

der Ausgangsöle an den beschriebenen Körpern wiederzugeben, lassen deutlich erkennen, wie der Charakter der beiden Teere mit der Verkokungs-Temperatur sich ändert. Wir sehen die im Urteer noch in ansehnlicher Menge vorhandenen Olefine, Ketone und homologen Thiophene bei der Temperatur der gewöhnlichen Kokerei teils durch Vergasung, teils durch Entalkylierung bis auf kleine Reste verschwinden. Demgegenüber stellt sich die scheinbar erhebliche Zunahme der Cumarone, Indene, Nitrile lediglich als eine Folge des Umstandes dar, daß diese Verbindungen bei den in Frage kommenden Verkokungs-Temperaturen von 900—1000° eine bemerkenswerte Beständigkeit zeigen. Und noch ein Anderes scheint mir aus allen diesen Untersuchungen hervorzugehen: Ihrem chemischen Gruppen-Charakter nach sind die Bestandteile beider Teere miteinander identisch. Lediglich die quantitative Verteilung dieser Gruppen, sowie das ausgesprochene Vorherrschen der Homologen im Urteer verleiht diesem im Vergleich mit dem Kokerei-Teer einen wesentlich anderen Charakter. Letzterer ist hauptsächlich durch zwei Umstände bedingt: Das Fehlen der krystallinischen Bestandteile und die große, schon bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck sich bemerkbar machende Veränderlichkeit. Diese Eigenschaften dürften durch das Vorherrschen der nicht oder nur schlecht krystallisierenden Homologen einerseits und durch den hohen Gehalt an leicht polymerisierbaren ungesättigten Verbindungen andererseits heute ihre Erklärung gefunden haben.

331. Erwin Ott: Nachträge zu der Untersuchung über die Halbhydrierung der Acetylen-Bindung und die Abhängigkeit der geometrischen Konfiguration der entstehenden Äthylen-Verbindungen von der Reaktionsgeschwindigkeit¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 16. August 1928.)

In der in der Überschrift genannten Mitteilung ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß bei der katalytischen Halbhydrierung von Acetylen-Verbindungen unter Versuchsbedingungen, die zu einer möglichst großen Reaktionsgeschwindigkeit führen, ein ungleichmäßiger Reaktionsverlauf beobachtet wurde: Ein Teil der Acetylen-Verbindung war noch unverändert geblieben, während bereits ein Teil der gebildeten Äthylen-Verbindung zur Äthan-Verbindung weiter reduziert wurde (l. c., S. 627, Anmerk. 14, S. 629, 635, 638). Mit der Anwendung geringerer Reaktionsgeschwindigkeiten verschwand diese Erscheinung fast völlig, es war dann in zunehmendem Maße eine immer schärfer hervortretende Abgrenzung der mit großer Geschwindigkeit verlaufenden Hydrierung der Acetylene zu den Äthylenen, von der mit viel kleinerer Geschwindigkeit weiter gehenden Hydrierung der Äthylene zu den Äthanen zu erkennen.

Diese Beobachtung findet ihre Erklärung durch das bekannte Prinzip von Le Chatelier. Wie man sehr leicht aus den vorliegenden thermochemischen Daten feststellen kann, ist der Übergang der Acetylen-Bindung

¹⁾ E. Ott und R. Schröter, B. **60**, 624 [1927].

in die Äthylen-Bindung stets mit einer sehr viel beträchtlicheren Wärme-Entwicklung verbunden als die Weiterhydrierung der Äthylen-Bindung (vergl. die Zusammenstellung am Schluß des Versuchsteils). Da die bei der Hydrierung frei werdende Energie eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt, so muß bei der Anwendung sehr großer Reaktionsgeschwindigkeiten als Widerstand gegen ein weiteres Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeiten eine immer zunehmende Begünstigung der mit sehr viel kleinerer Wärme-Tönung verbundenen Weiterhydrierung der Äthylen-Bindung zu den Äthanen hervortreten. Ganz ähnliche Annahmen hat A. Skrabal bei seinen wichtigen Untersuchungen über die Reaktionsstufen-Regel in ihrer Anwendung auf den Verlauf anorganischer Reaktionen gemacht²). Sie gaben ihm die Veranlassung zur Einführung der Reaktionsgeschwindigkeit und erschienen ihm damit so typisch für die Reaktionsstufen-Regel, daß sie ihn veranlaßten, derselben den Namen „Reguliergesetz“ zu geben, womit er die nahe Beziehung und die Verbindung der Stufen-Regel mit dem Prinzip von Le Chatelier zum Ausdruck bringen wollte.

