

**136. Richard Willstätter, Franz Seitz und Erwin Bumm:
Zur Methode der Hydrierung mit Natrium-amalgam.**

(Eingegangen am 21. März 1928.)

I. Theorie der Amalgam-Wirkung.

Die Hydrierung durch Natrium-amalgam wurde von A. Kekulé¹⁾, H. Kolbe²⁾, A. von Baeyer³⁾ und anderen Forschern so erklärt, daß das Amalgam durch Wasser zersetzt werde, und daß sich der naszierende Wasserstoff an reaktionsfähige Atomgruppen organischer Verbindungen anlagere. Diese Erklärung beruhte auf der Anschauung, daß im status nascendi der Wasserstoff atomistisch sei, und daß irgend eine Teilzahl von Atomen vor ihrer Vereinigung zu Molekülen von reduzierbaren Stoffen abgefangen werde. Die klassischen Untersuchungen „Über die Konstitution des Benzols“ und die spätere Literatur haben aber, worauf vor einigen Jahren aufmerksam gemacht wurde⁴⁾, unbeachtet gelassen, daß die Hydrierungen mit Natrium-amalgam zu paradoxen Ergebnissen geführt haben. Die verhältnismäßig gesättigten, nämlich permanganat-beständigen Säuren der Benzolreihe nehmen leicht, nämlich nach Baeyer „mit überraschender Schnelligkeit“ den sog. naszierenden Wasserstoff auf. Die Dihydro- und Tetrahydro-säuren, deren olefinische Natur Baeyer entdeckt hat, und die er durch ihre Leichtoxydierbarkeit, ihre Unbeständigkeit gegen Permanganat zu kennzeichnen pflegte, sind entweder vollkommen beständig, reaktions-unfähig gegen den aus Natrium-amalgam naszierenden Wasserstoff, oder sie reagieren, wie die Δ^1 -Tetrahydro-terephthalsäure, nur äußerst träge mit ihm. Hingegen treten bei der Hydrierung der aromatischen Stoffe durch Wasserstoff, der durch Katalysatoren aktiviert wird, keine ungesättigten Zwischenprodukte auf. Bei dieser Methode addieren die Benzolderivate viel langsamer als olefinische Verbindungen. Die ungesättigten Dihydro- und Tetrahydro-verbindungen aber sind gegenüber Platin und Wasserstoff wirklich ungesättigt, wie die Theorie es verlangt. Das Wesen der Natrium-amalgam-Hydrierung ist noch rätselhaft.

Um die Wirkungsweise des Natrium-amalgams genauer kennen zu lernen, muß man, was nie geschehen zu sein scheint, den Verlauf der Reduktionen mit quantitativen Messungen verfolgen. Wir teilen zu diesem Zweck

¹⁾ Ann. Suppl. 1, 129 [1861], u. zw. S. 133.

²⁾ vergl. besonders die Arbeit von M. Herrmann aus Kolbes Laboratorium: „Über die Einwirkung des naszierenden Wasserstoffs auf Benzoesäure“, A. 132, 75 [1864].

³⁾ A. 269, 145 [1892], u. zw. S. 170f., 174.

⁴⁾ R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz, B. 54, 113 [1921], u. zw. S. 120.

ein Verfahren mit, den gesamten entbundenen Wasserstoff durch Titration der entstandenen Natronlauge und den nicht addierten Wasserstoff durch Verbrennung und Wägung des Wassers zu bestimmen; der addierte Wasserstoff ergibt sich dann aus der Differenz. Die Versuche sind unter Sauerstoff-Ausschluß durchzuführen. Bei Zutritt von Sauerstoff zum Amalgam wird überhaupt kein Wasserstoff frei. Das analytische Verfahren dient dazu, das Verhältnis zwischen addiertem und entbundenem Wasserstoff, den Ausnützungskoeffizienten, zu kontrollieren und die Reduktionen so zu leiten, daß die Ausnützung sich der quantitativen nähert.

Das Wirkungsvermögen des Natrium-amalgams ist von seiner Reinheit abhängig, wie A. von Baeyer⁵⁾ zum erstenmal in seiner VI. Abhandlung über die Konstitution des Benzols bemerkte. Baeyer vermied von da an, das Amalgam in Eisentiegeln zu bereiten. Aber man ist im organischen Laboratorium nicht dazu übergegangen, an die Reinheit des Amalgams hohe Anforderungen zu stellen. Vergleicht man reines Natrium-amalgam mit dem zwar im hessischen Tiegel oder Porzellangefäß, aber ohne besondere Vorsicht gewonnenen, so zeigen sich Unterschiede nicht nur in der Ausnützung und in der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern, wie es scheint, sogar im Reaktionsverlauf.

Nach der sehr genauen Kenntnis von der Hydrierung der Terephthalsäure, die in den großen Arbeiten Baeyers niedergelegt ist, entsteht als einziges Reduktionsprodukt Δ^{2-5} -Dihydro-terephthalsäure, die direkt nicht weiter hydriert werden kann. Sie läßt sich umlagern (in Δ^{1-5} und Δ^{1-4} -Säure), dann schreitet die Hydrierung zur Δ^2 -Tetrahydrosäure fort. Diese gilt als selbst nicht hydrierbar. Nur die aus ihr durch Umlagerung entstehende Δ^1 -Säure läßt sich zur Hexahydrosäure reduzieren, und zwar äußerst schwer.

Diese Erfahrungen gelten für die Anwendung von gewöhnlichem Natrium-amalgam. Mit reinem Amalgam, aber unter sonst gleichen Bedingungen, entsteht aus Terephthalsäure in der Kälte Δ^2 -Tetrahydrosäure, wofür im V. Abschnitt eine sehr einfache Erklärung gegeben wird. Von den beiden Tetrahydrosäuren aber wird nicht Δ^1 , wie es die Anschauungen von Baeyers⁶⁾ und namentlich die Lehre von J. Thiele⁷⁾ fordern, sondern überraschenderweise Δ^2 viel leichter weiter hydriert. In der Kälte entstehen in 20–25 Min. 60–70% Hexahydrosäure mit einer Wasserstoff-Ausnützung von 90%, wenn wir durch Pufferung mit Glykokoll $p_H = 9-10.5$ einstellen.

Reines Natrium-amalgam wirkt auf viele aromatische und olefinische Verbindungen sehr rasch und mit sehr hoher Wasserstoff-Ausnützung. Ist es wahrscheinlich, daß sich vom entstehenden Wasserstoff z. B. über 90% anlagern, bevor die Vereinigung der Atome zu Molekülen erfolgt? Reines Amalgam reagiert aber gar nicht merklich mit Wasser, es entwickelt keinen Wasserstoff. Die Beobachtungen über das Verhalten des Natrium-amalgams fordern die Erklärung, daß die Reduktion einer organischen Verbindung durch dasselbe in der Addition von Natrium an die Orte von Partialaffinität ihres Moleküls und im Ersatz der Natriumatome

⁵⁾ A. 266, 169 [1891] u. zw. 198.

