

p-Bromphenyl-hydrason in essigsaurer Lösung, ähnlich wie W. Miller und G. Rohde⁶⁾ dieses vom Chinotoxin machten, darzustellen. Apo-chinin und *p*-Bromphenyl-hydrasin wurden in 50-proz. Essigsäure 24 Stdn. stehen gelassen und darauf 3 Stdn. auf dem Wasserbade auf 60–70° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Soda alkalisch gemacht, wobei sich ein Harz ausschied. Dieses wurde in Äther gelöst, die ätherische Lösung wurde über Ätzkali getrocknet und langsam eingeeengt. Es trübte sich die ätherische Lösung. Man filtriert sofort, und nach Abdunsten des Äthers hinterbleibt eine rote, harzige Masse, die im evakuierten Exsiccator fest wird. Die Substanz konnten wir aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren. Der Schmelzpunkt derselben ist sehr undeutlich; bei 90° beginnt die Substanz zu sintern und erst bei 118° ist sie geschmolzen. Die Elementaranalyse ergab keine einheitlichen Resultate.

Durch diese Untersuchung wurde gezeigt, daß das zuerst von O. Hesse beschriebene Apo-chinin nach einem im Gegensatze zu Hesse und Lippmann sehr einfachen Verfahren rein dargestellt werden kann und sich als entmethyliertes Chinin erweist. Diese Verbindung gibt ein Monobenzoylderivat und zeigt keine Keton-Reaktionen. Entgegen den Angaben von O. Hesse und in Übereinstimmung mit Lippmann und Fleißner konnte die Verbindung kristallisiert erhalten werden. Diese Krystalle werden aber durch Feuchtigkeit sehr rasch vernichtet. Neben dem Apo-chinin, welches bei vorsichtigem Arbeiten die Hauptmasse der Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von Salzsäure aus Chinin darstellt, entsteht in sehr kleinen Mengen eine in Kali unlösliche Substanz, welche ein Gemenge eines chlor-haltigen Körpers mit einem chlor-freien Chinin-Derivat darstellt. Wie wir sehen, bewirkt die Salzsäure keine Chinotoxin-Bildung.

115. **Ernst Waldschmidt-Leitz und Franz Seitz: Über die Rolle des Sauerstoffs bei der katalytischen Hydrierung durch Platin. (Bemerkungen zu einer Abhandlung von M. Bodenstein¹⁾.)**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. in München.

(Eingegangen am 30. Januar 1925.)

Die Abhängigkeit der katalytischen Hydrierung mit Platinmetallen von der Gegenwart des Sauerstoffs, für die sich in der älteren Literatur bereits einige Hinweise²⁾ finden, ist in einer Untersuchung von R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz³⁾ eingehend geprüft worden; dabei hat es sich gezeigt, daß sauerstoff-haltiger und sauerstoff-freier Platinmohr als zwei verschiedene Katalysatoren anzusehen sind, und daß nur der erstere zur Übertragung des Wasserstoffs auf ungesättigte Verbindungen befähigt ist. Diese Feststellung hat sich ergeben aus den Beobachtungen über den Stillstand der Hydrierung nach der Entziehung des Sauer-

⁶⁾ B. 33, 3214 [1900].

¹⁾ A. 440, 177 [1924].

²⁾ vergl. G. Vavon, Thèses, Toulouse 1913; C. r. 158, 409 [1914]; J. Böeseken und H. W. Hofstede, K. Akad. van Wetensch. te Amsterdam, Proc. 29, 424 [1917]; R. Willstätter und D. Jaquet, B. 51, 767 [1918]; D. Jaquet, Promotionsarbeit, Zürich 1913.

³⁾ B. 54, 113 [1921].

stoffs und über die Reaktivierbarkeit des Katalysators durch Sauerstoff-Beladung. Weiterhin haben R. Willstätter und F. Seitz⁴⁾ auf die Bedeutung des Sauerstoff-Gehaltes für den spezifischen Verlauf katalytischer Reduktionen hingewiesen, der am Beispiel der Hydrierung des Naphthalins mit sauerstoff-armem und sauerstoff-reichem Platinmohr beschrieben wurde.

