

Diese Spezifität der Katalysatoren macht sich besonders im Bereich der Kohlenwasserstoffe geltend, wo wir von einer selektiven Katalyse<sup>5)</sup> sprechen können, die in Dehydrogenisations-Prozessen<sup>6)</sup> ihren Ausdruck findet.

Ein bestimmter Zusammenhang zwischen den Katalysatoren und der Form der Molekeln und somit auch mit ihrem dynamischen Zustand, der unter dem Einfluß des Kontakts und der Temperatur verändert wird, unterliegt keinem Zweifel.

Meine im Laufe mehrerer Jahre gemachten Beobachtungen über die Katalyse organischer Verbindungen haben mich mithin zu der gleichen Ansicht in bezug auf die katalytischen Erscheinungen geführt, wiesie Mendelejeff<sup>7)</sup> schon längst in so einfacher und origineller Form ausgesprochen hat, einer Ansicht, der sich späterhin Raschig<sup>8)</sup> und neuerdings, wie es scheint, auch Bodenstein<sup>9)</sup> angeschlossen haben.

Bei den Kontaktprozessen der Kohlenstoffverbindungen bedingt der Katalysator die Reaktion nicht nur durch seine Gegenwart, sondern auch dadurch, daß er im Prozeß die Rolle eines wirksamen Prinzips (Agens) spielt; seine Oberflächen-Energie ruft tiefgehende Veränderungen in der chemischen Natur der mit ihm in Berührung kommenden Substanzen hervor.

## 25. G. S. Hiers<sup>1)</sup> und Roger Adams: Über die Reduktion der *o*-Phenylen-essig-propionsäure und verschiedener aromatischer Amine mit Wasserstoff unter Verwendung von Platinoxyd-Platinschwarz als Katalysator (XII. Mitteilung).

(Eingegangen am 20. Oktober 1925.)

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung hat Helfer<sup>2)</sup> mitgeteilt, daß es ihm nicht gelungen sei, die *o*-Phenylen-essig-propionsäure,  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ , mit Wasserstoff und kolloidalem Platin (Skita<sup>3)</sup>) oder mit Platinoxyd-Platinschwarz (Adams<sup>4)</sup>) als Katalysator zu reduzieren, während er mit Platinschwarz (Willstätter<sup>5)</sup>) zum Ziel kam. Skita<sup>6)</sup> hat jedoch seinerzeit bereits vorausgesagt, daß bei richtiger Herstellung bzw. Anwendung das kolloidale Platin sich bei der oben erwähnten Säure als wirksamerer Katalysator erweisen sollte als das Platinschwarz und inzwischen auch durch Versuche nachgewiesen, daß bei korrekter Anwendung von kolloidalem Platin die Beschleunigung der Reaktion tat-

<sup>5)</sup> B. **45**, 3678 [1912].      <sup>6)</sup> B. **56**, 1249, 1716, 1718 [1923], **57**, 669 [1924].

<sup>7)</sup> ZR. **18**, 8 [1886].      <sup>8)</sup> Z. Ang. **19**, 1985 [1906].      <sup>9)</sup> A. **440**, 177 [1924].

<sup>1)</sup> Auszug aus der Doktor-Arbeit von G. S. Hiers; chem. Abteil. der Universität von Illinois.

Das für diese Untersuchung benötigte Platin wurde unter Zuhilfenahme einer Spende aus dem Bache-Fonds der National Academy of Science beschafft. Für diese Beihilfe möchten die Verfasser auch an dieser Stelle ihren verbindlichsten Dank aussprechen.

<sup>2)</sup> Helv. **6**, 785 [1923].      <sup>3)</sup> B. **45**, 3579 [1912].

<sup>4)</sup> a) Voorhees und Adams, Am. Soc. **44**, 1397 [1922]. Bezüglich der besten Darstellungsmethode des Katalysators vergl. b) Adams und Shriner, Am. Soc. **45**, 2171 [1923].

<sup>5)</sup> B. **45**, 1471 [1912].      <sup>6)</sup> B. **57**, 1977 [1924].

sächlich eine größere ist, und daß man kleinere Mengen des Katalysators und weniger Zeit gebraucht, als wenn man — wie Helfer — mit nach Willstätter dargestelltem Platinschwarz arbeitet.