Da also auch in den beschriebenen Hydrierungen diese Verhältnisse mit jeder nur wünschenswerten Deutlichkeit hervortreten, dürfen wir umgekehrt in dem Hervortreten des ungleichmäßigen Reaktionsverlaufs ein direktes Maß für das Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit erblicken. Betrachten wir von diesem Gesichtspunkt aus das in der letzten Mitteilung besonders genau untersuchte Beispiel der Hydrierung des Tetramethyl-butindiols, das deshalb besonders charakteristisch ist, weil bei seiner äußerst leicht erfolgenden Hydrierung die größten der in der ganzen Untersuchung erzielten Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden können, so sehen wir die von uns vorgenommene Einordnung der durch die verschiedenen Katalysatoren erzielten Geschwindigkeiten in überzeugender Weise bestätigt: 1. Der ungleichmäßige Verlauf tritt beim Palladium nur dann auf, wenn der Palladium-Tierkohle-Katalysator nach dem Niederschlagen des Metalls auf dem Träger nicht mehr mit Sauerstoff in Berührung gekommen ist (Versuch 3). Er tritt dagegen nicht mehr auf, wenn der Katalysator mit Luft in Berührung gekommen ist (Versuche 4–6). 2. Beim kolloidalen Palladium tritt kein ungleichmäßiger Reaktionsverlauf auf, worauf J. Salkind in einer Entgegnung auf unsere letzte Mitteilung besonders hinweist³). Ebenso tritt er beim Nickel-Tierkohle-Katalysator nicht auf (Versuch 7), den wir mit dem kolloidalen Palladium auf etwa gleiche Stufe gestellt haben, auch wenn er nicht mit Sauerstoff Berührung gekommen ist. 3. Der ungleichmäßige Verlauf tritt ganz besonders hervor bei der Anwendung von Platinmohr (Salkind, l. c.) Salkind hat daher völlig recht, wenn er sagt, daß der nicht mit Luft in Berührung gekommene Palladium-Tierkohle-Katalysator seiner Wirkung nach zwischen dem kolloidalen Palladium und dem Platinmohr steht. Er kommt aber nicht weiter, wenn er starr an der für homogene Systeme geltenden Proportionalität zwischen Reaktionsdauer und Reaktionsgeschwindigkeit festhält, nachdem die Unhaltbarkeit einer solchen, nur zu unlösbaren Widersprüchen führenden Annahme für das so komplizierte heterogene System der kataly-

²) A. Skrabal, *Monatsh. Chem.* **32**, 894 ff. [1911]; *Ztschr. Elektrochem.* **28**, 243 (§ 22) [1922].

³) J. Salkind, *B.* **60**, 1126 [1927].

lytischen Hydrierung durch die zahlreichen experimentellen Beobachtungen unserer letzten Mitteilung zur Genüge erwiesen worden ist. Die Schwierigkeiten der Beurteilung von Reaktionsgeschwindigkeiten bei heterogenen Systemen sind im übrigen längst allgemein bekannt⁴⁾, und u. a. aus den beiden in der letzten Zeit erschienenen Zusammenfassungen über die Katalysen in heterogenen Systemen⁵⁾ zu ersehen; die Literatur der Originalarbeiten ist dort angegeben.

Seit dem Erscheinen unserer Untersuchung haben W. A. Roth und F. Müller von den wichtigsten der von uns als Beispiele verwendeten Verbindungen die Bestimmung der Verbrennungswärme nachgeholt, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle danken möchte. Es wurden die folgenden Werte der spezifischen Verbrennungswärmen erhalten:

Diphenyl-diacetylen 9769 ± 2 , *trans-trans*-Diphenyl-butadien 9841 ± 3 , *cis-cis*-Diphenyl-butadien (Schmp. 70°) 9864 ± 2 , *cis-trans*-Diphenyl-butadien (flüssig) 9970 ± 4 cal/g.

Diese Zahlen bestätigen die von uns auf Grund unserer Beobachtungen und auf Grund der bekannten Stohmannschen Regel⁶⁾ gemachten Annahmen, daß die Einordnung der genannten Verbindungen hinsichtlich ihrer Bildungswärmen in der Reihe: Diphenyl-diacetylen, mit der Bildungswärme $-123,93$ kcal/Mol., labilstes, flüssiges *cis-trans* ((B.-W. $-67,89$ kcal.), mittelstabiles *cis-cis* (B.-W. $-45,98$ kcal.), stabilstes *trans-trans*-Diphenyl-butadien (B.-W. $-41,27$ kcal.) zu erfolgen hat.

