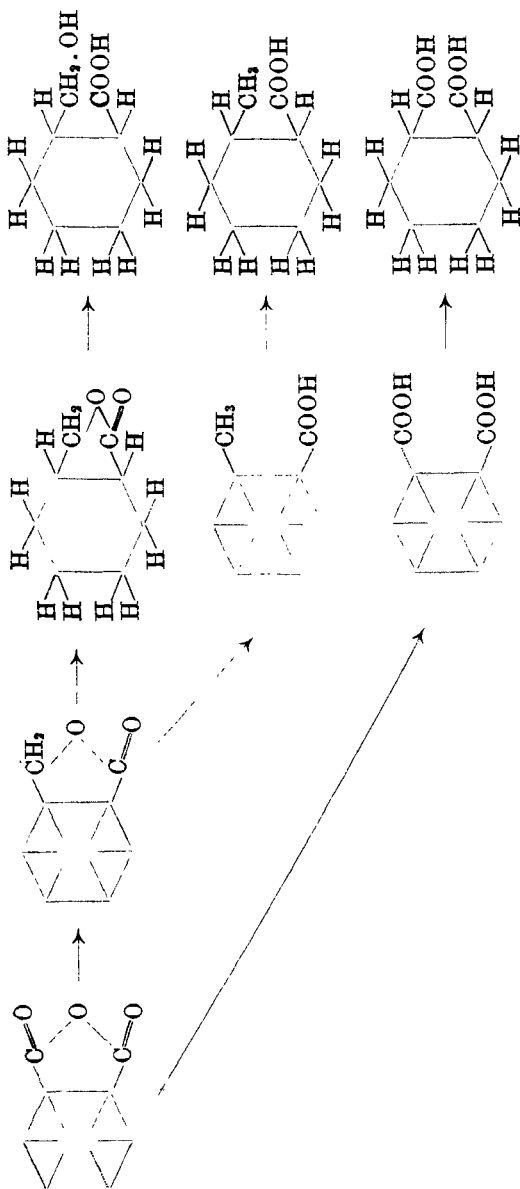
Es läßt sich nachweisen, daß als erstes Reduktionsprodukt des Anhydrids Phthalid<sup>1)</sup> gebildet wird, das zum Teil zu Hexahydro-phthalid hydriert, zum Teil zur *o*-Toluylsäure reduziert und dann hydriert wird. Unterbricht man den Vorgang nach Aufnahme von wenig Wasserstoff, so wird neben etwas Phthalsäure ein Gemisch von Phthalid und Hydro-phthalid gefunden. Während Phthalid durch Wasserstoff mit Platin leicht zu *o*-Toluylsäure reduziert wird, erfolgt die entsprechende Sprengung des Lactonringes beim Hexahydro-phthalid nicht, dieses ließ sich nicht zu Hexahydro-toluylsäure reduzieren. Man erkennt daraus, daß nicht etwa Hexahydro-phthalid Zwischenprodukt der Bildung dieser Säure ist. Wenn im Gang der Isolierung Alkali angewandt wird, so erhält man das Hexahydro-phthalid zum Teil in der Form von Methylol-hexahydrobenzoesäure, die von A. Einhorn<sup>2)</sup> bei der Reduktion von Phthalid mit Natrium und Amylalkohol erhalten wurde. Das hydrierte Lacton wird schon beim Stehen in feuchter ätherischer Lösung zum Teil aufgespalten, und zwar rascher bei Anwesenheit einer Spur Platinschwarz.

Zu den Reduktionsprodukten gehört ferner Hexahydro-phthal-säure, und zwar die *cis*-Verbindung; durch die Aktivierung mit Sauerstoff, ferner durch Reduktion eines Carbonyls entsteht Wasser, das einen Teil des Phthalsäure-anhydrids hydrolysiert und der Hydrierung zugänglich macht.

Die folgenden Formeln bringen den Zusammenhang zwischen den Reduktionsprodukten zum Ausdruck:

<sup>1)</sup> Die Reduktion nach der Methode von Sabatier und Senderens führt auch zu Phthalid, aber nicht weiter; vergl. M. Godchot, Bl. [4] 1, 829 [1907].

<sup>2)</sup> A. 300, 156, 172 [1898].