⁶⁾ A. 269, 145 [1892], u. zw. S. 170: „Theorie der Reduktion mit Natrium-amalgam“.

⁷⁾ A. 306, 87 [1899], u. zw. S. 101.

durch Wasserstoff bei der Einwirkung von Wasser besteht. Die Reaktionen des Natrium-amalgams reihen sich also den zahlreichen, merkwürdigen Alkalimetall-Additionen an, die W. Schlenk⁸⁾ mit seinen Schülern in grundlegenden Arbeiten verfolgt hat.

So wird verständlich, daß das mit Wasser nicht reagierende Amalgam mit sehr großer Geschwindigkeit mit wäßrigen Lösungen reduzierbarer Stoffe reagiert. Auch die Reaktionsfähigkeit des Amalgams gegen Sauerstoff und gegen Kohlensäure ist nicht als Wirkung entbundenen Wasserstoffs zu verstehen, sondern als direkte Einwirkung von Natrium-amalgam auf den Sauerstoff und als Anlagerung von Natrium an Kohlendioxyd. Der Ausnutzungskoeffizient wird durch Verunreinigungen des Amalgams herabgedrückt, weil diese die Zersetzung durch Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff katalytisch beschleunigen, also eine Reaktion, die mit der Addition der Natriumatome an ungesättigte Atomgruppen konkurriert.

Die Anlagerung von Natriummetall an organische Verbindungen unterliegt anderen Gesetzen, anderen Einflüssen als die Addition von Wasserstoff. Es wird verständlich, daß die Hydrierung mit Amalgam zu Zwischenprodukten führt, die bei der katalytischen Hydrierung nicht auftreten können. Gewöhnlich wird ein Paar Natriumatome addiert, in manchen Fällen (Radikalbildung, Pinakonbildung) nur ein Atom. Es läßt sich auch wohl verstehen, daß viele Reduktionen durch Natrium-amalgam nicht durch die Einwirkung irgend eines anderen wasserstoff-entwickelnden Metalls ersetzt werden können.

Die Reduktionen mit Amalgamen unterliegen vielen Störungen, vor allem durch das entstehende Alkali oder im Falle der Neutralisation durch den Salzgehalt von zunehmender Konzentration. Zu den unerklärten Einzelheiten bei den Reduktionen durch Natrium-amalgam gehört das oft zu beobachtende Sinken der Wasserstoff-Ausbeute im Verlaufe einer Reduktion bis zu ihrem völligen Stehenbleiben. Die quantitativen Beobachtungen der folgenden Abschnitte geben dafür Beispiele. Diese Erscheinung läßt sich vielleicht so erklären, daß die Natrium-Additionsprodukte nicht ebensogut wie durch Wasser auch durch irgend welche Elektrolyt-Lösungen unter Ersatz des Metalls durch Wasserstoff zersetzt werden. Die Natriumverbindungen können auch einfach Natrium abgeben, so daß Wasserstoff entweicht⁹⁾.

Obwohl H. Kolbe¹⁰⁾ schon in der ältesten Arbeit über die Hydrierung einer aromatischen Säure beobachtet hatte, daß die Reduktion in alkalischer

⁸⁾ W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael und A. Thal: „Über Metall-Additionen an mehrfache Bindungen“, B. **47**, 473 [1914]; W. Schlenk und E. Marcus: „Über Metall-Additionen an freie organische Radikale“, B. **47**, 1664 [1914]; W. Schlenk, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. **1927**, 154.

⁹⁾ A. v. Baeyer hat Fälle beschrieben (A. **251**, 257 [1889], u. zw. S. 288), in denen eine gesättigte Säure (besonders Bernsteinsäure) in alkalischer Lösung unter starker Wasserstoff-Entwicklung auf Amalgam einwirkt. Hier dürfte Natrium an Carboxyl addiert und durch Einwirkung von Wasser unter Wasserstoff-Entwicklung wieder abgespalten werden.

¹⁰⁾ A. **118**, 122 [1861]; M. Herrmann, A. **132**, 75 [1864].

II. Zur Kenntnis des Natrium-amalgams.

Bei der Anwendung von Natrium-amalgam als Reduktionsmittel wurde seine Reinheit bis zum Jahre 1891 wenig beachtet. In seinen ersten sechs Untersuchungen „Über die Konstitution des Benzols“, also bei der Hydrierung der Terephthalsäure, Phthalsäure, Muconsäure und Naphthoesäure, wendete A. v. Baeyer in eisernen Gefäßen gewonnenes Amalgam an. Dann wurde er auf die Überlegenheit des in irdenen Tiegeln bereiteten aufmerksam¹³⁾. In seiner zum großen Teil im Baeyerschen Laboratorium ausgeführten Arbeit über die Hydrierung der Benzoesäure empfahl O. Aschan¹⁴⁾ zuerst (1891), das Quecksilber sorgfältig zu reinigen, das Amalgam im hessischen Tiegel zu bereiten und auch Beimischungen von Kohlenstoff zu vermeiden. „Wenn man unreines Amalgam verwendet, entweicht fast die ganze Menge des Wasserstoffs unfixiert. Wahrscheinlich rufen die Beimischungen im Quecksilber galvanische Ströme hervor, welche den Wasserstoff in Form von Molekülen, und somit chemisch unwirksam, entbinden.“ Baeyer¹⁵⁾ bemerkte kurz darauf in der VII. Abhandlung der angeführten Reihe, „daß eisenhaltiges Natrium-amalgam in alkalischer Lösung zwar viel Wasserstoff entwickelt, die Phthalsäure aber nicht reduziert.“ „Alles weist darauf hin, daß die Reduktion mit Wasserstoff im status nascendi ein Vorgang ist, bei dem die Elektrizität eine hervorragende Rolle spielt“. In derselben Arbeit¹⁶⁾ erwähnte er kurz die Reinigung des Quecksilbers nach L. Meyer¹⁷⁾ und das Ausgießen des im hessischen Tiegel dargestellten Amalgams auf Tonteller. Dies sind die einzigen Bemerkungen Baeyers über das Reduktionsmittel, dessen Anwendung ihn zu so vielen grundlegenden Erkenntnissen führte.

E. Fischer und J. Hertz¹⁸⁾ teilten ähnliche Erfahrungen über den Einfluß der Reinheit des Amalgams mit; sie gewannen es im Porzellanmörser. Die für Theorie und Praxis wichtigsten Literatur-Angaben über Natrium-amalgam finden sich in einigen Fußnoten. Sie scheinen vielfach in Vergessenheit geraten zu sein. Denn das Handbuch „Die Methoden der organischen Chemie“ von J. Houben¹⁹⁾ gibt (1925) für die „Darstellung von Natrium-amalgam in größeren Mengen“ eine Vorschrift, nach der die Operation entweder im Porzellanbecher oder in einer Blechbüchse ausgeführt wird. Für das Eintragen des Natriums wird ein zugespitzter Eisenstab, für das Ausgießen ein Blechkasten, für das Zerschneiden während des Erstarrens ein Messer empfohlen.