Diese experimentellen Befunde, welche die Unentbehrlichkeit einer Sauerstoff-Beladung des Katalysators für die Übertragung des Wasserstoffs sichergestellt haben, sind in den kritischen Betrachtungen, die die Forschung an die entwickelten Anschauungen geknüpft hat, zu wenig beachtet worden⁵⁾. So hat kürzlich M. Bodenstein⁶⁾ in einem „Beitrag zur Theorie der katalytischen Hydrierung durch Platin“ versucht, Beobachtungen über die Knallgas-Katalyse einer Erörterung des Hydrierungsvorganges zugrunde zu legen. Bodenstein hat das Potential eines Platin-Kontaktes bei der Bepflügelung mit Knallgas-Gemischen wechselnder Zusammensetzung bestimmt, um die jeweilige Gasbeladung der Metalloberfläche zu ermitteln; nach seinen Messungen tritt bei einer bestimmten Zusammensetzung des zugeführten Gasgemisches ein sprunghafter Potentialanstieg ein, den Bodenstein mit der Ausbildung eines Sauerstoff-Poles erklärt. Nach den eingehenden Untersuchungen von R. Lorenz und H. Hauser⁷⁾, F. Haber⁸⁾ und von F. Förster⁹⁾ bildet sich indessen unter diesen Umständen kein normaler Sauerstoff-Pol, sondern vielmehr eine Platinoxyd-Schicht von abweichendem Potential.

Die Ergebnisse seiner Messungen haben Bodenstein zu der Schlußfolgerung geführt¹⁰⁾: „Wasserstoff und Sauerstoff sind am Platin nicht miteinander verträglich, sie bilden mit größter Geschwindigkeit Wasser.“ Die gewählten Versuchsbedingungen, die ja eine ständige Sauerstoff-Zufuhr einschließen, scheinen uns wenig geeignet, die Sauerstoff-Freiheit des wirksamen Platin-Kontaktes zu erkennen; die Platin-Wasserstoff-Elektrode sollte nach den Erfahrungen, die F. Haber¹¹⁾ am System Blei/Bleiodoxyd beschrieben hat, bei einer unvollkommenen Oxydation ihrer Oberfläche keine merkliche Potentialänderung erfahren. Zudem haben die Untersuchungen von K. A. Hofmann¹²⁾ den Nachweis erbracht, daß eine Vorbeladung des Platin-Kontaktes mit Sauerstoff auch bei der Katalyse des normalen Knallgases, also unter Bedingungen, die zu einem Wasserstoff-Überschuß am Kontakte führen, erhalten bleibt, da sie sich in einer wesentlichen Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit kundgibt.

Die Koexistenz von Sauerstoff und Wasserstoff im Platinschwarz war durch die exakten Messungen von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields¹³⁾ einwandfrei nachgewiesen worden. Zu der nämlichen Schlußfolgerung führt nun die Untersuchung von R. Willstätter und F. Seitz¹⁴⁾ „Über die Hydrierung des Naphthalins“. Wenn, wie es sich gezeigt hat, ein verschiedener Sauerstoff-Gehalt des Katalysators den ganzen Verlauf der Reduktion in

⁴⁾ B. 56, 1388 [1923]. ⁵⁾ siehe dazu W. Meigen, Z. Ang. 37, 735 [1924].

⁶⁾ I. c. ⁷⁾ Z. a. Ch. 51, 81 [1906]. ⁸⁾ Z. a. Ch. 51, 356 [1906].

⁹⁾ Ph. Ch. 60, 236 [1910]. ¹⁰⁾ I. c., S. 181. ¹¹⁾ I. c., S. 366.

¹²⁾ B. 55, 573 und 1265 [1922], 56, 1165 [1924].

¹³⁾ Phil. Trans. Ges. A. 186, 657 [1895], 190, 129 [1897], 191, 105 [1898]; Ph. Ch. 19, 25 [1896], 25, 657 [1898], 26, 109 [1898].

