

so geht sie in Lösung. Aus der gelbbraunen Lösung läßt sich nach dem Verdünnen mit Wasser durch Einleiten von Kohlendioxyd ein gelblicher Niederschlag abscheiden, der sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol nach Schmp. (136⁰) und Misch-Schmp. als Monobenzoyl-fluoren erweist. Das Filtrat enthält die durch die Hydrolyse entstandene Benzoesäure, die sich mit Salzsäure ausfällen läßt.

Wird eine Lösung von etwa 5 mg β -Dibenzoyl-fluoren in 10 Tropfen Pyridin mit 3 Tropfen einer verdünnten Pyridin-Lösung von Kaliumpermanganat versetzt, so bleibt die violette Farbe zunächst erhalten. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. ist sie leicht verblaßt, nach $\frac{3}{4}$ Stdn. in braun übergegangen (Bildung von MnO_2). Unter den gleichen Bedingungen wird α -Dibenzoyl-fluoren nicht merklich oxydiert.

Bonn, Chem. Institut, im Januar 1930.

112. C. Paal und Herbert Schiedewitz: Über die Unterscheidung von *cis*- und *trans*-Äthylen-Verbindungen durch katalytische Hydrogenisation (II. Mittel.).

[Aus d. Laborat. für angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 6. Februar 1930.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ konnten wir zeigen, daß von Maleinsäure und Fumarsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure, Ölsäure und Elaidinsäure, *cis*- und *trans*-Zimtsäuren ausnahmslos die *cis*-Formen von durch Palladium aktiviertem Wasserstoff unter gleichen Versuchsbedingungen leichter und rascher als die *trans*-Formen zu den betreffenden gesättigten Säuren reduziert werden.

Wir haben nun diese Versuche auf Iso-crotonsäure und Crotonsäure, Erucasäure und Brassidinsäure, Cumarinsäure und *o*-Cumarinsäure, Äthyl-cumarinsäure und Äthyl-*o*-cumarsäure, sowie auf Iso-stilben und Stilben ausgedehnt.

Auf Grund der Untersuchungen von Michael²⁾, Pfeiffer³⁾, besonders aber von v. Auwers⁴⁾ und Bourguel⁵⁾, ist der Iso-crotonsäure die *cis*-, der Crotonsäure die *trans*-Form zuzuschreiben. Eine weitere Stütze für diese Auffassung ergab sich aus dem Verhalten der beiden Säuren bei der katalytischen Hydrierung. Wie wir gefunden haben, wird die Iso-crotonsäure viel schneller zu *n*-Buttersäure reduziert als die Crotonsäure.

In der 1. Mitteilung (I. c.) wurde gezeigt, daß die Ölsäure leichter als die Elaidinsäure zu Stearinsäure hydriert wird, und daß daher der ersteren Säure die *cis*-Konfiguration zuzuerteilen ist. Wir haben nun auch Eruca- und Brassidinsäure hydriert und gefunden, daß die vollständige Reduktion der erstgenannten Säure zur gesättigten Behensäure erheblich weniger Zeit braucht, als zur Hydrierung der Brassidinsäure erforderlich ist. Wenn auch die Unterschiede in der Hydrierungs-Geschwindigkeit weniger deutlich hervortreten als bei der Öl- und Elaidinsäure, so darf man doch auf Grund dieses Befundes mit Wahrscheinlichkeit die Erucasäure als *cis*- und die Brassidinsäure als *trans*-Dokosen-9-säure-22, $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot COOH$, auffassen.

¹⁾ B. 60, 1221 [1927].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 52, 363 [1895].

³⁾ Ztschr. physikal. Chem. 48, 49 [1904].

⁴⁾ B. 58, 715 [1923].

⁵⁾ C. 1925, II 719.