Das in irdenen Gefäßen gewonnene Natrium-amalgam²⁰⁾, wofür auch W. Kerp²¹⁾ eine Vorschrift gegeben, ist natürlich reiner als das bei Be-

¹³⁾ A. 266, 169 [1891], u. zw. S. 198, Fußnote.

¹⁴⁾ B. 24, 1864 [1891], u. zw. S. 1865, Fußnote 2.

¹⁵⁾ A. 269, 145 [1892], u. zw. S. 174.

¹⁶⁾ a. a. O., S. 194.

¹⁷⁾ B. 12, 437 [1879].

¹⁸⁾ B. 25, 1247 [1892], u. zw. S. 1255, Fußnote.

¹⁹⁾ R. Stoermer auf Grund einer Mitteilung von J. Houben, II. Band, III. Aufl., S. 236.

²⁰⁾ Das im Baeyerschen Laboratorium übliche Verfahren pflegen wir seit Jahrzehnten mit folgenden Änderungen anzuwenden: Aufbewahren des Natriums unter Äther anstatt Petroleum, Eintragen des Metalls mit zugespitztem gebogenem Glasstab, Zerschneiden des auf Tonteller ausgegossenen Amalgams mit Porzellanspateln. Dazu kommt, daß auch beim Zerkleinern des Natriums eiserne Messer vermieden werden müssen.

²¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 17, 288 [1898].

rührung mit Eisen dargestellte, wird aber seinerseits weit übertroffen durch elektrolytisch gewonnenes, z. B. nach den Verfahren von E. S. Shepherd²²⁾ und von Mc Ph. Smith und H. C. Bennett²³⁾. Wir verglichen die Geschwindigkeit der Zersetzung durch Wasser, indem wir gleiche Mengen (10 ccm) des nach verschiedenen Verfahren gewonnenen $\frac{1}{2}$ -proz. Natrium-amalgams in ausgedünsteten 50-ccm-Kölbchen mit je 25 ccm Wasser überschichteten und den bei etwa 20° in gleichen Zeiten entwickelten Wasserstoff in Gasbüretten unter Atmosphärendruck bestimmten. Da die Versuche sehr gut reproduzierbar waren, wird es genügen, einen Teil der Messungen in der Tabelle 1 wiederzugeben. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des im Eisentiegel bereiteten Amalgams stimmte mit der Angabe von Baeyers²⁴⁾ über das von ihm verwendete (Entwicklung von 23 ccm Wasserstoff in 15 Min. durch 15 g 3-proz. Amalgam mit 10 ccm Wasser) überein. Das im irdenen Tiegel gewonnene Amalgam hat ungefähr die halbe, das elektrolytisch gewonnene eine 30- bis 50-fach kleinere Geschwindigkeit der Zersetzung.

Tabelle 1.

Geschwindigkeit der Zersetzung
verschiedener Sorten von 0.5-proz. Natrium-amalgam (10 ccm) durch Wasser.

	Zeit (Min.)	1. Versuch		2. Versuch	
		Entwickelt Wasserstoff (ccm)	Mittl. Geschw. (ccm/Min.)	Entwickelt Wasserstoff (ccm)	Mittl. Geschw. (ccm/Min.)
1. Amalgam aus dem Eisen- tiegel	10	15.7	1.57	17.3	1.73
	30	42.5	1.34	49.6	1.61
	60	80.9	1.28	94.9	1.51
2. Amalgam aus irdenem Tiegel	10	8.3	0.83	8.6	0.86
	30	25.0	0.83	25.8	0.86
	60	47.5	0.75	50.4	0.82
3. Elektrolyt. Amalgam n. Mc. Ph. Smith und H. C. Bennett	30	1.2	0.040	1.2	0.040
	60	2.5	0.043	2.4	0.040
	120	5.0	0.041	4.3	0.032

Die laboratoriums-mäßige Darstellung des elektrolytischen Amalgams in größeren Mengen ist zeitraubend. Man kann dieselbe Reinheit beim Eintragen von Natrium in Quecksilber erzielen.

Verfahren: Das gut gereinigte und 2-mal im Vakuum destillierte Quecksilber wird in einer Porzellan-Kasserole auf 120° erhitzt. Das Gefäß ist mit einer doppelt durchbohrten Glasplatte bedeckt. Durch eine Bohrung leitet man einen kräftigen Stickstoffstrom ein, durch die andere wird das Natrium eingetragen. Unter Äther aufbewahrtes, chemisch reines Natrium (von E. Merck) befreien wir mit einem gläsernen Messer von der Außenschicht und zerkleinerten es in Stangen. In einer Operation werden z. B. 350 ccm (4.73 kg) Quecksilber und 24 g Natrium verwendet, das entstehende flüssige

²²⁾ Journ. phys. Chem. **7**, 29 [1903].

²³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 799 [1909].

²⁴⁾ A. **251**, 257 [1889], u. zw. S. 289.

Amalgam ist etwa $\frac{1}{2}$ -proz. Die Oberfläche ist glänzend und oxydiert sich auch bei längerem Aufbewahren nur wenig. Es wird zur Befreiung von einer geringen Oxydschicht durch ein Papierfilter filtriert, das man mit einer feinen Platinnadel an 2 oder 3 Stellen durchbohrt hat. Natürlich stimmt nur bei einem derartig oxyd-freien (aber nicht bei dem unfiltrierbaren festen) Amalgam der frei werdende Wasserstoff mit dem titrierbaren Alkali überein. Mit Wasser reagiert solches Amalgam so langsam wie das elektrolytisch gewonnene:

Zeit (Min.)	Entwickelter Wasserstoff (ccm)		
0	1.6	1.9	1.0
30	2.7	3.2	2.1
60	3.8	4.5	3.1
150	6.8	8.4	6.4

Die auch technisch für die Alkali-Gewinnung bedeutsame Beschleunigung der Zersetzung durch Fremdmetalle und durch Kohle ist öfters untersucht worden²⁵⁾. Nach E. Müller und A. Riedel²⁶⁾ wird die Zersetzung noch stärker als durch Eisen beschleunigt durch Legierung desselben mit geringen Mengen Molybdän, Vanadium, Wolfram, Chrom und Tantal. Für die Methode der Reduktion mit Amalgam wäre es belangreich, wenn sich auch hemmend wirkende Fremdstoffe fänden. Da die Wirkung leicht amalgamierbarer Metalle am wenigsten untersucht zu sein scheint, prüften wir Kupfer, Silber, Magnesium, Zink, Aluminium, Zinn und Blei, indem wir reines Natrium-amalgam im Verhältnis 1000 : 1 mit den reinen Metallen legierten, um die Zersetzungsgeschwindigkeiten zu vergleichen. Alle diese Zusätze wirkten beschleunigend, Kupfer und Silber verhältnismäßig wenig, Magnesium und Zink mehr, Aluminium noch stärker, Zinn und namentlich Blei am meisten. Die Ergebnisse werden durch die Figur auf S. 878 dargestellt.