Das Verhalten des Anhydrids, das auf gewöhnliche Weise mit Hilfe von Platin nicht hydriert werden konnte, war nicht durch Beimischungen beeinflusst. Die Präparate waren aus reiner Phthalsäure, die sich leicht nach der Platinmethode hydrieren ließ, dargestellt und durch wiederholtes Destillieren, Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln und Sublimieren im Hochvakuum gereinigt. Schmelzpunkt (korr.)  $129.2^{\circ}$  (nach F. Lossen<sup>1)</sup>  $128^{\circ}$ ; die Schmelze ließ sich bei größeren Mengen nur auf  $128.3^{\circ}$  unterkühlen, während das Anhydrid im Schmelzpunktsröhrchen gewöhnlich bis  $102^{\circ}$  flüssig bleibt.

Um die Hydrierung zu aktivieren, unterbrechen wir die Verbindung zwischen dem Schüttelkolben und dem Gasometer und evakuieren den Kolben durch die

T-förmige Ansatzröhre. Man läßt Luft einströmen und schüttelt eine Minute, wobei der Sauerstoff sehr rasch absorbiert wird, ungefähr 5 cem

<sup>1)</sup> A. 144, 76 [1867].

auf 1 g Platin. Die Luft wird dann aus dem Kolben mit Wasserstoff weggespült. Bei der Aktivierung ändert sich das Aussehen des Platins, es wird sehr feinpulvrig, zugleich nimmt der Eisessig eine gelbliche Färbung an, die durch Aufnahme von Platin hervorgerufen wird.

Beispiel: 20.3 g Anhydrid wurden in 75 ccm Eisessig unter Anwendung von 5 g Platin hydriert. Zu Beginn betrug der Verbrauch von Wasserstoff ohne Aktivierung 400 ccm, dann stand die Aufnahme still. Nach Behandeln mit Sauerstoff erfolgte jedesmal Verbrauch von ungefähr 500 ccm, darauf trat vollkommener Stillstand ein. Gegen Ende des Prozesses aber, nämlich bei der 20. und 21. Aktivierung, bewirkte das Platin die Aufnahme von 1230 und von 5600 ccm Wasserstoff. Im ganzen betrug der Verbrauch 17040 ccm Wasserstoff (20°, 760 mm), wovon für den vom Platin zu Anfang und im Verlauf des Vorganges umgesetzten Sauerstoff etwa 1150 ccm anzurechnen sind; die Differenz (15890 ccm) entspricht 4.8 Molen. Für die Hydrierung zu den Hauptprodukten Hexahydro-phthalid und Hexahydro-toluylsäure sind 5 bezw. 6, für das Nebenprodukt, die Hydro-phthalsäure, nur 3 Mole erforderlich.

Das Reduktionsprodukt setzte sich zusammen aus 7 g Hexahydro-phthalid (teilweise hydrolysiert), 7 g Hexahydro-*o*-toluylsäure und 4 g *cis*-Hexahydro-phthalsäure.

Um das entstandene Gemisch zu trennen, stellten wir nach beendeter Hydrierung durch gelindes Erwärmen eine klare Lösung in Eisessig her, die vom Platin abfiltriert, mit Wasser verdünnt und mit Krystallsoda eben neutralisiert wurde. Durch Ausäthern isolierten wir das Lacton, das nach dem Eindampfen etwas sauer reagierte. Es wurde durch sehr rasches Auswaschen der ätherischen Lösung mit verdünnter Soda, Eindampfen und Destillation im Vakuum rein und neutral erhalten; Sdp. 122° unter 9—10 mm, im Übrigen mit den Angaben von A. Einhorn<sup>1)</sup> übereinstimmend.

0.1491 g Sbst.: 0.3752 g CO<sub>2</sub>, 0.1163 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 68.52, H 8.63.

Gef. » 68.63, » 8.72.

Die ausgeätherte Flüssigkeit lieferte beim Ansäuern und Destillieren mit Wasserdampf im flüchtigen Anteil die hydrierte Toluylsäure, im Rückstand der Destillation die hydrierte Phthalsäure. Die letztere, durch Extrahieren mit Äther gewonnen und durch Krystallisation von ein wenig Methylol-hexahydro-benzoessäure getrennt, schmolz bei 190° und erwies sich als reine *cis*-Verbindung.

Die Hexahydro-*o*-toluylsäure wurde von der mit in den Äther übergegangenen Essigsäure durch Destillation im Vakuum ge-

<sup>1)</sup> A. 300, 175 [1898].

trennt; sie ging unter 8 mm Druck bei 120—121° über und blieb flüssig.

0.1813 g Sbst.: 0.4476 g CO<sub>2</sub>, 0.1598 g H<sub>2</sub>O.