Unsere in der 1. Mitteilung beschriebenen Versuche über die Hydrierung der zwei, bei 42° und 57° schmelzenden Modifikationen der *cis*-Zimtsäure und der gewöhnlichen, bei 133° schmelzenden Zimtsäure (l. c.) haben wir in der Folge auch auf die Cumarinsäure und auf die *o*-Cumarsäure (*cis*- und *trans*-*o*-Oxy-zimtsäure), sowie auf Äthyl-cumarinsäure und Äthyl-*o*-cumarsäure (*cis*- und *trans*-*o*-Äthoxy-zimtsäure) ausgedehnt. Die Cumarinsäure ist in freiem Zustande nicht faßbar, weil sie spontan in ihr Lacton, das Cumarin, übergeht und demnach als die *cis*-Form der *o*-Oxy-zimtsäure anzusehen ist. Wir haben daher die beiden Säuren als Salze, und zwar ihre Natrium- und Bariums Salze, katalytisch hydriert und konnten feststellen, daß die Salze der Cumarinsäure viel rascher reduziert werden als die der *o*-Cumarsäure. Das gleiche Verhalten gegenüber aktiviertem Wasserstoff zeigten auch Äthyl-cumarinsäure und Äthyl-*o*-cumarsäure, die beide als freie Säuren reduziert wurden. Zum Vergleich haben wir auch das Cumarin hydriert, wobei sich herausstellte, daß es unter den für die beiden Säurepaare bzw. deren Salze gewählten Versuchs-Bedingungen so langsam reduziert wird, daß der Versuch nicht zu Ende geführt werden konnte. Erst als die Menge des Katalysators auf das 5-fache erhöht worden war, gelang nach 2-tägiger Einwirkung die vollständige Überführung in Hydro-cumarin (I).



Diese relativ schwierige Hydrierbarkeit des Cumarins spricht ebenfalls gegen die seinerzeit von v. Miller und Kinkelin⁶⁾ aufgestellte Cumarinsäure-Formel (II), deren Unhaltbarkeit schon von W. Borsche⁷⁾ nachgewiesen worden war; denn es ist nicht einzusehen, warum eine Verbindung von vorstehender Konstitution in Form ihrer Salze leichter als das Cumarin reduzierbar sein sollte, da sie beide den gleichen Ringkomplex enthalten. Es muß also bei der Behandlung des Cumarins mit Basen eine Aufspaltung des Ringes unter Bildung der Salze der *o*-Oxy-zimtsäure stattgefunden haben, deren leichte Hydrierbarkeit sie mit den Salzen der *cis*-Zimtsäuren vom Schmp. 42° und 57° teilen (l. c.).

Schließlich haben wir auch die *cis*- und *trans*-Form eines Äthylen-Kohlenwasserstoffs, und zwar Iso-stilben und Stilben, der katalytischen Hydrierung unterworfen. Das Iso-stilben wird weit rascher zu Dibenzyl reduziert als das Stilben. Zur vollständigen Hydrierung der *cis*-Form ist je nach der Katalysator-Menge nur $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{7}$ der Zeit erforderlich, die man zur Reduktion der *trans*-Form braucht.

Das für die Versuche benutzte Iso-stilben stellten wir uns durch katalytische Halbreduktion des Tolans, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, dar. Auf diesem Wege war es schon vor längerer Zeit von den früheren Mitarbeitern des einen von uns, C. Kelber und A. Schwarz⁸⁾, gewonnen worden. Das so erhaltene Iso-stilben war aber nicht ganz einheitlich, denn es schied beim Stehen eine kleine Menge unscharf bei 102—106° schmelzender Krystalle ab. In neuerer Zeit hat M. Bourguel (l. c.) ebenfalls wie die vorgenannten Forscher unter Verwendung von Palladium-Hydrosol das Iso-stilben in reinerer Form erhalten, doch schied die Substanz beim Stehen in einer Kältemischung etwas

⁶⁾ B. 22, 1705 [1889].

⁷⁾ B. 37, 346 [1904].

⁸⁾ B. 45, 1949 [1912].

Dibenzyl und Stilben aus. Wir haben die Reduktion des Tolans mit sehr kleinen Palladiummengen (1:400, Kelber und Schwarz 1:90) unter Licht-Abschluß ausgeführt und sind so zu einem Produkt gelangt, das in der Kältemischung flüssig blieb und sich im Licht zu reinem Stilben umlagerte.

