

Zur Bestimmung des Wasserstoff-Verbrauchs wurde das  $\text{RuBr}_3$  in 90 ccm 96-proz. Alkohol, dem 10 ccm 10-proz. Bromwasserstoffsäure zugesetzt waren, reduziert.

Wasserstoff-Verbrauch: 0.2504 g Ru: 38.4 ccm  $\text{H}_2$  (721 mm, 15.0° bzw. 13.6°).

Ber.  $\text{Ru}^{\text{I}}$  55.2 ccm  $\text{H}_2$  (red.),  $\text{Ru}^{\text{II}}$  27.6 ccm  $\text{H}_2$  (red.). Gef. 33.1 ccm  $\text{H}_2$  (red.).

0.2425 g Ru: 37.3 ccm  $\text{H}_2$  (719 mm, 15.1° bzw. 13.4°).

Ber.  $\text{Ru}^{\text{I}}$  53.4 ccm  $\text{H}_2$  (red.),  $\text{Ru}^{\text{II}}$  26.7 ccm  $\text{H}_2$  (red.). Gef. 31.9 ccm  $\text{H}_2$  (red.).

Es wird hier ebenfalls 1 Äquivalent Wasserstoff pro Atom Ruthenium verbraucht.

Die Ausmessung des Absorptionsspektrums ergab folgende Werte:  $\text{RuBr}_3$ -Konzentration 0.00064-mol: Auslöschung von 670.0  $\mu\mu$  bis Ultraviolett.  $\text{RuBr}_2$ -Konzentration 0.00064-mol: Auslöschung von 706.0  $\mu\mu$  bis Ultrarot und von 542.0  $\mu\mu$  bis Ultraviolett (Schichtdicke 47 mm).

#### Reduktionsversuche mit $\text{RuJ}_3$ .

Trotz langwieriger Versuche gelang es nicht, beträchtliche Mengen von  $\text{RuJ}_3$  in einem Lösungsmittel in Lösung zu bringen, sogar die schon von Gutbier<sup>15)</sup> beschriebene rote Lösung in konz. Ammoniak enthält nur geringe Mengen des Jodides. In geringer Menge löst sich  $\text{RuJ}_3$  in Alkohol, der mit trockenem Ammoniak gesättigt ist. Man erhält so eine grüne Lösung, die bei der Hydrierung Wasserstoff aufnimmt, wobei die grüne Farbe in blau übergeht.

Wir haben damit bewiesen, daß die drei untersuchten Halogenide des Rutheniums in der zweiwertigen Form existenzfähig sind.

### 462. Wilhelm Traube und Willi Lange: Bemerkungen zu der Abhandlung: „Zur Frage der katalytischen Dehydrierung“, von Heinrich Wieland und F. Gottwalt Fischer.

(Eingegangen am 8. November 1926.)

Es sei uns gestattet, auf die Ausführungen kurz einzugehen, die H. Wieland und F. G. Fischer<sup>1)</sup> an unsere vor einiger Zeit an dieser Stelle veröffentlichte Arbeit: „Beiträge zur Kenntnis der Reduktions-, Oxydations- und Autoxydationsvorgänge“<sup>2)</sup> knüpfen.

1. Wieland und Fischer wenden sich gegen die von uns vertretene Auffassung, daß der auch ohne Gegenwart eines Katalysators stattfindende, von Wasserstoff-Entwicklung begleitete Übergang der Chrom(II)-Salze in wäßriger Lösung in Chrom(III)-Salze durch Zerlegung der Moleküle des Wassers zustande kommt. Wir bemerken hierzu, daß es sich hier keineswegs um eine spezielle Ansicht unsererseits handelt, sondern um eine Tatsache, die ohne jede weitere Voraussetzung aus dem hohen Reduktionspotential der Chrom(II)-Verbindungen folgt<sup>3)</sup>. Letztere müssen hiernach gegenüber Wasser das gleiche Verhalten zeigen wie die ein ähnlich hohes Reduktionspotential besitzenden Metalle,

<sup>15)</sup> Gutbier, Z. a. Ch. **45**, 181 [1905].

<sup>1)</sup> B. **59**, 1191 [1926]. <sup>2)</sup> B. **58**, 2773 [1925].