Skita<sup>7)</sup> nimmt bei anderer Gelegenheit noch auf eine frühere Arbeit Bezug, in welcher er gezeigt hat, daß die Reduktion aromatischer Amine bei Anwendung von kolloidalem Platin bei weitem schneller verläuft als bei den älteren Versuchen mit Platinschwarz. Seine Ausführungen können aber leicht den Glauben erwecken, die feine Verteilung des kolloidalen Platins sei der bei weitem wichtigste Faktor hinsichtlich der bemerkenswerten Wirksamkeit dieses Katalysators, und es lasse sich vom kolloidalen Platin in allen Fällen erwarten, daß es sich bei Reduktionen — gleichgültig unter welchen Bedingungen — dem Platinschwarz als überlegen erweisen werde.

Nun ist aber in den letzten Jahren von Adams<sup>8)</sup> und seinen Mitarbeitern die katalytische Reduktion verschiedener organischer Verbindungen bei Gegenwart von Platinoxid-Platinschwarz sorgfältig untersucht worden. Hierbei hat sich immer wieder die ganz hervorragende Wirksamkeit dieses Katalysators feststellen lassen, und die Versuche führten zu dem Ergebnis, daß Platinoxid-Platinschwarz, falls es unter den richtigen Bedingungen hergestellt und angewendet wird, häufig, wenn nicht immer, ein besserer Katalysator<sup>9)</sup> ist als kolloidales Platin, selbst wenn man letzteres unter den bisher bekannt gewordenen günstigsten Bedingungen anwendet. Zur weiteren Begründung dieser Behauptung findet sich in der vorliegenden Mitteilung die Reduktion der *o*-Phenylen-essig-propionsäure, des Anilins, *N*-Methyl- und -Dimethyl-anilins, sowie des Benzylamins und des Trimethyl-phenyl-ammoniumchlorids mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinoxid-Platinschwarz als Katalysator beschrieben.

Helfer hat 10 g *o*-Phenylen-essig-propionsäure mit 5,5 g von nach Willstätter dargestelltem Platinschwarz in 150 ccm Eisessig bei Zimmertemperatur in 8 Stdn. oder in einem Fall, in welchem der Katalysator das Maximum seiner Wirksamkeit entfaltet, 6,9 g der Säure unter Verwendung der gleichen Menge des Katalysators in 2 Stdn. reduziert. Skita brachte ebenfalls 10 g der Säure in Anwendung und reduzierte diese in ungefähr 80 ccm einer wäßrigen Salzsäure unter Zusatz von 1 g kolloidalem Platin bei 50° und 3 Atm. Druck in 90 Minuten. Bei der vorliegenden Untersuchung wurden 10 g Säure in 150 ccm 95-proz. Äthylalkohol gelöst und mit 1 g Platinoxid-Platinschwarz bei 50° und 2–3 Atm. in 51 Min. reduziert. Das hierbei entstandene Hexahydroprodukt war, obwohl in quantitativer Ausbeute entstanden, anscheinend nicht so leicht zu reinigen, wie die von Skita und Helfer erhaltenen Präparate; wahrscheinlich bestand es aus einem

<sup>7)</sup> B. 52, 1521 [1919].

<sup>8)</sup> vergl. 4a) und b); a) Carothers und Adams, Am. Soc. 45, 1071 [1923]; b) Kaufmann und Adams, Am. Soc. 45, 3029 [1923]; c) Carothers und Adams, Am. Soc. 46, 1675 [1924]; d) Shriner und Adams, Am. Soc. 46, 1684 [1924]; e) Carothers und Adams, Am. Soc. 47, 1047 [1925]; f) Pierce und Adams, Am. Soc. 47, 1098 [1925]; g) Kern, Shriner und Adams, Am. Soc. 47, 1147 [1925]; h) Heckel und Adams, Am. Soc. 47, 1712 [1925]; Tuley und Adams, Am. Soc. 47, 3061 [1925].

<sup>9)</sup> Das Platinoxid-Platinschwarz wurde außerdem zur Reduktion von Aldehyden, Olefinen, aromatischen Säuren, Pyridin-Basen, Amino-phenolen und noch anderen als den oben genannten aromatischen Aminen benutzt.

Gemisch von Stereoisomeren<sup>10)</sup>. Es schmolz zunächst bei 73—77°, während die anderen Beobachter den Schmp. 107° gefunden haben. Bei dem recht schwer durchzuführenden Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt nur langsam an; auch die Darstellung des Na-Salzes, Umkrystallisieren desselben und Wiederabscheiden der Säure lieferte uns ein Produkt, das sich bereits bei 78—92° verflüssigte.