Nachdem unsere Versuche über die Reduktion von *cis*- und *trans*-Äthylenderivaten schon abgeschlossen waren, sind auch von anderer Seite unsere Beobachtungen an 3 Paaren von *cis-trans*-Verbindungen bestätigt worden, so von E. Ott⁹⁾ bei Dimethyl-maleinsäure und Dimethyl-fumarsäure und bei *cis*- und *trans*-Dimethyl-stilben, sowie von Salkind¹⁰⁾ bei α - und β -Tetraphenyl-butendiol, von denen die leicht das Oxyd bildende Form als *cis*-Verbindung anzusehen ist. Diese 3 *cis*-Derivate waren ebenfalls durch aktivierten Wasserstoff rascher reduzierbar als die betreffenden *trans*-Formen.

Beschreibung der Versuche.

Die Ausführung der Versuche geschah wie in der 1. Mitteilung (l. c.) angegeben. Die 5 Paare von *cis-trans*-Verbindungen kamen in äquimolekularen Mengen (0.0024 Mol.), stets in der gleichen Menge Lösungsmittel gelöst, zur Anwendung.

Für die freien Säuren diente auf kalt gefälltes Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladohydroxyd, dessen Menge 1% Pd entsprach, und für die Salze in wäßriger Lösung auf Calciumcarbonat niedergeschlagenes Palladohydroxyd mit 1 und 0.5% Pd-Gehalt als Katalysator.

Darstellung der Iso-crotonsäure.

Diese Säure stellten wir uns nach M. Bourguel (l. c.) durch Halb-reduktion von Tetrolsäure, $\text{CH}_2\text{C}:\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$, jedoch nicht mittels Palladiumhydrosols, sondern unter Verwendung des vorerwähnten BaSO_4 , Pd-Katalysators dar. Die Reduktion und die Isolierung der Isosäure geschahen im Dunkeln.

1.035 g Tetrolsäure, in 10 g Alkohol gelöst, wurden unter Zugabe von 0.5 g BaSO_4 , Pd-Katalysator = 0.005 g Pd in der Schüttel-Ente reduziert. Nachdem in 28 Min. die für die Halb-reduktion theoretisch erforderliche Menge von 323.9 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht waren, wurde der Prozeß sofort unterbrochen. Ausbeute an Iso-crotonsäure 1 g. Die so erhaltene Säure wurde ohne weitere Reinigung durch Destillation, um einer dadurch möglichen teilweisen Umlagerung vorzubeugen, für die folgenden Versuche verwendet; sie war schwach gelblich gefärbt. Trotz dieser nicht völligen Reinheit, die sich öfters durch schwierigere Hydrierbarkeit äußert, war die Säure weit reaktionsfähiger als die reine *trans*-Form, die nach dem Umkrystallisieren farblose, bei 72° schmelzende Krystalle bildete.

Reduktion der Iso-crotonsäure und Crotonsäure.

Versuch Ia: 0.2082 g Iso-crotonsäure, 20 ccm Alkohol, 0.1 g BaSO_4 , Pd-Katalysator = 0.001 g Pd (20°, 751 mm), Alkohol-Tension 44 mm.

Min.	..	1	2	3	4	5	10	15	20	25	30	35	40	50	55	60
ccm H.		4	7.2	10.2	13.2	16	28.4	38	43.6	49.6	53	55.8	56.4	58.8	59.8	60.8
							Ber. 54.23 ccm,									gef. 50.04 ccm H (0°, 760 mm).

⁹⁾ B. 61, 2124 [1928].

¹⁰⁾ B. 62, 1746 [1929].

Ib: 0.2064 g Crotonsäure, 20 ccm Alkohol, 0.1 g BaSO₄, Pd-Katalysator = 0.001 g Pd (21°, 755 mm), Alkohol-Tension 46.7 mm.

Min.: 5 10 15 20 25 30 40 50 60 75 90 105 120 140
ccm: 3.8 7 10.4 13.2 16 19.2 25.4 30.6 35.8 42.8 50.1 57.6 60.8 63.8

Ber. 53.76 ccm, gef. 53.76 ccm H (0°, 760 mm).