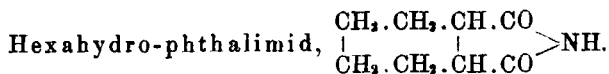
C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.55, H 9.93.

Gef. » 67.33, » 9.86.

0.1353 g Sbst. erforderten 9.51  $\frac{1}{10}$ -NaOH; ber. für C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 9.51 ccm.

Dieses Produkt war ein Gemenge der bekannten *cis-trans*-Isomeren. Bei der Umwandlung in Amid entstand ein Gemisch vom Schmp. 161—163°, das sich wahrscheinlich aus dem von N. Zelinsky<sup>1)</sup> beschriebenen Amid der *cis*-Säure (vom Schmp. 151—153°) und dem der *cis-trans*-Säure (Schmp 180—181°) zusammensetzte. Bei fraktionierter Fällung der Essigesterlösung mit Petroläther erhielten wir daraus das reine *cis*-Amid, das bei 152—153° schmolz.

Bei der Hydrierung von Phthalid wurden 3.4 Mole Wasserstoff verbraucht, und es entstanden zu ungefähr gleichen Teilen hydrierte Toluylsäure und Hexahydro-phthalid, das wieder teilweise zu Methylol-hexahydro-benzoesäure hydrolysiert war.



Phthalimid verhält sich wesentlich anders als das Anhydrid. Nicht ein Carbonyl, sondern der aromatische Kern nimmt den Wasserstoff auf. Es ist nicht nötig, die Sauerstoff-Aktivierung des Platins anzuwenden, aber die Hydrierung gelingt nur mit dem besten Platinrohr; manche Platinpräparate, mit denen sich Benzol hydrieren ließ, waren bei dem Imid wirkungslos. Methyl- und Äthylalkohol oder Cyclohexan als Lösungsmittel erlaubten die Hydrierung nicht; in Eisessig verlief sie glatt.

Das Imid der *cis*-Hexahydro-phthalsäure krystallisiert aus Wasser, worin es in der Wärme sehr leicht löslich ist, ferner aus Alkohol und Eisessig, worin es sich ebenfalls warm leicht, in der Kälte wenig löst, in Prismen von monoklinem Habitus. Schmp. 132° (unkorr.).

0.2135 g Sbst.: 0.4917 g CO<sub>2</sub>, 0.1406 g H<sub>2</sub>O. — 0.2414 g Sbst.: 19.12 ccm N (17°, 755 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 62.70, H 7.24, N 9.15.

Gef. » 62.81, » 7.36, » 9.26.

#### Hydrierung von Naphthalsäure und Naphthalsäure-anhydrid.

Die Hydrierung von Naphthalsäure, die durch Umkrystallisieren z. B. aus Alkohol gereinigt worden, ist nicht ausführbar, weil sie

<sup>1)</sup> B. 41, 2679 [1908].



immer eine Beimischung des Anhydrids enthält; dagegen gelingt die Hydrierung mit der aus alkalischer Lösung durch Ansäuern frisch gefällten Säure. Das Naphthalinderivat nimmt im Gegensatz zum Naphthalin selbst, bei dem kein Zwischenprodukt der Hydrierung auftritt, nur vier Atome Wasserstoff auf; so groß ist der Unterschied gegenüber dem Kohlenwasserstoff, den die Substitution bewirkt. Es war mit der Platinmethode nicht möglich, die Hydrierung fortzusetzen, vielleicht infolge einer Störung durch eine kleine Menge entstandenen Anhydrids der Tetrahydrosäure, das einen ähnlichen Einfluß wie Phthalsäure-anhydrid ausüben kann.

Die Tetrahydro-naphthalsäure, die schon von C. Zengelis<sup>1)</sup> mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten worden ist, krystallisiert in würfelähnlichen Prismen, die wasserabspaltend bei 196° schmelzen, unter Umwandlung in das Anhydrid vom Schmp. 119°. Die Säure ist in Wasser auch warm schwer, in Äther sehr schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

0.1344 g Sbst.: 0.3233 g CO<sub>2</sub>, 0.0674 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 65.42, H 5.49.

Gef. » 65.60, » 5.61.

0.1828 g Sbst. erforderten 16.60 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH; ber. 16.62 ccm.