Außer den Verunreinigungen des Amalgams wirken auch diejenigen des Wassers auf die Zersetzung beschleunigend ein. Nach einer mit großer Präzision ausgeführten Arbeit von H. B. Baker und L. H. Parker²⁷⁾ enthält Leitfähigkeitswasser eine Verunreinigung, die stark beschleunigend wirkt; die Zersetzungsgeschwindigkeit des Amalgams durch Wasser ist nicht von der Leitfähigkeit des Wassers abhängig. Durch Überhitzen des Wasserdampfes beim Destillieren von Leitfähigkeitswasser wird der katalysierende Fremdstoff zerstört, und so gereinigtes Wasser ist außerordentlich wenig aktiv gegen Amalgam. Nach Baker und Parker ist wahrscheinlich ein kleiner Gehalt von Hydroperoxyd für die größere Reaktionsfähigkeit des nicht überhitzten Wassers verantwortlich.

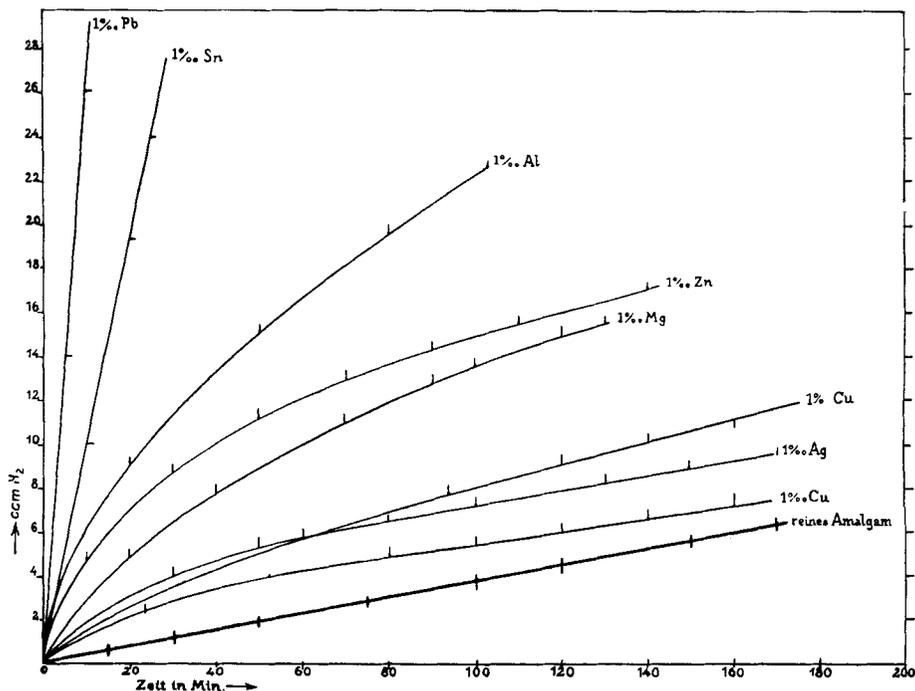
Unser auf die beschriebene Weise dargestelltes Natrium-amalgam wurde nun auch, was in den voranstehenden Versuchen nicht der Fall war, mit Wasser geprüft, das nach der Methode von Baker und Parker gereinigt war. Dabei erschien es als zweckmäßig, Sauerstoff ganz auszuschließen; denn bei einem Gehalt des Wassers an Sauerstoff kann Natriumperoxyd, also Hydroperoxyd, entstehen. Bei der Destillation reinen Wassers leiteten wir den Dampf durch eine Quarzröhre, die in ihrem ersten Teil stark erhitzt wurde. Dann kochten wir das Destillat in der Vorlage, einem gut gereinigten und aus-

²⁵⁾ vergl. F. Förster, Elektrochemie wäßriger Lösungen, 3. Aufl., 1922, S. 370, 764, 369. ²⁶⁾ Ztschr. Elektrochem. **26**, 104 [1920].

²⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **103**, 2060 [1913]; L. H. Parker, Journ. chem. Soc. London **103**, 2071 [1913].

gedämpften Jenaer Kolben, längere Zeit unter Durchleiten eines lebhaften Stromes von reinem Stickstoff. Nach dem Abkühlen ließen wir, ohne den Gasstrom zu unterbrechen, 5 ccm Amalgam in den Kolben einfließen. Unter diesen Bedingungen war keine Reaktion zwischen Amalgam und Wasser zu beobachten. Erst nach $\frac{1}{2}$ Stde. begann an der spiegelnden Amalgam-Oberfläche eine einzige Gasblase sich zu bilden, die sich langsam vergrößerte und träge loslöste. Durch Überspannungs-Erscheinung läßt sich diese Passivität wohl kaum gut erklären. Amalgam mit Wasser in reinstem Zustand (also bei Ausschluß von Hydroperoxyd, Sauerstoff, Kohlensäure) reagiert nicht meßbar.

Einfluß einiger Metalle auf die Zersetzungs-Geschwindigkeit des Natrium-amalgams.



III. Quantitative Bestimmung der Wasserstoff-Aufnahme bei Hydrierung mit Amalgam.

a) Direkte Bestimmung: Hydrierungen mit Hilfe von Natrium-amalgam sollen in ihrem Verlaufe quantitativ beobachtet werden durch Bestimmung des Verhältnisses zwischen addiertem und entbundenem Wasserstoff, das wir in Prozenten ausdrücken und als „Ausnützungskoeffizienten“ bezeichnen. Dieses Verhältnis ist bei wichtigen Anwendungen des Natrium-amalgams unbeachtet geblieben. Seine Beobachtung führt nicht nur zur Verbesserung des Verfahrens, sie gibt auch Einblick in den Reaktionsverlauf.

Zur Bestimmung wird die Hydrierung in indifferenten Atmosphäre ausgeführt und der entwickelte Wasserstoff über erhitztes Kupferoxyd

geschickt; die Differenz zwischen dem entbundenen Wasserstoff, der sich aus der Titration der gebildeten Natronlauge ergibt, und dem frei entwickelten Wasserstoff, der durch das gebildete Wasser ermittelt wird, entspricht dem angelagerten Wasserstoff. Die Hydrierung erfolgt in einer oben tubulierten und seitlich unten mit Ablaufhahn versehenen Schüttel-Ente von 100 ccm Inhalt, während dauernd ein langsamer Stickstoffstrom durch den Apparat streicht. Der frei werdende Wasserstoff wird durch den Gasstrom fortgeführt und gelangt durch eine Reihe von Trocknungsröhren in ein auf Rotglut erhitztes, mit Kupferoxyd beschicktes Quarzrohr. Chlorcalcium-Röhren sind zur Bestimmung des Wassers unbrauchbar; die Menge des frei entwickelten Wasserstoffs ist zu gering und die Verdünnung durch den Gasstrom zu groß. Man benutzt vor und nach der Kupferoxyd-Röhre mit Phosphor-pentoxyd und Glasscherben beschickte Trocknungsröhren. Die Titration der entstandenen Natronlauge und die Wägung des Wassers gaben in unseren Blindversuchen dann scharf übereinstimmende Resultate, wenn Sauerstoff vollkommen ausgeschlossen war. Daß Kohlensäure von Natrium-amalgam leicht und in reichlicher Ausbeute zu Ameisensäure reduziert wird, ist von A. Lieben²⁸⁾ gezeigt worden; aber das Verhalten von Kohlensäure gegen Alkalimetall war ja schon sehr lange bekannt. Es gibt also Bedenken gegen die oft mit Vorteil angewandte Hydrierungsmethode nach O. Aschan²⁹⁾ unter Einleiten von Kohlensäure. Aber noch leichter sehen wir den Sauerstoff durch Natrium-amalgam hydriert werden. Leiteten wir im Hydrierungsversuche durch die Schüttel-Ente Sauerstoff, so wurde aller Wasserstoff zur Reduktion des Sauerstoffs verbraucht und die Phosphor-pentoxyd-Röhre erfuhr keine Gewichtszunahme.