¹⁴⁾ I. c.

spezifischer Weise leitet, entweder auf dem direkten Wege zum perhydrierten Produkt oder im andern Falle über die quantitativ faßbare Zwischenstufe der Tetrahydroverbindung, so ist diese Erscheinung nur zu verstehen, wenn bestimmte Sauerstoff-Beladungen des Katalysators während der ganzen Dauer der Hydrierung zur Geltung kommen. Der Umstand, daß man auf verschiedenen experimentellen Wegen, sei es durch vorherige Sauerstoff-Entziehung, sei es durch unmittelbare Sauerstoff-Zufuhr, zu diesen Katalysatoren gelangen konnte, schließt jede andere Deutung aus, die den spezifischen Einfluß des Sauerstoff-Gehaltes unberücksichtigt läßt, etwa die einer verschieden festen Bindung von Wasserstoff an den Katalysator.

Bodenstein sucht eine Erklärung für die katalytische Wirkung des Platins in der Annahme, daß die reine Metalloberfläche mit Hilfe der nach außen gerichteten freien Valenzen den Wasserstoff deformiere und so in reaktionsfähige Form überführe. Wenn die Wirksamkeit des Katalysators auf seine Fähigkeit zur Deformierung des Wasserstoffs zurückgeführt wird, so sollte sie bei zunehmender Entgasung des Mohrs eine Steigerung erfahren. Wie die Versuche von R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz¹⁵⁾ über „Sauerstoff-Entziehung durch Druckverminderung“ belegt haben, büßt jedoch der Platinmohr seine Fähigkeit zur Wasserstoff-Übertragung im Hochvakuum weitgehend ein; erneute Beladung mit Sauerstoff stellt seine volle ursprüngliche Aktivität wieder her. Diese Tatsache insbesondere erweist die Unentbehrlichkeit der Sauerstoff-Beladung für die Wirksamkeit des Katalysators^{15a)}.

In der Abhandlung von Willstätter und Waldschmidt-Leitz¹⁶⁾ ist die Möglichkeit erörtert worden, daß die wirksame Platin-Sauerstoff-Stufe mit dem von C. Engler und L. Wöhler¹⁷⁾ beschriebenen Platinsuperoxyd, PtO_2 , identisch wäre. Die inzwischen gewonnenen Erfahrungen haben indessen keine weiteren Anhaltspunkte für diese Anschauung ergeben. So hat A. Skita¹⁸⁾ über wechselnde Ergebnisse bei der Hydrierung von Phenolen in Gegenwart von Jodwasserstoff berichtet, und das inzwischen gewonnene experimentelle Material hat keine einfachen Beziehungen zwischen der Aktivität des Katalysators und seiner oxydierenden Wirkung gegenüber der Jodwasserstoffsäure erkennen lassen.

Wenn man mit Bodenstein von der Annahme ausgeht, daß „die Oberfläche aller kristallisierten Stoffe ungesättigt“¹⁹⁾ ist, so scheint uns auf Grund der vorliegenden experimentellen Befunde die Schlußfolgerung naheliegend, daß im Sinne der von J. Langmuir²⁰⁾ entwickelten Vorstellungen beim wirksamen Platin-Kontakt eine monomolekulare Schicht nicht von Wasserstoff, sondern vielmehr von Sauerstoff die freien Valenzen an der Metalloberfläche absättigt; es ist in diesem Zusammenhang an das anomale Absorptions-

¹⁵⁾ I. c., S. 128.

^{15a)} Übrigens geht aus experimentellen Befunden von H. Bütler (Inaug.-Dissertat., Greifswald 1922) hervor, daß „der Eintritt des Wasserstoffs aus dem elementären Zustand in das Metall durch Sauerstoffverbindungen ebenso katalysiert wird wie die Anlagerung... an Doppelbindungen“. Mit diesen Ergebnissen scheint uns auch eine von R. Kuhn (Naturwiss., im Druck) zur Erörterung gestellte Vorstellung von der Rolle des Sauerstoffs nur schwer vereinbar zu sein.

¹⁶⁾ I. c., S. 120.

¹⁷⁾ Z. a. Ch. **29**, 1 [1901].