Das Anhydrid der Naphthalsäure verhält sich analog demjenigen der Phthalsäure. Die Hydrierung gelingt nur durch Aktivierung mit Sauerstoff. Nach dem Verbrauch von ungefähr 4 Molen Wasserstoff verlangsamt sich die Aufnahme. Soweit das Anhydrid als solches reduziert wird, bietet der Anhydridring die Angriffsstelle. Da aber etwas Anhydrid durch das gebildete Wasser hydrolysiert wird, so entsteht auch Tetrahydro-naphthalsäure. Das Gemenge von Reaktionsprodukten enthält außerdem eine der hydrierten Toluylsäure entsprechende Tetrahydro-1-methyl-naphthalin-8-carbonsäure, ferner die beiden Lactone Tetra- und Dekahydro-naphthalid und in geringer Menge einen Kohlenwasserstoff, Dekahydro-acenaphthen, der durch Reduktion der beiden Carboxyle entstanden ist, vielleicht unter intermediärer Bildung von Dialdehyd durch intramolekulare Pinakonisierung.

Die beiden Hydro-naphthalide sind nur als Gemisch erhalten und nicht rein dargestellt worden.

Die Tetrahydro-1-methyl-naphthalin-8-carbonsäure ist in Äther und Benzol leicht, in Petroläther sehr schwer löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich, Auf Zusatz von Petroläther zur ätherischen Lösung krystallisiert sie in Nadeln vom Schmp. 150°.

<sup>1)</sup> B. 27, 2694 [1894].

0.1239 g Sbst.: 0.3423 g CO<sub>2</sub>, 0.0846 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.75, H 7.42.

Gef. » 75.35, » 7.64.

0.1337 g Sbst. verbrauchten 7.10 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH; ber. 7.03 ccm.

Das Dekahydro-acenaphthen ist schon durch Reduktion von Acenaphthen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor von C. Liebermann und L. Spiegel<sup>1)</sup>, von W. Ipatiew<sup>2)</sup> mit Wasserstoff und Nickeloxyd dargestellt worden. Es bildete den indifferenten und unverseifbaren Teil des Reaktionsproduktes; eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Modergeruch.

0.1829 g Sbst.: 0.5857 g CO<sub>2</sub>, 0.2021 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 87.72, H 12.28.

Gef. » 87.34, » 12.36.

Der Kohlenwasserstoff stimmte mit den Literaturangaben überein.

#### Zur Hydrierung aromatischer Säuren.

Das erste Beispiel der Hydrierung einer aromatischen Säure mit Hilfe von Platin war die Bildung von Hexahydro-benzoesäure<sup>3)</sup>. Auch die drei Phthalsäuren, *p*-Toluylsäure und andere aromatische Säuren lassen sich mit Platin in Eisessig perhydrieren. Die Beobachtungen ergeben keine Gesetzmäßigkeit hinsichtlich der Bildung der *cis-trans*-isomeren Formen.

Die *o*-Dicarbonsäure liefert ausschließlich die maleinoide Form, während W. Ipatiew und O. Philipow<sup>4)</sup> nach der Nickeloxyd-Methode bei 300° aus phthalsauerm Kalium hauptsächlich die *trans*-Säure erhalten haben. Die *p*-Säure gab etwa gleiche Teile der *cis*- und der *cis-trans*-, die *m*-Verbindung vorwiegend *cis*-, untergeordnet *cis-trans*-Hexahydrosäure. Die Hexahydro-*p*-toluylsäure trat entweder allein oder fast nur in einer Form auf, während die hydrierte *o*-Säure bei der Reduktion des Phthalsäure-anhydrids als ein Gemenge der zwei geometrisch-isomeren Formen erhalten wurde.

Phthalsäure ist in Eisessig leicht hydrierbar, wenn sie ganz frei von Anhydrid ist; die Hydrosäure war fast ganz ungelöst im Eisessig; Schmp. 191—192°.

Die Hydrierung der Terephthalsäure in Eisessig-Suspension verläuft bei gelindem Erwärmen viel rascher, dabei entsteht eine klare Lösung. Durch Trennung mit Chloroform nach A. v. Baeyer<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> B. 22, 781 [1889].

<sup>2)</sup> B. 42, 2094 [1909].

<sup>3)</sup> R. Willstätter und E. W. Mayer, B. 41, 1475, 1479 [1908]; R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1471, 1476 [1912].

<sup>4)</sup> B. 41, 1003 [1908].

<sup>5)</sup> A. 245, 103, 172 [1888].

und Umkrystallisieren aus Wasser erhielten wir die *cis*-Säure (Schmp. 162—163°) und die *cis-trans*-Säure (Schmp. etwa 300°) in reinem Zustand.