<sup>3)</sup> Eine Zusammenstellung der hierauf sich beziehenden Arbeiten findet sich in A. Beggs Handbuch der anorganischen Chemie, IV. Bd., 1. Abt., 2. Hälfte, S. 50.

d. h. sie zersetzen gleich diesen das Wasser unter Entbindung freien Wasserstoffs, indem sie sich oxydieren.

Um diese durch Chrom(II)-Salze aus wäßrigen Lösungen bewirkte Wasserstoff-Entwicklung als Dehydrierungsvorgang erscheinen zu lassen, sind Wieland und Fischer ihrerseits genötigt, eine ad hoc konstruierte Hypothese einzuführen, indem sie meinen, es könnten sehr wohl die Chrom(II)-Salze Konstitutionswasser komplex eingelagert enthalten. Diese hypothetischen wasserstoff-haltigen Verbindungen sollen dann der Dehydrierung unterliegen können.

Wir glauben nicht, daß diese durch keine reale Tatsache gestützte und recht komplizierte Vorstellungsweise die Annahme einer durch die Salze bewirkten Wasser-Zersetzung ersetzen kann, die sich aus wohldefinierten und ihrer Größe nach bestimmten Eigenschaften eben dieser Salze zwanglos ergibt. Da, wie bemerkt, die Wasserstoff-Entwicklung durch Chrom(II)-Salze aus wäßrigen Lösungen auch ohne Gegenwart eines Acceptors bzw. Katalysators erfolgt, ist es wohl überhaupt nicht angängig, dabei von einer „Dehydrierung“ im Sinne von Wielands Theorie zu sprechen. Denn nach letzterer gehört zu einer Dehydrierung immer ein Stoff, der den Wasserstoff aktiviert. Eines solchen bedarf es bei den Chrom(II)-Salzen aber gerade nicht.

Der Übergang der Chrom(II)- in die Chrom(III)-Salze wird durch sehr verschiedene Substanzen beschleunigt; außer durch Edelmetalle auch durch Stoffe wie Kieselsäure<sup>4)</sup>, welch letztere gewiß nicht als Wasserstoff-Aktivator im Sinne von Wielands Theorie gelten kann.

Ein weniger hohes Reduktionspotential wie die Chrom(II)-Salze besitzen die Eisen(II)-Verbindungen. Diese, speziell das Ferrohydroxyd und Ferrocyanat, zersetzen darum, wie wir feststellten, das Wasser erst bei Gegenwart von Palladium, und zwar dann in gekoppelter Reaktion mit der mit positiver Bildungswärme verlaufenden Entstehung von Palladiumwasserstoff. Es besteht auch hier völliger Parallelismus zu dem Verhalten gewisser Metalle. Auch Metalle mit geringerer Bildungswärme ihrer Hydroxyde vermögen dann das Wasser zu zersetzen, wenn die fehlende Energie durch eine gekoppelte Reaktion geliefert wird. Die von Wieland und Fischer versuchte Einordnung der obigen an den Eisenverbindungen beobachteten Reaktion in die Dehydrierungsvorgänge trägt dagegen in nichts gerade dieser hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit zwischen Chrom(II)- und Eisen(II)-Verbindungen bestehenden Verschiedenheit Rechnung.

2. Wieland nimmt bekanntlich an, daß bei der gegenseitigen Einwirkung von Kohlenoxyd, Wasser und Palladium, die unter Bildung von  $\text{Pd}_2\text{H}$  und  $\text{CO}_2$  erfolgt, das  $\text{CO}$  erst Wasser anlagert unter Bildung von Ameisensäure, die dann in bekannter Weise durch  $\text{Pd}$  dehydriert, d. h. in  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  gespalten werden soll. Wir wiederholten den Versuch<sup>5)</sup>, ersetzten aber das Wasser durch alkoholische Natronlauge. Da Formiate in alkoholischer Lauge von bestimmter Konzentration durch  $\text{Pd}$  innerhalb einiger Stunden meßbar nicht dehydriert werden, so mußte, wenn die Oxydation des  $\text{CO}$  — die auch bei Gegenwart der alkoholischen Lauge glatt vor sich geht — unter Zwischenbildung von Ameisensäure erfolgte, das Formiat bis zum Ende des Versuchs erhalten bleiben. Der Versuch ergab aber, daß

<sup>4)</sup> Doering, J. pr. [2] 66, 65.