Der durch den Apparat zu leitende Stickstoff wird durch eine Waschflasche mit alkalischer Hyposulfit-Lösung und durch ein mit erhitzten Kupferspiralen beschicktes Quarzrohr geleitet. Das Gas gelangt dann durch einen Dreiweghahn in das Schüttelgefäß. Sauerstoff-freies Wasser bereiten wir in einem Jenaer Kolben mit eingeschlif-fenem Stopfen, durch dessen Öffnung eine umgebogene Glasröhre derart verschiebbar eingeführt ist, daß sie eintauchen oder über den Wasserspiegel herausgezogen werden kann. Ein seitlich eingesetztes Glasrohr steht mit der zweiten Abzweigung des Dreiweghahns in Verbindung. Diese Anordnung erlaubt, das Wasser im Stickstoffstrom auszukochen und dann unter Ausschluß von Luft in die Hydrierungs-Ente zu drücken.

Die Substanz, z. B. 0.2100 g terephthalsaures Natrium wurde mit einem Wägefehler von ± 0.05 mg (d. i. weniger als ± 0.1 Mol.-Proz., während im Resultat die Mol-Prozente nur als ganze Zahlen erscheinen) aus dem Wägeröhrchen in die Ente eingewogen. Am Ende des Versuches titrierten wir das Alkali aus amtlich geeichten Büretten mit einem Ablesefehler von ± 0.01 ccm, der das Resultat bei Anwendung von 0.001 Mol Substanz nur um 0.1% beeinflusst. Die Wägung des Wassers geschah mit einer Genauigkeit von ± 0.05 mg. Die Wasserstoff-Bestimmung ließ sich daher bei Substanzen mit einer reagierenden Doppelbindung auf 1% genau ausführen; bei Hydrierung mehrerer Doppelbindungen erhöhte sich die Genauigkeit entsprechend.

b) Indirekte Bestimmung: Die Zahl der noch vorhandenen Doppelbindungen im Endprodukt der Reduktion mit Natrium-amalgam läßt sich bekanntlich durch Perhydrierung mit Platinmohr und Wasserstoff bestimmen. Wir verwenden dafür als Wasserstoff-Gasometer eine Gasbürette, die auf 0.01 ccm abzulesen erlaubt. Mit dem Ergebnis der Perhydrierung gut übereinstimmende Werte lassen sich auch durch ein einfaches Verfahren der Brom-Addition erzielen.

²⁸⁾ Monatsh. Chem. 16, 211 [1895].

²⁹⁾ B. 24, 1864 [1891].

Nach den Erfahrungen von Baeyers³⁰⁾ reagieren die Hydro-terephthalsäuren und andere ungesättigte Säuren in fester Form nicht oder unvollständig mit Brom, während die Chloride und Ester Brom rasch addieren. Die Reaktion der festen Substanzen verläuft nach unseren Beobachtungen wohl quantitativ, aber sehr langsam.

Beispielsweise fanden wir bei Δ^2 -Tetrahydro-terephthalsäure (0.2472 g), daß die unter einer Glasglocke über Brom aufgestellte Substanz in 24 Stdn. 59, in 48 Stdn. 88, in 60 Stdn. 91 und in 90 Stdn. 100% der theoretischen Brommenge addierte. In flüssiger Phase läßt sich die Addition aber in analytisch brauchbarer Weise ausführen. Alkohole, CHCl_3 , CCl_4 sind dafür als Lösungsmittel unbrauchbar; Eisessig ist geeignet.

0.1 g Sbst., z. B. Gemisch von Δ^2 -Tetrahydro- und Hexahydro-terephthalsäure, werden in einen Kolben von 400 ccm mit gut eingeschlifftem Glasstopfen eingewogen und in 25 ccm reinsten Eisessigs gelöst. Dazu läßt man aus einer Pipette 2 ccm 2-n. Brom-Lösung in Eisessig fließen, verschließt und läßt unter mehrmaligem Umschütteln 1 Stde. stehen. Der etwa 10-fache Überschuß ist nötig, um die Addition in dieser Zeit vollständig zu machen. Darauf wird überschüssige Jodkalium-Lösung zugefügt, verdünnt und das ausgeschiedene Jod mit Thio-sulfat titriert.

Die Geschwindigkeit, mit der die Addition verläuft, wurde z. B. mit Δ^2 -Tetrahydro-terephthalsäure gemessen (Tab. 2). Dabei ergaben sich gut übereinstimmende k-Werte für die Gleichung:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)},$$

worin a die Anfangs-Konzentration der ungesättigten Säure, b die von Brom, x die Konzentration des gebildeten Additionsproduktes bedeutet, in Prozenten von a ausgedrückt.

Tabelle 2.

Addition von Brom in Eisessig an Δ^2 -Tetrahydro-terephthalsäure:

Anfangskonzentrat. der Tetrahydro-säure	Anfangskonzentrat. des Broms	Versuchsdauer (Min.)	Additionsprodukt %	k
100	555.5	10	70.68	0.000 239
100	623.2	20	92.82	0.000 236
100	612.0	30	97.80	0.000 237
100	604.1	40	99.33	0.000 239

IV. Hydrierung von Δ^2 - und Δ^1 -Tetrahydro-terephthalsäure mit reinem Amalgam bei annähernd konstantem p_{H} .

Nach von Baeyer läßt sich von den beiden Tetrahydro-säuren nur die Δ^1 -Verbindung weiter hydrieren. Aber auch aus dieser kann die Hexahydro-terephthalsäure durch direkte Reduktion nur erhalten werden, „wenn man ganz kleine Mengen mit viel Natrium-amalgam lange Zeit kocht“³¹⁾. Das Bild ändert sich bei Anwendung von reinem Natrium-amalgam.