In der Tabelle I finden sich die Versuche über die Reduktion verschiedener Amine zusammengestellt, bei welchen äquivalente Mengen von Platin, entweder als Kolloid (nach Skita) oder als Schwarz (nach Adams), in Anwendung kamen. Bei den Versuchen mit kolloidalem Platin verwendeten wir die Basen als solche, bei den Experimenten mit Platinoxid-Platinschwarz jedoch in Form äquivalenter Mengen ihrer Hydrochloride.

Tabelle I. Reduktion von Aminen.

Menge in Molen	Art des Platin-Katalysators	Menge des Platins als Kolloid oder Schwarz in g	Lösungsmittel %-ig.	ccm	Temp. (°)	Zeit in Min.
Anilin.						
0.09	Kolloid	1.5	CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H 47	240	21	180
0.09	Kolloid	1.5	CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H 47	200	21	150
			+ 10 ccm HCl (konz.)			
0.1	Oxyd	1.5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .OH 75	200	20—25	41
0.09	Kolloid	1.5	CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H 47	240	55—60	25
0.1	Oxyd	1.5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .OH 75	200	50—55	28
N-Methyl-anilin.						
0.09	Kolloid	0.75	CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H 47	240	40—50	240—270
0.1	Oxyd	0.75	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .OH 75	200	50—55	26
0.32	Kolloid	1.5	CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H 42	240	80	240
0.32	Oxyd	1.5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .OH 75	200	70	133
N-Dimethyl-anilin.						
0.09	Kolloid	0.75	CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H 47	240	40—50	240—270
0.1	Oxyd	0.75	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .OH 75	200	50—55	34
0.32	Kolloid	1.5	CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H 42	240	80	240
0.32	Oxyd	1.5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .OH 75	200	70	240
Benzylamin.						
0.093	Kolloid	1.5	CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H 35	85	50—60	480
0.1	Oxyd	1.5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .OH 75	200	50—55	180

In Tabelle II sind die Ergebnisse weiterer Versuche über die Reduktion von Aminen wiedergegeben, bei welchen Platinoxid-Platinschwarz in weit geringeren Mengen und unter wechselnden Temperatur-Bedingungen verwendet wurde.

Aus den zu den Tabellen I und II vereinigten Zahlen lassen sich mehrere Schlußfolgerungen ziehen. Schon auf den ersten Blick ergibt sich mit voller

<sup>10)</sup> vergl. Coffey, R. 42, 387 [1923]. Wie beobachtet wurde, liefert auch die *o*-Phenylen-diessigsäure bei der Reduktion mit Platinschwarz ein ähnliches Gemisch von *cis-trans*-Isomeren.

Tabelle II.

Reduktion von Anilin, *N*-Methyl-anilin, *N*-Dimethyl-anilin und Benzylamin als Hydrochloride; 0.1 Mol. in 200 ccm 75-proz. Alkohol.

## Anilin-Hydrochlorid.

Menge des Katalysators		Temperatur (°)	Zeit in Min.	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> .NH <sub>2</sub> g	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> NH g
PtO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	=Pt				
1.888	1.5	20—25	41	4.9	3.4
1.888	1.5	50—55	28	2.2	5.3
1.256	1.0	20—25	48	5.5	3.0
1.256	1.0	50—55	26	2.7	4.9
0.5	0.4	20—25	86	4.5	3.2
0.5	0.4	50—55	53	3.5	4.2
0.3	0.24	20—25	128	4.4	3.4
0.25	0.20	20—25	145	4.6	3.3
0.25	0.20	50—55	64	3.6	4.1
0.2	0.16	20—25	385	4.3	3.4
0.1	0.08	20—25	705	4.3	3.5

*N*-Methyl-anilin-Hydrochlorid.

				C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> .NH.CH <sub>3</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> N.CH <sub>3</sub>
0.944	0.75	20—25	36	10.3	—
0.944	0.75	50—55	26	10.2	—
0.25	0.20	20—25	115	10.4	—
0.25	0.20	50—55	54	10.6	—
0.1	0.08	20—25	806	10.5	—
1.888 <sup>11)</sup>	1.5	70	133	24.6	9.2

*N*-Dimethyl-anilin-Hydrochlorid.