<sup>5)</sup> l. c.

Ameisensäure in keinem Stadium nachweisbar ist, und es blieb hiernach nur der Schluß übrig, daß die Oxydation des CO hier nicht auf dem Wege über die Ameisensäure, sondern direkt, d. h. unter Zersetzung der Wassermoleküle — wiederum in gekoppelter Reaktion mit der Entstehung von  $\text{Pd}_2\text{H}$  — erfolgt. Wieland und Fischer meinen hierzu, unser Standpunkt wäre unanfechtbar, wenn die fragliche Reaktion sich in homogener Lösung abspielen würde. Für Reaktionen jedoch, die sich an Oberflächen im heterogenen System abspielen, schien es ihnen nicht so zu sein. Unsere Versuche widerlegten nicht die Möglichkeit, daß die Ameisensäure, die sich nach Wielands Ansicht am Kontakt aus CO und  $\text{H}_2\text{O}$  intermediär bildet, an der aktiven Oberfläche mit so großer Geschwindigkeit<sup>6)</sup> alsbald in  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  zerfiele, daß auf dem viel langsameren Wege der Diffusion keine nachweisbaren Mengen davon in die Lösung gelangen könnten. Hierzu ist Folgendes zu sagen: Eine Hydratisierung des Kohlenoxyds zu Ameisensäure unter dem Einfluß des Palladiums ist von vornherein unwahrscheinlich — eine wasser-anlagernde Wirkung ist am Palladium noch niemals beobachtet worden —, und die Annahme einer solchen Hydratisierung wird von Wieland vielleicht nur gemacht, um den Prozeß als Dehydrierungsvorgang demonstrieren zu können. Wenn nun auch, wie Wieland hervorhebt, die fraglichen Vorgänge im heterogenen System sich abspielen, so ist doch die flüssige Phase jedenfalls homogen. Es ist darum eine künstliche Annahme Wielands, daß das Kohlenoxyd gerade mit den Wasser- und nicht mit den Alkali-Molekülen der flüssigen Phase sich verbinden solle. Wenn man einmal dem Gedankengang Wielands folgen wollte, so läge doch jedenfalls die Annahme viel näher, daß sich das Kohlenoxyd an das in der Flüssigkeit befindliche Alkalihydroxyd unter Bildung von Formiat anlagern würde. Denn die Vereinigung des Kohlenoxyds mit Alkali vollzieht sich, wie bekannt, viel leichter als diejenige des Kohlenoxyds mit den Molekülen des Wassers. Wo in der Flüssigkeit aber Kaliumhydroxyd-Moleküle sich befinden, sind auch Wasser- und Alkohol-Moleküle vorhanden, und dieses Lösungsmittel-Gemisch müßte dann eben das Formiat vor der Zersetzung durch das Palladium schützen. Dieser Schluß erscheint uns unanfechtbar und jedenfalls durch einen allgemein gehaltenen Hinweis auf die Inhomogenität des Systems nicht zu erschüttern.

Wieland hat das große Verdienst, viele Vorgänge, die früher als echte Oxydationsprozesse angesehen wurden, als Dehydrierungsvorgänge erkannt zu haben. In dem Bestreben, seine Anschauungsweise auf möglichst viele Fälle anzuwenden, geht er aber offenbar zu weit. Die Anwendung der Dehydrierungstheorie auf die Fälle, von denen hier oben die Rede war, ist jedenfalls nur möglich unter Einführung willkürlicher, auf keine Realitäten sich stützender Voraussetzungen und Hilfs-Hypothesen.

<sup>6)</sup> Früher ist Wieland bezüglich der Geschwindigkeit der Dehydrierung der Ameisensäure durch Palladium anderer Meinung gewesen und nahm im Gegenteil an, daß gewisse Mengen derselben bis zum Schluß der Versuche erhalten bleiben. Nach unseren Beobachtungen verläuft besonders in alkalischer Lösung — auch wenn diese keinen Alkohol enthält — die Zerlegung der Ameisensäure durch Palladium durchaus nicht mit großer Geschwindigkeit, sondern in so mäßigem Tempo, daß Ameisensäure nach Verlauf einiger Stunden, d. h. der gewöhnlichen Dauer der Versuche, sicher noch nachweisbar sein müßte. — In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit (B. 59, 1513 [1926]) zeigen auch Paal und Poethke, daß die Zersetzung der Formiate durch Palladium keineswegs schnell und nicht immer vollständig verläuft.