Δ^2 -Tetrahydro-terephthalsäure: Die genau nach der Vorschrift von Baeyers gewonnene und 3-mal aus Wasser umkrystallisierte Säure wurde mit der berechneten Menge Bicarbonat in Natriumsalz verwandelt und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedunstet. Auf diese Weise ließ sich Umlagerung sicher vermeiden. Das fein gepulverte

³⁰⁾ A. 245, 153, 162 [1888], 251, 295, 300, 309 [1889].

³¹⁾ A. 245, 103 [1888], u. zw. S. 169, 251, 257 [1889], u. zw. S. 282.

Salz wurde 2-mal mit absol. Alkohol gewaschen und zur Konstanz getrocknet. 0.1310 g Natriumsalz verbrauchten 0.0979 g Brom statt ber. 0.09785 g.

Δ^1 -Tetrahydrosäure: Aus 20 g reiner Δ^2 -Säure durch 2-stdg. Erhitzen mit 150 g 10-proz. (aus Natrium Merck dargestellter) Natronlauge und Ansäuern gewonnen. Zur Prüfung auf Reinheit verwandelten wir einen Teil der Säure mit PCl_5 und Methylalkohol in den Ester, der den richtigen Schmp. 39° zeigte. Vom Natriumsalz, wie bei Δ^2 dargestellt, verbrauchten 0.1437 g bei der Titration 0.1069 g Brom anstatt 0.1070 g.

Zur Hydrierung der Δ^2 -Säure wurde 0.001 Mol. Natriumsalz in die ausgedünste und getrocknete Ente eingewogen, in die wir aus dem Vorratskolben 20 ccm sauerstoff-freies Wasser drückten und durch den Tubus 10 ccm 0.5-proz. Amalgam einfließen ließen. Am Ende des Hydrierungsversuches ließen wir zuerst das Amalgam ab und leiteten noch 10 Min. einen verstärkten Stickstoffstrom durch den Apparat. Erst dann trennte man die Verbindungsschläuche, um die Lösung quantitativ in einen Kolben zu spülen und die gebildete Lauge zu titrieren. Den frei gewordenen Wasserstoff ergab die Zunahme der P_2O_5 -Röhre.

Zu Beginn der Einwirkung erfolgte Hydrierung mit Ausnützung von 78–88% des Wasserstoffs (Tab. 3, Versuch 1 u. 2). Nach kurzer Zeit blieb die Hydrierung stehen, die Ausnützung sank daher. Größere Verdünnung änderte nichts (Vers. 5), Zusatz von Natronlauge (Vers. 6) bei Beginn des Versuches war ungünstig für die Bildung der Hexahydrosäure.

Tabelle 3.

Hydrierung der Δ^2 -Tetrahydro-terephthalsäure (0.001 Mol Na-Salz).

Vers.-Nr.	Zusätze	Dauer (Stdn.)	Hexahydrosäure in %	Ausnützungskoeffizient
1	—	$\frac{1}{2}$	27.2	88
2	—	1	26.7	78
3	—	$1\frac{1}{4}$	27.7	66
4	—	3	21.9	47
5	50 ccm H_2O	2	30.4	62
6	3.6 ccm <i>n</i> -NaOH, 20 ccm H_2O	2	17.5	59.5

Während Borsäure oder primäres Natriumphosphat die Zersetzung des Amalgams stark beschleunigen, sind sekundäres Phosphat und Glykokoll-Natronlauge zur Pufferung brauchbar. Mit Na_2HPO_4 ließ sich gemäß Parallelversuchen in besonderen Lösungen mit gleicher Phosphat- und Laugenkonzentration p_{H} während der Hydrierung etwa zwischen 10.5 und 12.5 halten, je nach der Phosphatmenge. Unter diesen Bedingungen wird natürlich die Ausnützung des Wasserstoffs ungünstiger, die Ausbeute an Hexahydrosäure steigt aber auf 39–53% (Tab. 4, Vers. 3 u. 4).

Ein noch weniger alkalisches Medium ist günstiger. Mit dem Gemisch von 1 Glykokoll + 1.5 NaOH kann p_{H} während der Hydrierung zwischen 9 und 10.5 gehalten werden. Dieses Verhältnis stellt sich unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung ein, wenn das Amalgam auf Glykokoll-Lösung wirkt; das entstandene Gemisch zersetzt weiteres Amalgam viel langsamer. In diesem p_{H} -Bereich verläuft die Hydrierung der Δ^2 -Säure anfangs glatt, so daß in 20–25 Min. 60–70% (Vers. 8, 9, 12, 13) Hexahydrosäure bei einer

Wasserstoff-Ausnützung von 90% entstehen. Dann aber kommt die Hydrierung zum Stillstand.

Zur Kontrolle übertrugen wir einen solchen Versuch (Nr. 9 der Tab. 4) in präparativen, nämlich 10-fach größeren Maßstab: 2.1 g Δ^2 -Salz mit 4 g Glykokoll lösten wir in 160 ccm Wasser unter Zusatz von 40 ccm reiner 2-n. NaOH. Unter kräftigem Rühren und Durchleiten eines lebhaften Stromes von sauerstoff-freiem Stickstoff ließen wir bei Zimmer-Temperatur 100 ccm reines 0.5-proz. Amalgam einfließen. Nach 30 Min. trennten wir die Lösung von Quecksilber, sättigten mit Kohlensäure und versetzten mit Permanganat bis zu bleibender Rotfärbung. Nach Ansäuern mit schwefliger Säure und Schwefelsäure wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingengt. Beim Erkalten schied sich die *cis-trans*-Hexahydrosäure in salmiak-ähnlichen Kryställchen aus; sie war nach 1-maligem Umkrystallisieren rein in einer Ausbeute von 0.5 g (30%). Als wir diesen Reduktionsversuch mit weniger reinem Natrium-amalgam wiederholten, sank die Ausbeute an Hexahydrosäure tief, mit gewöhnlichem Amalgam vermochten wir nur 0.5% d. Th. zu isolieren.

Tabelle 4.

Hydrierung der Δ^2 -Tetrahydrosäure (0.001 Mol) bei $p_H = 11-12$ oder $9-10$.

Vers.-Nr.	Puffer	Dauer (Min.)	Hexahydrosäure in %	Ausnützungskoeffizient
1	0.5 g sek. Phosphat	70	31	34
2	„	140	35	32
3	„	210	53	33
4	0.7 g sek. Phosphat	180	39	24
5	2.5 g „	165	19.5	13
6	„	210	22	11
7	0.2 g Glykokoll	60	27	77
8	0.4 g „	20	64	89
9	„	25	69	91
10	„	150	65	61
11	„	180	65	59
12	0.6 g Glykokoll	20	60	89
13	„	25	66	90
14	„	60	60	74
15	„	160	53	51
16	0.8 g Glykokoll	30	59	64
17	„	35	67	73
18	1.0 g Glykokoll	30	30	57
19	„	180	34	34