				C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> .N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> N.CH <sub>3</sub>
0.944	0.75	20—25	53	10.8	—
0.944	0.75	50—55	34	11.2	—
0.25	0.20	20—25	320	11.1	—
0.25	0.20	50—55	72	10.6	—
1.888 <sup>12)</sup>	1.5	70	240	32	—

## Benzylamin-Hydrochlorid.

				C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> .CH <sub>2</sub> .NH <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> .CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH
1.888	1.5	50—55	180	9.9	—
0.944	0.75	50—55	244	9.2	—
0.472	0.375	50—55	516	10.3	—

Deutlichkeit, daß unser Platinoxid-Platinschwarz ein sehr wirksamer Katalysator für die Reduktion dieser Verbindungen ist. Besonders beachtenswert erscheint aber, daß unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen ein geringerer Betrag an Platinoxid-Platinschwarz-Katalysator erforderlich war, als sich zwecks Erreichung des gleichen Reduktions-Betrages bei früheren Versuchen mit kolloidalem Platin als notwendig erwiesen hatte. Schon

<sup>11)</sup> Zu diesem Versuch wurden 35 g verwendet.

<sup>12)</sup> Zu diesem Versuch wurden 39 g verwendet.

verhältnismäßig geringe Mengen des Platinoxid-Platinschwarz-Katalysators führten die vollständige Reduktion der Amine herbei, obwohl in diesem Fall viel Zeit erforderlich war; will man eine vollständige Reduktion der Amine erzielen, so muß die Konzentration des kolloidalen Platins hoch sein. Vergrößert man aber die Konzentration des verwendeten Platinoxid-Platinschwarz-Katalysators über einen bestimmten Betrag hinaus, während man die übrigen Versuchsbedingungen unverändert läßt, so hat dies anscheinend keine Verkürzung der zur Reduktion erforderlichen Zeit zur Folge. Steigert man die Temperatur, so ist der der Reduktion unterliegende Anteil der Substanz beim kolloidalen Platin größer als beim Platinschwarz.

Die Darstellung des Platinoxid-Platinschwarzes direkt in der reagierenden Mischung, welche einen Katalysator mit frischer, sauberer Oberfläche ergibt, dürfte vielleicht die gesteigerte Wirksamkeit eines solchen Katalysators gegenüber einem nach den älteren Methoden dargestellten Präparat ohne weiteres erklären. Dagegen läßt sich nicht so leicht eine Deutung für seine größere Wirksamkeit im Vergleich zum kolloidalen Platin finden, und die theoretischen Folgerungen, die man aus den von uns erhaltenen Resultaten ableiten könnte, erscheinen aus dem Grunde wenig beweiskräftig, weil bei den Reduktionen mit Platinschwarz etwas abweichende Bedingungen gegenüber denen innegehalten wurden, die beim kolloidalen Katalysator in Anwendung kamen. Die Reduktionen verliefen, soweit dies untersucht wurde, mit dem Platinoxid-Platinschwarz rascher, obwohl es andererseits als wahrscheinlich zu gelten hat, daß unter gewissen Bedingungen hinsichtlich der Temperatur, des Lösungsmittels usw. das kolloidale Platin bei der Reduktion einer gegebenen Substanz vielleicht wirksamer sein wird als das Platinschwarz unter den gleichen Bedingungen. Unter im übrigen identischen Verhältnissen hat das Platinoxid-Platinschwarz gegenüber dem kolloidalen Platin unter anderem jedoch den Vorteil voraus, daß es in der Regel ein einfacheres Verfahren bei der Isolierung des Reaktionsproduktes zuläßt, das in diesem Fall nur im Abfiltrieren und im Verdampfen des Lösungsmittels besteht.

Die Reduktion der salzsauren Amine wurde in alkoholischer Lösung vorgenommen, da voraufgehende Versuche gezeigt hatten, daß der Alkohol das beste und allgemeinste Lösungsmittel für katalytische Reduktionen mit Platinoxid-Platinschwarz ist. Willstätter hat dagegen hinsichtlich seines Platinschwarzes mit dem Eisessig sehr gute Erfahrungen gemacht; soweit unsere Versuche in dieser Richtung reichen, steht bei dem Schwarz aus Platinoxid die Essigsäure hinter dem Alkohol zurück.

Tabelle III.