Von der *m*-Säure bemerkte O. Stark<sup>1)</sup>: »Die Reduktion der Isophthalsäure selbst mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium oder Platin nach R. Willstätter oder A. Skita ließ sich, der Schwerlöslichkeit der Isophthalsäure halber, nicht durchführen<sup>2)</sup>. Indessen bietet die Hydrierung dieser Verbindung, die gleichfalls in Eisessig suspendiert wird, keine Schwierigkeit, wenn sie nur rein ist. Bei Handelspräparaten stößt man manchmal auf eine Hemmung, die, wie wir fanden, durch Verunreinigung mit Phthalsäure-anhydrid verursacht ist. Das Produkt der Hydrierung zerlegten wir nach W. H. Perkin<sup>3)</sup> mit Hilfe der Calciumsalze in die Isomeren. Das schwer lösliche Salz lieferte reine *cis*-Säure vom Schmp. 163°, aus dem leicht löslichen entstand ein Präparat vom konstanten Schmp. 117—118°, das nach W. L. Goodwin und W. H. Perkin<sup>4)</sup> als ein zusammenkrystallisierendes Gemisch gleicher Teile von *cis*- und *cis-trans*-Säure zu betrachten ist.

Die *p*-Toluylsäure wurde sehr rasch zu flüssiger Hexahydrosäure reduziert, von der wir zur Prüfung der Einheitlichkeit eine größere Menge in Amid verwandelten. Die ersten Fraktionen beim Umkrystallisieren zeigten den Schmp. 175—176° des Amids der flüssigen Säure<sup>5)</sup>; nur die späteren Krystallisationen zeigten einen unscharfen, niedrigeren Schmelzpunkt, können also eine Beimischung von Amid der festen Hexahydrosäure enthalten haben.

#### Hydrierung von Indol.

Der Vergleich zwischen Naphthalin und substituiertem Naphthalin, der oben berührt wurde, wird durch die Untersuchung des Indols ergänzt. Die Reduktion nach der Methode von Sabatier und Senderens haben M. Padoa und O. Carrasco<sup>6)</sup> versucht; dabei entstand *o*-Toluidin (bei 200°). Bei der elektrolytischen Reduktion erhielt O. Carrasco<sup>7)</sup> etwas Dihydro-indol neben harzigen Produkten.

<sup>1)</sup> B. 45, 2371 [1912].

<sup>2)</sup> Die Hydrierung der Isophthalsäure (unter Anwendung eines Derivates derselben) mit Hilfe von Platin hat unabhängig von uns und gleichzeitig Hr. F. Heß im Kieler Universitätslaboratorium erzielt; er war so freundlich, uns im Jahre 1914 davon Mitteilung zu machen, einige Monate, nachdem Hr. D. Jaquet seine Dissertation abgeschlossen hatte.

<sup>3)</sup> Soc. 59, 808 [1891].

<sup>4)</sup> Soc. 87, 846 [1905].

<sup>5)</sup> A. Einhorn und R. Willstätter, A. 280, 157 [1894].

<sup>6)</sup> R. A. L. [5] 15, I 699 [1906].

<sup>7)</sup> G. 38, II 307 [1908].

Mit anderen Reduktionsmitteln wie Natrium und Alkohol, Metall und Säure, Zinnchlorür usw. beobachteten J. v. Braun und W. Sobecki<sup>1)</sup>, daß das Indol zum Teil unverändert bleibt und zum Teil in amorphe, höher molekulare Produkte übergeht.

Beim Behandeln mit Wasserstoff und Platin in Eisessig nimmt Indol glatt 8 Atome Wasserstoff auf und bildet Perhydro-indol. Wendet man nur einen Teil des erforderlichen Wasserstoffs an, z. B. 2 Atome, so wird die Doppelbindung im stickstoffhaltigen Ring zuerst gesättigt, und das Produkt enthält Dihydro-indol, daneben aber unverändertes Indol, sowie Perhydroindol. 10 g Indol lieferten so 2.4 g Dihydro- und gegen 2 g Perhydro-indol. Durch das Auftreten des Zwischenproduktes unterscheidet sich Indol vom Naphthalin, es verhält sich wie auch Chinolin<sup>2)</sup> ähnlicher einem substituierten Naphthalin.

Bei der Perhydrierung entsprach die Wasserstoff-Aufnahme dem für 4 Mole berechneten Volumen (4 g Indol mit 0.4 g Platin in 20 ccm Eisessig absorbierten 3125 ccm bei 18° unter 720 mm Druck anstatt ber. 3445 ccm). Die farblose Lösung des Indols in Eisessig färbte sich beim Eintragen gelb, dann rot und nahm bei der Hydrierung blaue Fluoreszenz an.