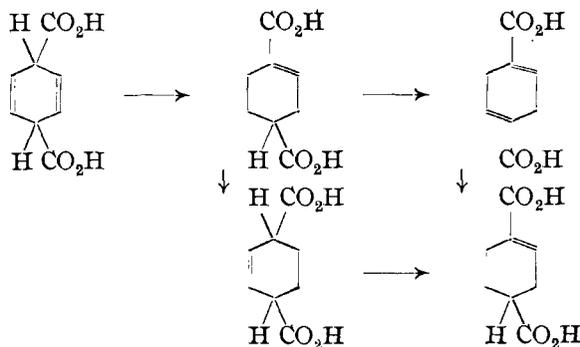
Die Δ^2 -Säure ist also hydrierbar und sogar viel leichter als unter gleichen Bedingungen das Δ^1 -Isomere. Mit gewöhnlichem Amalgam des Laboratoriums erfolgt bei dem letzteren in der Kälte überhaupt keine Wasserstoff-Anlagerung. Mit dem reinen Amalgam beobachteten wir in 1 Stde. nur 5% Hydrierung; bei Zusatz von Dinatriumphosphat oder Glykokoll stieg nach den Versuchen (4 u. 5) der Tabelle 5 die Ausbeute an Hexahydrosäure auf 11—17%, während unter denselben Verhältnissen 20—60% aus der Δ^2 -Säure entstanden waren.

Tabelle 5.
Hydrierung der Δ^1 -Tetrahydro-terephthalsäure
(0.001 Mol) ohne Puffer und mit Puffern.

Vers.-Nr.	Amalgam-Sorte	Puffer	Dauer (Min.)	Hexahydro-säure in %	Ausnützungskoeffizient
1	unrein	—	60	0	0
2	rein	—	60	5	34
3	„	—	270	8	21
4	„	2.5 g sek. Phosphat	180	11	9
5	„	0.8 g Glykokoll	30	17	15

V. Hydrierung von Terephthalsäure mit reinem Amalgam bei konstantem p_H .

Durch Hydrierung von Terephthalsäure mit Natrium-amalgam entsteht nach von Baeyer als erstes und einziges Reduktionsprodukt die Δ^{2-5} -Dihydrosäure, die nicht weiter hydriert werden kann. Diese Säure lagert sich beim Erwärmen der wäßrigen Lösung in Δ^{1-5} - und beim Erwärmen mit Alkali in Δ^{1-4} -Dihydrosäure um. Die erstere läßt sich schon in der Kälte leicht zur Δ^2 -Tetrahydrosäure weiter reduzieren, die Δ^{1-4} -Verbindung dagegen liefert erst bei längerem Kochen Δ^1 -Tetrahydrosäure.



Wenn wir mit 100 ccm $\frac{1}{2}$ -proz. gewöhnl. Natrium-amalgam (dargest. im hess. Tiegel) 0.21 g terephthalsäures Natrium in 100 ccm Wasser unter Rühren 1 Stde. behandelten, so war die Hydrierung beendet; von der durch Ansäuern ausgefallten und getrockneten Säure verbrauchten 0.1637 g 0.3109 g Brom, übereinstimmend mit der für Dihydrosäure berechneten Menge von 0.3113 g. Wiederholten wir diesen Versuch mit reinstem Amalgam (1 Stde.), so lag ein Gemisch von Δ^2 -Tetrahydrosäure mit wenig Δ^{2-5} -Dihydrosäure vor. In diesem Fall addierten 0.1843 g Hydrosäure 0.2046 g Brom, d. i. nur 2.36 Atome. Zur Trennung des Säure-Gemisches lagerten wir die Δ^{2-5} -Säure in die schwer lösliche Δ^{1-5} -Säure um und identifizierten diese und die Δ^2 -Tetrahydrosäure durch ihre Dimethylester. Die Versuche verliefen zum großen Teil zwischen $p_H = 12$ und 15.

Der hier beobachtete Unterschied bei Anwendung von gewöhnlichem und reinem Amalgam soll nicht überschätzt werden, er dürfte keine wichtige Ursache haben. Im Sinne der Befunde von Baeyers liegt folgende Erklärung:

Das reine Amalgam hydriert rascher. Daher mag die Versuchszeit zur Umlagerung der $\Delta^{2,5}$ - in $\Delta^{1,5}$ -Säure durch das entstandene Alkali und zur Hydrierung der letzteren reichen. Wenn dabei die Tetrahydrosäure aus intermediär gebildeter $\Delta^{2,5}$ -Dihydrosäure hervorgegangen ist, so sollte die Hydrierung der letzteren mit reinem Amalgam vielleicht auch zu Tetrahydrosäure führen. Dies ist, wie die im analytischen Apparat ausgeführten Versuche der Tabelle 6 zeigen, wirklich der Fall, aber die Hydrierung der reinen $\Delta^{2,5}$ -Dihydrosäure verläuft viel langsamer, sie ergibt schlechtere Ausbeute an Tetrahydrosäure. Dieser Verlauf war zu erwarten. Denn hier ist die Alkalität der Lösung zunächst weit geringer als nach Bildung von Dihydrosäure aus Terephthalsäure. Wenn man den störenden Einfluß der Alkalilauge mit Kohlensäure überwindet, so fällt diese zum Teil selbst der Reduktion anheim. Da in unseren Versuchen die Ausnützung des Wasserstoffs verfolgt werden sollte, konnten wir von der Abstumpfung mit Kohlensäure keinen Gebrauch machen.

Tabelle 6.

Hydrierung von $\Delta^{2,5}$ -dihydro-terephthalsaurem Natrium (0.001 Mol).

Vers. Nr.	Puffer	Dauer (Min.)	Tetrahydrosäure in %	Ausnützungskoeffizient
1	—	30	15	81
2	—	60	39	80
3	2.5 g sek. Phosphat	60	56	57
4	„	270	58	23

Einen ganz anderen Verlauf nimmt die Reduktion der Terephthalsäure mit reinem Amalgam bei Gegenwart von Puffern. In vielen Versuchen (Tab. 7) nahm die Säure rasch und scheinbar glatt, oft unter hoher Ausnützung des Wasserstoffs, 6 Atome Wasserstoff auf. Hier ist aber keineswegs Hexahydrosäure entstanden. Es ist nur ein etwas gefährlicher Zufall, daß die quantitative Beobachtung dafür stimmt. Beim Aufarbeiten des in größeren Maßstab übertragenen Versuches läßt sich das Reaktionsprodukt in *p*-Toluylsäure, Δ^2 -Tetrahydro-terephthalsäure und $\Delta^{2,5}$ -Dihydrosäure zerlegen. *p*-Toluylsäure bedeutet einen Verbrauch von 6 At. Wasserstoff; bei ihrer Bildung aus terephthalsaurem Salz durch Natrium-amalgam müssen aber infolge des Verschwindens einer Gruppe CO_2Na 7 Äquivalente NaOH freiwerden. Die Bildung von *p*-Toluylsäure hat schon von Baeyer³²⁾ beobachtet; er bemerkte: „Merkwürdigerweise werden kleine Mengen der Terephthalsäure auch in der Kälte stets zu *p*-Toluylsäure reduziert“. Es hängt aber nur von der Einstellung einer gewissen Hydroxyl-Ionen-Konzentration ab, daß die *p*-Toluylsäure zu einem Hauptprodukt der Natrium-amalgam-Wirkung wird.