Reduktion von 0.1 Mol. (12.9 g) Anilin-Hydrochlorid mit 0.25 g Platinoxid, das vor dem Zugeben der Substanz reduziert worden war, in 200 ccm Lösungsmittel bei 50° und 2—3 Atm. Druck.

Zusammensetzung des Lösungsmittels:		Zur Reduktion benötigte Zeit:
Alkohol	Wasser	
200 ccm (absol.)	0 ccm	113 Min.
200 ccm (95-proz.)	0 ccm	51 „
150 ccm (95 „ )	50 ccm	64 „
100 ccm (95 „ )	100 ccm	103 „
50 ccm (95 „ )	150 ccm	149 „
0 ccm (95 „ )	200 ccm	195 „

Die Art des Lösungsmittels ist im übrigen zweifellos ein wichtiger Faktor. Eine ausgedehnte Studie über die verschiedenen Solvenzien wurde allerdings von uns nicht ausgeführt, vielmehr der 75-proz. Alkohol gewählt, nicht weil er in dieser Konzentration notwendigerweise die maximale Beschleunigung der Reduktion gestattet, sondern weil er das beste Lösungsmittel für sämtliche Amine, die zur vergleichenden Untersuchung gelangten, darstellt. Den Einfluß, den die relativen Mengen Wasser und Alkohol hinsichtlich einer Beschleunigung der Reduktion ausüben, läßt sich leicht aus der Tabelle III ersehen.

Das salzsaure Amin wurde stets zunächst als solches isoliert und dann erst im Alkohol gelöst, da frühere Versuche gezeigt hatten, daß man zu weit weniger befriedigenden Ergebnissen kommt, wenn man die Salzsäure einfach zu einer alkoholischen Lösung der Base hinzufügt.

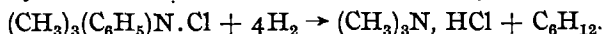
Skita hat beobachtet, daß sich sekundäre und tertiäre Amine weit leichter reduzieren lassen als primäre. Bei allen unseren Versuchen mit Platinoxid-Platinschwarz ergab sich jedoch, daß Monomethyl-anilin schneller als Anilin und dieses wiederum schneller als Dimethyl-anilin reduziert wird. Diese Versuche, von welchen viele im experimentellen Teil dieser Arbeit nicht mit aufgeführt sind, wurden mit verschiedenen Proben der genannten drei Amine durchgeführt, ergaben jedoch stets das gleiche Resultat.

Die Produkte der Reduktion waren in allen Fällen die gleichen, die auch von Skita erhalten worden sind. Es ist jedoch bemerkenswert, daß bei der Reduktion des Anilins die Ausbeuten an Cyclohexyl- und Dicyclohexylamin bei kleinen Abänderungen der Reaktionsbedingungen nicht so ausgesprochen wechselten wie bei der Verwendung von kolloidalem Platin. Wie auch Skita festgestellt hat, bewirkte eine Steigerung der Temperatur die Tendenz zum Anwachsen der Ausbeuten an dem sekundären Amin, bei unseren Versuchen allerdings niemals bis zum Ausschluß des primärenamins. Nur bei einem Versuch mit Monomethyl-anilin, bei welchem mit großen Mengen Platin und bei einer verhältnismäßig hohen Temperatur gearbeitet wurde, ließ sich im Reaktionsprodukt Methyl-dicyclohexylamin nachweisen, aber auch nur in sehr geringer Menge. Alle anderen Versuche lieferten ausschließlich Methyl-cyclohexylamin. Die Reduktion des Dimethyl-anilins ergab als einziges Produkt Dimethyl-cyclohexylamin, und ebenso entstand aus Benzylamin nur das Hexahydro-benzylamin.

Die Konstanten der verschiedenen Reduktionsprodukte stimmten mit den von Skita angegebenen überein. Nur eine neue Tatsache von allgemeinerem Interesse wurde festgestellt, und zwar in bezug auf das Cyclohexylamin. Das betreffende Produkt bildete mit Wasser ein konstant siedendes Gemisch, das unter 748 mm Druck bei 94–95° überdestillierte, während das reine Amin unter 744 mm Druck bei 132–133° siedete. Das Wasser ließ sich aus dem Gemisch nur durch sehr intensives Trocknen entfernen; das einzige Agens, welches in dieser Hinsicht befriedigende Resultate zeitigte, war das metallische Natrium.