Während zur vollständigen Hydrierung der Iso-säure nur 60 Min. erforderlich waren, dauerte die Reduktion der Crotonsäure 140 Min. Der große Unterschied in der Reduktions-Geschwindigkeit zeigt sich auch sehr deutlich zu Beginn der Versuche. In den ersten 10 Min. war 4-mal, nach der 25. Min. 3-mal und nach der 50. Min. 2-mal soviel Wasserstoff von der *cis*-Form als von der *trans*-Form aufgenommen worden. Die Kurven der untenstehenden Abbildung 1 veranschaulichen den Verlauf der Versuche Ia und b.

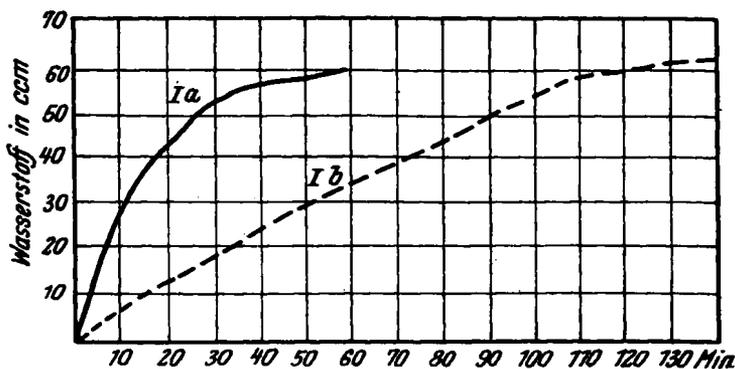


Fig. 1.

IIa: 0.2064 g Iso-crotonsäure, 20 ccm Alkohol, 0.05 g BaSO₄, Pd-Katalysator = 0.0005 g Pd (20°, 753 mm), Tension 44 mm.

Min.: 5 10 15 20 25 30 40 50 60 75 90 120
ccm: 5.2 10.2 15 18.2 20.8 23.2 27 29.6 32 36 37.6 41.8

Auch die weiteren Ablesungen fanden halbstündig statt und nach 310', nachdem 59 ccm H verbraucht waren, wurde der Versuch abgebrochen.

Ber. 53.76 ccm, gef. 48.7 ccm H (0°, 760 mm).

IIb: 0.2064 g Crotonsäure, 20 ccm Alkohol, 0.05 g BaSO₄, Pd-Katalysator = 0.0005 g Pd (21°, 753 mm), Tension 46.7 mm.

Min.: 5 10 15 20 25 30 40 50 60 75 90 105 120
ccm: 3.6 5 6.2 7.2 8.6 10 12.2 14.2 16.2 19.4 21 23.6 26.2

Die weiteren Ablesungen geschahen halbstündig. Nach Verlauf von 480' waren 61 ccm H verschwunden.

Ber. 53.76 ccm, gef. 51.06 ccm H (0°, 760 mm).

Auch bei diesen Versuchen wurde die Iso-säure, besonders im Anfang bis zur 60. Min., 2-mal so rasch reduziert wie die Crotonsäure.

Zwei weitere Versuche IIIa u. b mit den beiden Säuren unter denselben Bedingungen, aber mit nur je 0.025 g BaSO₄, Pd-Katalysator = 0.00025 g Pd, verliefen im gleichen Sinne, aber noch langsamer. Von der Iso-crotonsäure wurden nach 380 Min. 58.5 ccm

H (20°, 754 mm), von der Crotonsäure nach 450 Min. nur 32 ccm H (18°, 755 mm) gebunden, entsprechend 49.4 ccm bzw. 26.94 ccm H (0°, 760 mm).

Auch hier war bis zur 150. Min. der Wasserstoff-Verbrauch bei der Iso-säure doppelt so groß wie bei der Crotonsäure. Von der ersteren Säure waren nach 380 Min. 91.4%, von der letzteren nach 450 Min. erst 50.1% zu *n*-Buttersäure reduziert worden.

Die nach der Hydrierung erhaltenen Lösungen zeigten den charakteristischen Geruch der *n*-Buttersäure.

Die Lösungen der Versuche Ia u. b wurden vereinigt, mit Wasser verdünnt und mit Calciumcarbonat neutralisiert. Die so erhaltene Lösung des Calciumsalzes wurde in Silberbutyrat übergeführt.