Das Perhydro-indol siedet unter 720 mm Druck bei 182—183°, unter 12 mm bei 65°; es ist ein alkalisch reagierendes, farbloses Öl von mittlerer Konsistenz und von unangenehm, stechendem, zwiebelähnlichem Geruch, mit den üblichen organischen Solvenzien mischbar, in Wasser unlöslich.  $D_4^{20} = 0.9947$ .

0.1939 g Sbst.: 0.5456 g CO<sub>2</sub>, 0.2132 g H<sub>2</sub>O. — 0.1855 g Sbst.: 19.40 ccm N (22°, 723 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 76.72, H 12.08, N 11.19.  
Gef. » 76.74, » 12.30, » 11.20.

Das platinchlorwasserstoffsaurer Salz krystallisiert aus Alkohol, worin es in der Wärme sehr leicht, kalt schwer löslich ist, in rötlichgelben Täfelchen von monoklinem Habitus. In kaltem Wasser ist es nicht merklich löslich. Schmp. (unscharf) 172—173°.

0.1925 g Sbst.: 0.0560 g Pt.

(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 29.54. Gef. Pt 29.30.

<sup>1)</sup> B. 44, 2158 [1911].

<sup>2)</sup> A. Skita und W. A. Meyer (B. 45, 3593 [1913]) haben Chinolin mit Hilfe von kolloidem Platin entweder teilweise zu Tetrahydro- oder vollständig zu Dekahydro-chinolin reduziert. Auch in der Dissertation von D. Jaquet ist die Hydrierung des Chinolins mit Platinmoör beschrieben, die nach Aufnahme von 4 At. Wasserstoff dentliche Geschwindigkeitsabnahme zeigte und zum Dekahydro-chinolin führte.

Das Pikrat ist in heißem Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in feinen Nadeln. Es ist in Chloroform sehr leicht, in Benzol sehr wenig löslich. Schmp. 137—138° (unscharf).

0.2088 g Sbst.: 29.90 ccm N (17°, 728 mm).

$C_8H_{15}N$ ,  $C_6H_5O_7N_3$ . Ber. N 15.82. Gef. N 15.82.

Das bei partieller Hydrierung von Indol entstehende Gemisch zerlegten wir zunächst in das stärker basische Perhydroindol und die schwachen Basen Indol und Dihydroindol. Die Eisessiglösung wurde verdünnt, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung der drei Verbindungen ging beim Durchschütteln mit  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure bis eben zum Verschwinden der alkalischen Reaktion nur das Perhydroderivat in die Säure über, im Äther blieben Indol und Dihydroindol. Für die Trennung derselben haben J. v. Braun und W. Sobecki<sup>1)</sup> ein Verfahren angegeben, das auf der hydrolytischen Spaltung des von Indol mit Mineralsäure gebildeten Salzes durch kochendes Wasser beruht, wobei die Dihydrobase gebunden bleibt. Ein Nachteil der Methode ist die eintretende starke Verharzung, die viel Verlust bedingt.

Indol und Dihydro-indol lassen sich scharf trennen durch fraktionierte Fällung aus ätherischer Lösung mit Pikrinsäure. Wenn man zum Gemisch die ätherische Pikrinsäure tropfenweise hinzufügt, so fällt zuerst das in Äther fast unlösliche, gelbe Pikrat der Dihydrobase aus, und man beobachtet, sobald die Bildung des roten Indolpikrates anfängt, an der Einflußstelle einen scharfen Umschlag von gelb in rot. In diesem Augenblick unterbrechen wir den Zusatz von Pikrinsäure, filtrieren das Dihydroindolpikrat ab und waschen es mit Äther nach. Das Indolpikrat ist in Äther beträchtlich löslich.

Dihydro-indol ist ein Öl vom Sdp. 100—101° unter 12 mm Druck; die von v. Braun und Sobecki beschriebene charakteristische Benzolsulfoverbindung bildete Täfelchen vom Schmp. 131° (l. c. 133°).

0.1942 g Sbst.: 0.5755 g  $CO_2$ , 0.1366 g  $H_2O$ . — 0.1834 g Sbst.: 20.0 ccm N (18°, 728 mm).

$C_8H_9N$ . Ber. C 80.62, H 7.61, Cl 11.77.

Gef. » 80.82, » 7.87, » 11.91.

<sup>1)</sup> B. 44, 2158 [1911].