Das Trimethyl-phenyl-ammoniumchlorid läßt sich nur sehr langsam reduzieren. 0.1 Mol. erforderte bei Verwendung von 0.20 g Platinoxid-Platinschwarz bei 20–25° und 2–3 Atm. 32 Stdn. bis zu vollständiger Reduktion, und unter diesen Bedingungen wurden dann nicht, wie zu er-

warten, 3, sondern 4 Mol. Wasserstoff verbraucht. Im Reaktionsprodukt fanden sich Cyclohexan und salzsaures Trimethylamin:



In Anbetracht der geringen Mengen, die entstanden waren, und der erheblichen Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs war es schwierig, das gesamte Cyclohexan zu isolieren, immerhin aber ließen sich 62% der berechneten Menge erhalten. Das Trimethylamin-Hydrochlorid konnte dagegen in der berechneten Menge nachgewiesen werden.

Die ausgesprochene Neigung des Platinoxid-Platinschwarzes, Aldehyde zu adsorbieren, ist bereits in früheren Mitteilungen hervorgehoben worden, in welchen gleichzeitig auch der große Einfluß ausführlich besprochen wurde, den Spuren von Eisen(II)-Salzen auf die Wirksamkeit des Platinoxid-Platinschwarz-Katalysators ausüben. So verursachte z. B. Ferrochlorid eine ungeheure Zunahme der Wirksamkeit des Katalysators bei der Reduktion von Aldehyden; ferner hatte sich ergeben, daß Sauerstoff den Katalysator bei diesen Versuchen reaktivierte. Im Gegensatz hierzu wirkten Spuren von Ferrosalzen bei der Reduktion von Aminen als Katalysator-Gift und erniedrigten den Ertrag an reduziertem Produkt. Ferner ließ sich in diesem Fall ein erschöpfter Katalysator durch Sauerstoff nicht wieder beleben. Möglicherweise ist jedoch mit anderen Salzen ein aktivierender Einfluß zu erzielen.

### Beschreibung der Versuche.

**Katalysator:** Das für unsere Versuche verwendete Platinschwarz wurde durch Reduzieren von Platinoxid hergestellt, das nach der Vorschrift von Adams und Shriner<sup>4b)</sup> durch Schmelzen von Platinchlorwasserstoffsäure mit Natriumnitrat bei 500—550° gewonnen wurde. Die Platinchlorwasserstoffsäure war ein käufliches Produkt, das jedoch, wie vorläufige Versuche gezeigt hatten, einen Katalysator von gleicher Wirksamkeit lieferte, wie die spektroskopisch reine Säure. Ein Oxyd, das von einer Platinchlorwasserstoffsäure stammte, welche direkt aus bereits gebrauchtem Platinschwarz hergestellt worden war, ergab einen Katalysator, der sich bei der Reduktion von Aminen als von geringerer Wirksamkeit erwies.

***o*-Phenylen-essig-propionsäure:** Die Säure wurde unter Beachtung der von Helfer<sup>2)</sup> mitgeteilten Einzelheiten dargestellt. Das Rohmaterial wurde 3-mal aus Wasser unter Zusatz von Absorptionskohle (Norit) umkrystallisiert und erst dann der Reduktion unterworfen, da einige orientierende Versuche gezeigt hatten, daß eine so durchgreifende Reinigung unbedingt notwendig ist. Das Präparat schmolz bei 140—141°.

**Die Amine:** Die reinsten, im Handel erhältlichen Proben wurden zweimal unter vermindertem Druck destilliert und die innerhalb 3° übergelenden Anteile für sich aufgesammelt. Diese Fraktionen wurden dann in trockenem Äther gelöst und durch Einleiten eines trocknen Stromes von Chlorwasserstoff in die Hydrochloride verwandelt. Die so entstandenen Salze wurden abfiltriert, mit wasserfreiem Äther gewaschen und schließlich getrocknet.

Das salzsaure Salz des *N*-Dimethyl-anilins, das sich als stark hygroskopisch erwies, wurde sogleich in Alkohol gelöst und ohne Verzug reduziert. Ließ man die Probe vor der Reduktion einige Zeit stehen, so hatte dies unbedingt einen sehr langsamen Verlauf der Reduktion zur Folge.