Daß Oxydationen unter Wasser-Zersetzung erfolgen, wie z. B. diejenigen vieler Metalle, wird natürlich auch von Wieland nicht bestritten. Wenn ein solcher Vorgang bei den Metallen möglich ist, warum soll eine Wasser-Zersetzung nicht auch durch Chrom(II)-Salze oder durch Kohlenoxyd erfolgen können? Hier einen Unterschied konstruieren zu wollen<sup>7)</sup>, ist durch nichts gerechtfertigt. Eine unbefangene Würdigung der Tatsachen muß vielmehr dazu führen, eine Zersetzung der Wasser-Moleküle auch bei der Oxydation der oben genannten und zahlreicher anderer Verbindungen anzunehmen.

**463. Eduard de Barry Barnett, James Wilfred Cook und Marcus Aurelius Matthews: Über Alkyl-anthracene und „Transannular-tautomerie“ (II).**

[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1926.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß 9-Methyl-, 9,10-Dimethyl- und 9-Methyl-10-phenyl-anthracen eine „Transannular-tautomerisation“ vom 3-Kohlenstoff-Typus erleiden können, so daß die Behandlung dieser Kohlenwasserstoffe mit Brom in der Kälte zu einer Substitution in der Methylgruppe führt. Da nun Chlor-Atome in  $\alpha$ -Stellung einen tiefgreifenden Einfluß auf die *meso*-Kohlenstoff-Atome ausüben<sup>2)</sup>, so war es offensichtlich von Bedeutung, das Verhalten der *ms*-Alkyl-anthracene mit dem der entsprechenden Verbindungen zu vergleichen, welche Chlor-Atome in den Stellungen 1 und 5 enthalten. Die bei diesen Versuchen gewonnenen Resultate sind von erheblichem Interesse, obschon sie zu weniger beweiskräftigen Resultaten führten, als erhofft werden durfte.

Die 9-Alkyl-1,5-dichlor-anthracene sollten durch Einwirkung von Alkyl-magnesiumverbindungen auf 1,5-Dichlor-anthron (I) leicht zu erhalten sein, d. h. nach einem synthetischen Verfahren, welches zuerst von Krollpfeiffer und Branscheid<sup>3)</sup>, sowie Sieglitz und Marx<sup>4)</sup> angewandt und dann von Barnett und Matthews<sup>5)</sup> weiter ausgebaut wurde. Diese Erwartung ging indessen nur teilweise in Erfüllung: Die Methyl-, Äthyl- und Benzyl-derivate ließen sich zwar auf diesem Wege sämtlich leicht aus dem 1,5-Dichlor-anthron darstellen, das Verfahren versagte jedoch, als Versuche unternommen wurden, es in analoger Weise auch zur Gewinnung der *n*- und *i*-Propyl-, *n*-Butyl- und *i*-Amylverbindungen heranzuziehen; denn in diesen letzterwähnten Fällen ergaben sich als Hauptprodukte unverändertes Anthron und 1,5-Dichlor-anthracen. Die auf diesem Wege ganz besonders leicht zugängliche Benzylverbindung soll den Gegenstand einer späteren Mitteilung bilden, die vorliegende Abhandlung sich dagegen nur mit dem Methyl- und Äthyl-derivat beschäftigt.

<sup>7)</sup> vergl. hierzu den von Wieland verfaßten Abschnitt in Oppenheimers Handbuch der Biochemie, 2. Auflage, 2. Band, S. 261/262.

<sup>1)</sup> Barnett und Matthews, B. **59**, 1429 [1926].

<sup>2)</sup> Barnett und Matthews, Soc. **123**, 2549 [1923]; R. **43**, 530 [1924]; B. **59**, 670 [1926]. — Barnett, Cook und Matthews, R. **44**, 728, 818, 894 [1925], **46**, 68 [1926]; B. **58**, 976 [1925]. — Barnett, Matthews und Wiltshire, R. **46**, 558 [1926].

<sup>3)</sup> B. **56**, 1617 [1923]. <sup>4)</sup> B. **56**, 1619 [1923]. <sup>5)</sup> B. **59**, 1429 [1926].