Um die Bedingungen für maximale Bildung der Toluylsäure aufzufinden, führten wir mit etwas größerer Substanzmenge eine Versuchsreihe durch, in der zur Einstellung konstanter Reaktion fortlaufende pH -Messung vorgenommen und die jedesmal gebildete Toluylsäure möglichst genau bestimmt wurde.

³²⁾ A. 245, 103 [1888], u. zw. S. 143.

Tabelle 7.

Reduktion von terephthalsaurem Natrium bei Pufferung mit Glykokoll oder Phosphat.

Vers.-Nr.	angew. (g)	Puffer	Versuchsdauer (Min.)	Wasserstoff-Aufnahme (At.)	Ausnützungskoeffizient
1	0.2521	0.6 g Glykokoll	60	5.7	86
2	0.2501	„	180	5.9	74
3	0.2149	„	5	4.9	84
4	0.2661	0.8 g Glykokoll	90	5.8	68
5	0.2285	„	30	6.0	63
6	0.2159	„	15	5.7	60
7	0.4426	„	30	4.9	92
8	0.2423	1.0 g Glykokoll	150	6.0	51
9	0.2100	0.5 g sek. Phosphat	105	4.4	94
10	0.2100	1.0 g „	105	5.1	95
11	0.2100	2.5 g „	105	6.3	92
12	0.2100	„	60	5.7	95
13	0.2100	„	30	5.0	96

Die Hydrierung nahmen wir in einem Glasbecher von 200 ccm Inhalt vor. Ein stark wirkender Rührer bewirkte eine so schnelle Durchmischung, wie sie für die p_H -Bestimmung zur raschen Einstellung notwendig ist. Zur vollständigen Übersättigung mit Wasserstoff genügte die geringe Wasserstoff-Entwicklung des reinen Amalgams nicht; daher wurde Wasserstoff durch ein kleines Schottisches Glasfilter eingepreßt. Zur Messung diente als Abzweig-Widerstand ein Meßdraht, als Wasserstoff-Elektrode bewährte sich eine platinierete Platin-Glockenelektrode. Gemessen wurde gegen eine Normal-Kalomel-Elektrode, deren Schnabel auch in die Hydrierungslösung eintauchte. Durch Zugabe des Puffers ließ sich die Reaktion der Lösung innerhalb enger Grenzen konstant halten.

Für jeden Versuch lösten wir 1.25 g terephthalsaures Salz in 150 ccm Wasser und stellten vor Versuchsbeginn die gewünschte alkalische Reaktion mit einer größeren Menge Puffer und Natronlauge ein, damit auch bei dem anfangs raschen Verbrauch des Amalgams keine erhebliche p_H -Verschiebung eintrat. Für die Reduktion dienten 25 ccm $\frac{1}{2}$ -proz. Amalgam; die Versuche wurden nach 2 Stdn. abgebrochen. Zur Bestimmung der *p*-Toluylsäure säuerten wir mit Schwefelsäure an, wobei die Toluylsäure zum größten Teil neben wenig Hydro-terephthalsäuren ausfiel. Durch Extrahieren des Niederschlags mit Chloroform gewannen wir die Hauptmenge der Toluylsäure. Dazu kam noch der Anteil aus dem Filtrat. Es wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand ebenfalls mit Chloroform ausgezogen. Durch darauffolgende Extraktion mit Äther wurden auch die Hydro-terephthalsäuren isoliert. Die Bestimmung der Toluylsäure geschah, wie die Differenz zwischen angewandter Terephthalsäure und der Summe der Reduktionsprodukte ergab, mit einem mittleren Fehler von 2–3, einem maximalen von 5%.

Die Tabelle 8 lehrt, daß für die Reduktion der Terephthalsäure zur *p*-Toluylsäure bei $p_H = 9-9.8$ ein scharf begrenztes Optimum liegt. In diesem Bereiche unterliegen bei kürzerer oder längerer Versuchsdauer etwa

Tabelle 8.

Reduktion von terephthalsaurem Natrium bei konstantem pH.

Vers.-Nr.	Puffer	pH	Ausbeute an <i>p</i> -Toluylsäure in % d. Th.
1	Essigsäure-Natriumacetat	7.2—7.8	< 0.5
2	„	7.6—8.8	3.7
3	Borax-Borsäure	8.5—9.1	9
4	Phosphat-Gemisch	8.9—9.4	37
5	Glykokoll-NaOH	9.0—10.0	47
6	„	9.2—10.3	42
7	„	9.5—10.2	40
8	Borsäure-NaOH	9.8—10.3	19
9	Glykokoll-NaOH	10.0—11.5	18
10	sek. Phosphat-NaOH	10.8—11.0	17
11	„	11.8—11.9	16
12	tert. Phosphat-NaOH	12.8—13.2	< 1

gleiche Mengen des Ausgangsmaterials der Carboxyl-Reduktion und der Kern-Hydrierung. Als wir den Versuch Nr. 5 der Tabelle 8 wiederholten, um ihn nach 7 Min. abzubrechen, bestand das Gemisch der Reduktionsprodukte ebenso wie bei 1-stdg. Versuchsdauer zu je 50% d. Th. aus Toluylsäure und aus Hydro-terephthalsäuren:

Angew. 1.25 g terephthalsaures Natrium ..	0.99 g Säure
unverändert zurückgewonnen	0.48 g „
Gef. Hydro-terephthalsäuren	0.24 g = 49% d. Th.
Gef. <i>p</i> -Toluylsäure	0.20 g = 48% d. Th.

137. Richard Willstätter, Richard Kuhn und Eugen Bamann: Über asymmetrische Ester-Hydrolyse durch Enzyme. (I. Mitteilung.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 22. März 1928.)

Wird *rac.* Mandelsäure-äthylester durch Leber-Esterase gespalten, so findet man bei Unterbrechung der Hydrolyse rechtsdrehende Mandelsäure neben linksdrehendem Ester im Reaktionsgemisch¹⁾. Es liegt nahe zu schließen, daß der (+)-Ester²⁾ vom asymmetrischen Enzym rascher als der (–)-Ester angegriffen wird. Prüft man diese Folgerung,

¹⁾ H. D. Dakin, *Proceed. chem. Soc. London* **19**, 161 [1903]; *Journ. Physiol.* **30**, 253 [1904], **32**, 199 [1905].

²⁾ In den früheren Untersuchungen auf diesem Gebiete bedeuteten *d*- und *l*- den Drehungssinn von Ester und Säure. Da nach K. Freudenberg, F. Brauns und H. Siegel, *B.* **56**, 193 [1923], die Rechts-Mandelsäure der *l*-Reihe angehört, die absolute Konfiguration bei unseren Betrachtungen aber vorerst keine Rolle spielt, sollen von nun an die Symbole (+) und (–), und zwar für das Vorzeichen des Drehungsvermögens, Verwendung finden.