¹⁸⁾ B. **55**, 139 [1922].

¹⁹⁾ I. c., S. 183.

²⁰⁾ Am. Soc. **40**, 1361 [1918].

verhalten des Sauerstoffs gegenüber dem Platin zu erinnern²¹⁾, das dem für die Aufnahme des Wasserstoffs gültigen allgemeinen Absorptionsgesetze nicht unterliegt.

Sodann gewinnt man eine Vorstellung von der Aktivierung des Wasserstoffs durch die Platin-Sauerstoff-Verbindung wie von der spezifischen Wirkung sauerstoff-armen und sauerstoff-reichen Mohrs, wenn man die Möglichkeit in Erwägung zieht, daß das infolge der Abgabe von Elektronen an die gebundenen Sauerstoffatome positiv aufgeladene Metall die in seinen Bereich gelangende Wasserstoff-Molekel auflockert unter Entziehung von Elektronen, wobei die Kerne dem Sauerstoff zugeordnet würden, und sie so zur Anlagerung an ungesättigte Verbindungen befähigt. Der Einfluß der von dem positiven Metall ausgehenden, in der Zwischenschicht wirksamen elektrischen Kräfte auf die Stabilität der Wasserstoff-Molekeln wird sich in verschiedener Stärke äußern je nach der mehr oder weniger dichten Besetzung der Metalloberfläche durch Sauerstoff; so ergäbe sich eine Deutung für die Abhängigkeit der spezifischen Aktivierung des Wasserstoffs vom Sauerstoff-Gehalte des Katalysators, wie sie bei der Hydrierung des Naphthalins beobachtet wurde.

116. Stefan Goldschmidt und Heribert Schäßler:

Über die Einwirkung von Chlormonoxyd auf organische Verbindungen.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universität Würzburg u. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 27. Januar 1925.)

Der Umsatz von Chlormonoxyd mit organischen Verbindungen in präparativer Beziehung ist bis jetzt kaum untersucht worden, obwohl das Chlormonoxyd eine der reaktionsfähigsten Verbindungen ist, die wir kennen. Nur Scholl hat die Einwirkung auf Benzol untersucht; aber sie verläuft unübersichtlich und kompliziert. Halogensubstitutionsprodukte des Benzols, Hexachlor-cyclohexan und ein nicht krystallisierender Körper von wenig erfreulichen Eigenschaften und der Zusammensetzung $C_6H_6OCl_4$ oder einem Vielfachen davon konnten gefaßt werden¹⁾.

Arbeitsbedingungen: Die Schwierigkeiten beim Arbeiten mit Chlormonoxyd sind verschiedener Art. Einmal treten manchmal Explosionen bei der Berührung mit organischen Körpern auf, die ganz unberechenbar und sehr brisant sind. Dann reagieren die primär entstehenden Körper leicht mit Chlor, das durch Nebenreaktionen fast stets auftritt, zum Teil weiter; die so entstehenden Gemische²⁾ sind dann meist recht schwer voneinander zu trennen. Die Umgehung beider Schwierigkeiten ist uns gelungen durch Anwendung einer geeigneten Apparatur³⁾ und durch Einleiten von Monoxyd bei tiefer Temperatur in sehr verdünnte Lösungen der Körper in Tetrachlorkohlenstoff⁴⁾, mit dem Chlormonoxyd, wie früher schon festgestellt wurde⁵⁾, erst bei langem Stehen reagiert.

²¹⁾ vergl. I. Mond, W. Ramsay und J. Shields, Z. a. Ch. **19**, 25, und zwar S. 53 [1896], **25**, 657, und zwar S. 683 [1898].

¹⁾ B. **33**, 714 [1900]. ²⁾ Solche entstehen z. B. bei der Einwirkung auf Äthylen.

³⁾ siehe weiter unten S. 569.

⁴⁾ oder in einem sehr großen Überschuß des reagierenden Körpers (hierbei Vorsicht vor Explosionen!) (Cyclohexen, Dichlor-äthylen!).

⁵⁾ B. **52**, 753 [1919].