Reines Trimethyl-phenyl-ammoniumchlorid wurde durch Überführen des entsprechenden rohen Jodids mittels Silberoxyds in das Hydroxyd und dessen Verwandlung in das Chlorid durch Salzsäure dargestellt.

**Apparat:** Die von uns benutzte Apparatur war der in einer früheren Mitteilung<sup>4a)</sup> beschriebenen ähnlich. Bei einer höheren Zimmertemperatur erfordernden Versuchen wurde eine Heizrolle aus Nichrom-Draht um das Gefäß gewickelt und ein Widerstand vorgeschaltet, der die bestgeeignete Temperatur ergab.

## Ausführung der Reduktion.

Das Platinoxid wurde zusammen mit 100 ccm 95-proz. Alkohol in das Reduktionsgefäß gebracht und mit Wasserstoff unter einem Druck von 2–3 Atm. ungefähr 2 Min. geschüttelt, bis sich das Platinschwarz gebildet hatte. Dann wurde 0.1 Mol. des salzsauren Amins, gelöst in einem Gemisch von 50 ccm Wasser und 50 ccm 95-proz. Alkohol, hinzugegeben, der Apparat evakuiert und hierauf Wasserstoff eintreten gelassen, worauf die Reduktion begann. Hierbei wurde genügend stark geschüttelt, so daß unter sonst gleichbleibenden Bedingungen ein weiterer Zuwachs an Geschwindigkeit des Schüttelns niemals die Geschwindigkeit der Reduktion vergrößerte.

Die Reduktion des Platinoxides zum Platinschwarz kann in Gegenwart oder auch in Abwesenheit der Substanz vorgenommen werden, die reduziert werden soll. Hierbei ist jedoch ganz allgemein ein Unterschied in dem Betrage festzustellen, in welchem die zu untersuchende Substanz reduziert wird: Wird das Platinschwarz in Gegenwart des Amins dargestellt, so pflegt der Anteil an reduziertem Produkt nicht ganz so groß zu sein, als wenn man es in Abwesenheit des Amins darstellt. So wurden für die Reduktion von salzsaurem Anilin 75 Min. gebraucht, während nur 64 Min. erforderlich waren, wenn man das Platinoxid reduzierte, bevor es dem Reaktionsgemisch hinzugefügt wurde.

Veränderungen in der Menge des verwendeten Lösungsmittels üben ebenfalls einen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reduktion aus, wie sich beispielsweise aus der Tatsache ergibt, daß 1 g Platin (entspr. 1.256 g  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) in 75-proz. Alkohol und 0.1 Mol. Anilin-Hydrochlorid bei 50–55° zur vollständigen Reduktion bei Anwesenheit von 100 ccm Lösungsmittel 38 Min., von 150 ccm 30 Min. und von 200 ccm 26 Min. erforderten. Beim salzsauren Anilin sind 200 ccm Alkohol unbedingt erforderlich, wenn man bei niedriger Temperatur arbeitet, da das Dicyclohexylamin-Hydrochlorid, eines der Reduktionsprodukte, sich beim Vorhandensein von geringeren Mengen des Solvens leicht aus der Flüssigkeit ausscheidet und eine Ausfällung des Katalysators verursacht. Verringert man beim Trimethylphenyl-ammoniumchlorid den Alkohol-Gehalt des Lösungsmittels auf 40%, so kommt die Reduktion zum völligen Stillstand; absol. Alkohol, Eisessig oder Wasser ließen sich hier überhaupt nicht verwenden.

Reduktion der *o*-Phenylen-essig-propionsäure.

Das bei dieser Verbindung angewendete Verfahren war im allgemeinen das gleiche wie sonst, nur wurde das Platinoxid in 50 ccm 95-proz. Alkohol reduziert und eine Lösung von 10 g der Säure in 100 ccm 95-proz. Alkohol hinzugefügt. Die Reduktion selbst wurde bei 50° ausgeführt und erforderte bis zur Absorption der theoretischen Menge Wasserstoff 51 Minuten. Nach dem Abfiltrieren des Platinschwarzes wurde der Alkohol verdampft, worauf das hierbei hinterbleibende Öl, nachdem es einige Zeit gestanden hatte, erstarrte. Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin veränderte den Schmp. 73–77° des Rohproduktes nicht. Krystallisieren des Natriumsalzes und Wiederausfällen der Säure ergab ein bei 78–92° flüssig werdendes Produkt; der für die reine Säure angegebene Schmelzpunkt von 107° konnte in keinem Fall erreicht werden. Da die Substanz jedoch gute Analysenzahlen und bei der Neutralisation mit Alkali auch das richtige Äquivalentgewicht ergab, so könnte sie ein Stereoisomeres der von Helfer gewonnenen Säure sein; vielleicht stellt sie aber auch ein Gemisch von zwei Isomeren dar.