Bei einer Verbrennung eines von uns erhaltenen Isostilbens fanden W. A. Roth und Fr. Müller den Wert 9800 kcal/g, der um 15 kcal. niedriger war als ein von ihnen früher an einem durch Umlagerung von Stilben im ultravioletten Licht von R. Stoermer⁷⁾ erhaltenen Präparat. Bei einem anderen, durch katalytische Halbreduktion von Tolan gewonnenen Präparat, das in 3 Fraktionen untersucht wurde, und das P. E. Verkade verbrannte, zeigte sich, daß die einzelnen Fraktionen verschiedene Werte gaben. Es war dies unso auffälliger, als dieselben Fraktionen sowohl bei der Messung der Licht-Absorption durch H. Ley als auch bei der Refraktions-Bestimmung durch K. v. Auwers untereinander fast identische Werte ergeben hatten, so daß auf gute Einheitlichkeit des ganzen Isostilben-Präparates geschlossen worden war. Es hat sich also in diesem besonderen Fall die thermochemische Untersuchung als empfindlicher als die optischen Methoden erwiesen, sogar als die sonst so sehr empfindliche Methode der Absorptionsmessung. Die Uneinheitlichkeit der Einzelfraktionen von Isostilben-Präparaten, die durch katalytische Halbreduktion von Tolan entstehen, weist also auch in diesem Fall auf die eingangs erörterte Uneinheitlichkeit des Reaktionsverlaufs bei Anwendung großer Reaktionsgeschwindigkeiten hin, wie sie andererseits erforderlich sind, um aus dem Tolan das Isostilben und nicht Stilben entstehen zu lassen. Daher ist auch das kürzlich

⁴⁾ Nernst, Lehrb. d. theoret. Chem. S. 657 (8.—10. Aufl., 1921); W. Küster und A. Thiel, Lehrb. d. allgem. physikal. u. theoret. Chem. S. 489 [1925].

⁵⁾ A. Mittasch, Bemerkungen zur Katalyse, B. **59**, 24 [1926]; W. Frankenburg, Neuere Forschungen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse, Ztschr. angew. Chem. **41**, 561 [1928].

⁶⁾ vergl. z. B. F. Stohmann und H. Langbein, Journ. prakt. Chem. [2] **46**, 535/536 [1892].

⁷⁾ R. Stoermer, B. **42**, 4871 [1909].

von W. Schlenk⁵⁾ auf diese Weise erhaltene Isostilben-Präparat sicher nicht völlig frei von Tolan und Dibenzyl gewesen, wenn es auch den bei dieser Untersuchung erforderlichen Reinheitsgrad besessen haben mag. Bei der in der gleichen Arbeit von W. Schlenk⁸⁾ beschriebenen katalytischen Halbreduktion von Dimethoxy-tolan (S. 123, l. c.) trat der ungleichmäßige Verlauf unter Entstehung von völlig hydriertem Äthan-Derivat neben unangegriffenem Ausgangsmaterial sehr viel deutlicher hervor, offenbar weil das Dimethoxy-tolan noch leichter reduzierbar ist als das Tolan und sich daher die Reaktionsgeschwindigkeit weiter steigert, so daß in diesem Fall auch Schlenk auf den ungleichmäßigen Verlauf aufmerksam wurde und besonders darauf hinweist.

In seiner schon erwähnten Entgegnung beschreibt J. Salkind⁹⁾ nochmals die von uns schon geschilderte Halbreduktion des Tetraphenylbutindiols. Da er diesmal, der Stufenregel gemäß, bei großer Reaktionsgeschwindigkeit das niedriger schmelzende Tetraphenylbutendiol erhält, dessen Eigenschaften mit den von uns angegebenen übereinstimmen, liegt für mich an sich kein Anlaß vor, mich mit seiner sehr anfechtbaren Konfigurations-Bestimmung und der zweifelhaften Natur des höher schmelzenden „geometrisch Isomeren“, das den Schmelzpunkt des Acetylglykols hat, auf das auch die Analyse besser paßt, zu befassen. Es muß nur darauf hingewiesen werden, daß Salkinds Konfigurations-Bestimmung mit der in unserer letzten Mitteilung erwähnten Regel von A. Werner im Widerspruch steht, die sich, wie im Folgenden noch gezeigt werden soll, auch bei der Konfigurations-Bestimmung der beiden Tetramethyl-Verbindungen erneut bewährt hat, und deren Anwendungsbereich vielleicht noch weiter gezogen werden darf als es Werner bereits getan hat.

Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von Ferdinand Schürmann⁹⁾).

Für den Vergleich der Schmelzpunkts-Regelmäßigkeiten zwischen *cis-trans*-Isomeren der aliphatischen Reihe mit entsprechend substituierten *ortho*- und *para*-Verbindungen der Benzol-Reihe fehlten uns im Fall der beiden Tetramethylbutendiole die entsprechenden aromatischen Verbindungen, deren Darstellung im Folgenden beschrieben werden soll:

ω, ω' -Tetramethyl-*p*-xylylenglykol, $\text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$.

Die Darstellung gelang durch Einwirkung von Methylmagnesiumbromid (3 Mol. statt 2 Mol.) auf das schon bekannte *p*-Diacetylbenzol¹⁰⁾ in ätherischer Lösung. Nach 6-stdg. Kochen und mehrtägigem Stehenlassen wurde durch Ammoniumacetat und Eis zerlegt. Der Schmelzpunkt des Rohprodukts (134–136°) ließ sich durch Krystallisation aus Benzol und aus Äther auf 140° erhöhen. Die Ausbeute betrug über 80% der Theorie.

0.1892 g Sbst.: 0.5151 g CO_2 , 0.1553 g H_2O . — 0.1607 g Sbst.: 0.4387 g CO_2 , 0.1361 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 74.17, H 9.34. Gef. C 74.25, 74.45, H 9.21, 9.48.

⁸⁾ W. Schlenk, A. **463**, 116 [1928].

⁹⁾ Dissertat., Münster 1928.

¹⁰⁾ Harry Ingle, Dissertat., München 1893.

ω, ω' -Tetramethyl-*o*-xylylenglykol.

Die Darstellung gelang durch Einwirkung von Phthalsäure-dimethylester in Benzol-Lösung auf eine Methyl-magnesiumbromid-Lösung, von der zuvor der Äther möglichst abgedampft und durch Benzol ersetzt worden war. Die Benzol-Lösung von 1 Mol. des Esters wurde ohne Kühlung zu der Lösung des Methyl-magnesiumbromids (8 Mol.) zugetropft. Die Reaktion wurde durch 12-stdg. Stehenlassen bei Zimmer-Temperatur, 12-stdg. Kochen auf dem Wasserbade und wieder 3-tägiges Stehenlassen bei Zimmer-Temperatur beendet. Die Zerlegung erfolgte wiederum durch Eis und Ammoniumacetat. Zur Beseitigung eines roten, öligen Nebenproduktes wurde mehrfach aus Benzol und 2-mal aus Äther umkristallisiert, wodurch schließlich ein farbloses Präparat vom Schmp. 166° gewonnen wurde. Die Ausbeute betrug 10 g aus 15 g Ester.

0.1895 g Sbst.: 0.5154 g CO₂, 0.1610 g H₂O. — 0.2037 g Sbst.: 0.5558 g CO₂, 0.1709 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.17, H 9.34. Gef. C 74.18, 74.42. H 9.51, 9.39.

Zusammenstellung der Schmelzpunkte.

	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>ortho</i>	<i>para</i>
Tetramethyl-butendiol	76/77°	68/69°	—	—
Tetramethyl-xylylenglykol	—	—	166°	140°
Tetraphenyl-xylylenglykol	—	—	198°	169°
Dibenzoyl-äthylen ¹¹⁾	134°	111°	—	—

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, nehmen an der Schmelzpunkts-Regelmäßigkeit nicht nur die Glykole, sondern sogar die den Carbinolen entsprechenden Ketone teil. Denn ein höherer Schmelzpunkt der *cis*- und *ortho*-Verbindungen ist schon an und für sich eine stets auffallende Ausnahme. Es ist daher sehr unwahrscheinlich, daß auf Grund von Salkinds Konfigurations-Bestimmung die Tetraphenyl-butendiole aus dieser ganzen Gruppe herausfallen sollten.

Bildungswärmen von Acetylenen, Äthylenen und Äthanen.

1. Acetylen-dicarbonensäure	+138.29 K/Cal,
2. Maleinsäure	186.87 K/Cal,
3. Fumarsäure	193.01 K/Cal,
4. Bernsteinsäure	224.76 K/Cal,
Differenzen: 1—2	48.58 K/Cal
2—4	37.89 K/Cal,
1—3	54.72 K/Cal,
3—4	31.75 K/Cal,
1. Phenyl-propionsäure	+ 31.52 K/Cal,
2. <i>allo</i> -Zimtsäure	74.41 K/Cal,
3. <i>trans</i> -Zimtsäure	81.07 K/Cal,
4. Hydro-zimtsäure	105.10 K/Cal,
Differenzen: 1—2	42.90 K/Cal
2—4	30.69 K/Cal,
1—3	49.50 K/Cal
3—4	24.03 K/Cal,
1. Tolan	— 75.84 K/Cal,
2. Isostilben	37.64 K/Cal,
3. Stilben	31.44 K/Cal
4. Dibenzyl	11.89 K/Cal,
Differenzen: 1—2	38.20 K/Cal
2—4	25.75 K/Cal,
1—3	44.40 K/Cal
3—4	19.55 K/Cal

¹¹⁾ C. Paal und H. Schulze, B. **33**, 3795 [1900], **35**, 168 [1902].