0.1998 g Sbst.: 0.4438 g CO<sub>2</sub>, 0.1510 g H<sub>2</sub>O. — 0.1558 g Sbst.: 0.3514 g CO<sub>2</sub>, 0.1201 g H<sub>2</sub>O. — 0.2317 g erforderten zur Neutralisation 17.61 ccm 0.1212-n. Natronlauge.  
0.1415 g erforderten zur Neutralisation 10.81 ccm 0.1212-n. Natronlauge.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 61.64, H 8.47, Neutralisat.-Äquiv. 107.  
Gef. „ 60.89, 61.52, „ 8.50, 8.63, „ „ 107.8, 109.1.

#### Reduktion von Aminen.

Auch hier war unsere Arbeitsmethode die allgemein übliche. War die Reduktion beendet, so filterten wir den Katalysator ab und verdampften das Solvens. Das so gewonnene salzsaure Salz des reduziertenamins wurde mit etwa 25 ccm Wasser behandelt, dann ein Überschuß an konz. Natronlauge hinzugefügt und das freigemachte Amin abgetrennt. Die wäßrigen Anteile wurden 3-mal mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt und dann zu der Hauptmenge desamins hinzugegeben. Das Gemisch wurde hiernach zunächst über festem Ätznatron und schließlich über metallischem Natrium getrocknet. Beim Fraktionieren mit Hilfe eines modifizierten Claisenschen Kolbens<sup>13)</sup> wurden die Amine in reinem Zustande in den aus der Tabelle ersichtlichen Mengen gewonnen.

Als Kochpunkte wurden beobachtet:

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.NH<sub>2</sub>...132—133° bei 744, 35—36° bei 26 mm Druck;  
C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>NH...248—250° bei 744, 136—138° bei 26 mm Druck;  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)NH...145—147° bei 748 mm Druck;  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)N...159—161° bei 748 mm Druck;  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>N...263—265° bei 749, 140—141° bei 26 mm Druck;  
C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>...161—162° bei 748 mm Druck.

Mischt man das Cyclohexylamin mit Wasser und destilliert, so beobachtet man ein konstant siedendes Liquidum, das unter 748 mm bei 94—95° übergeht; die Analyse zeigte, daß es aus 59.2% Cyclohexylamin und 40.8% Wasser bestand. Beim Dimethyl-cyclohexylamin, Methyl-cyclohexylamin, Dicyclohexylamin und Hexahydro-benzylamin konnten wir dieses Phänomen nicht beobachten.

#### Reduktion des Trimethyl-phenyl-ammoniumchlorids.

Nach der Reduktion mit Hilfe des von uns allgemein angewendeten Verfahrens und dem Abfiltrieren des Platins wurde der Alkohol unter gewöhnlichem Druck abdestilliert. Aus den ersten 50 ccm des Destillats schied sich 5.2 g Cyclohexan ab, das mittels seiner physikalischen Konstanten identifiziert wurde. Beim völligen Eindampfen des Reaktionsgemisches hinterblieben 9.5 g salzsaures Trimethylamin vom Schmp. 280—282°.

0.3634 g Sbst. verbrauchten 43.11 ccm 0.08831-n. AgNO<sub>3</sub>,  
0.3893 „ „ „ 46.32 „ „ „ „  
C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N, HCl. Ber. Cl 37.17. Gef. Cl. 37.13, 37.24.

#### Zusammenfassung.

Der durch Schmelzen von reiner Platinchlorwasserstoffsäure mit Natriumnitrat hergestellte Platinoxid-Platinschwarz-Katalysator hat sich dem nach Willstätter dargestellten Platinschwarz und dem nach den Angaben von Skita bereiteten kolloidalen Platin bei der katalytischen Reduktion von *o*-Phenylen-essig-propionsäure und verschiedenen aromatischen Aminen als überlegen erwiesen.

Urbana, Illinois.

<sup>13)</sup> vergl. „Organic Syntheses“, Bd. I, S. 40 (J. Wiley and Sons).