0.1662 g Sbst.: 0.0918 g Ag.

$C_4H_7O_2Ag$. Ber. Ag 55.36. Gef. Ag 55.23.

Für die Hydrierung der Natriumsalze der beiden Säuren wurden diese mit der berechneten Menge Natronlauge neutralisiert und die so erhaltenen Lösungen mit Wasser auf je 20 ccm verdünnt.

Iva: Iso-crotonsäures Natrium. 0.2088 g Säure 0.0971 g NaOH, 20 ccm Wasser, 0.1 g $BaSO_4$, Pd-Katalysator = 0.001 g Pd (22°, 762 mm).

Min.: 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110

ccm: 6.6 14.2 20.8 28.6 35.4 44.2 49 52.4 54.6 56.2 57.4

Ber. 54.39 ccm, gef. 51.67 ccm H (0°, 760 mm).

IVb: Crotonsäures Natrium. 0.2064 g Säure, 0.096 g NaOH, 20 ccm Wasser, 0.1 g $BaSO_4$, Pd-Katalysator = 0.001 g Pd (22°, 767 mm).

Min.: 10 20 30 40 50 60 70 80 90 120 130 140 150

ccm: 4.6 9 13.6 18.4 23.2 27.8 32 37 42.2 52.6 54.8 57.2 58.4

Ber. 53.76 ccm, gef. 59.95 ccm H (0°, 760 mm).

Auch bei den Natriumsalzen tritt der Unterschied in der Geschwindigkeit der Wasserstoff-Aufnahme deutlich hervor, wenn auch nicht so ausgesprochen wie bei den freien Säuren (s. Abbildung 2).

Halbreduktion der Stearolsäure, $CH_3.[CH_2]_{17}.C:C.[CH_2]_{17}.CO_2H$ und der Behenolsäure, $CH_3.[CH_2]_{27}.C:C.[CH_2]_{11}.CO_2H$.

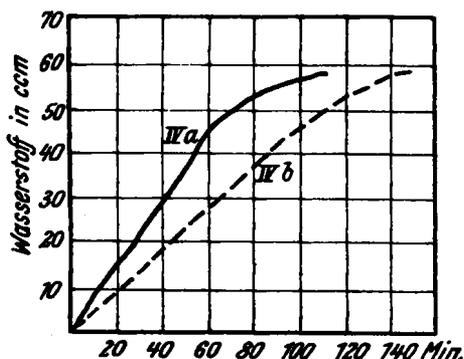


Fig. 2.

Im Gegensatz zum Verhalten der Tetrolsäure (s. oben), der Phenyl-propioisäure¹¹⁾ und einiger anderer, relativ einfach konstituierter Acetylen-Derivate, die unter geeigneten Bedingungen bei der Halbhydrierung die entsprechenden *cis*-Äthylen-Verbindungen¹²⁾ liefern, nimmt die Halbreduktion der in der Überschrift genannten Säuren keinen glatten Verlauf. Als Hauptprodukte entstanden nebeneinander Ölsäure und

¹¹⁾ B. 42, 3930 [1909].

¹²⁾ Bourguel, l. c.; C. 1926, I 2338.

Elaidinsäure bzw. Erucasäure und Brassidinsäure. Es fanden sich aber auch in geringer Menge die gesättigten Säuren Stearinsäure bzw. Behensäure, während eine diesen Säuren äquivalente Menge Stearolsäure bzw. Behenolsäure unverändert blieb¹³⁾.

Reduktion der Erucasäure und der Brassidinsäure.

Als Ausgangsmaterial diente Erucasäure, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt worden war und bei 33–34° schmolz. Die Brassidinsäure erhielten wir aus Erucasäure durch Umlagerung mit salpetriger Säure. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte die Säure den Schmp. 59–60°. Da beide Säuren in kaltem Alkohol schwer löslich sind, verwendeten wir für die Reduktionsversuche als Lösungsmittel Essigester.

Ia: 0.8072 g Erucasäure, 0.3 g BaSO₄, Pd-Katalysator = 0.003 g Pd, 20 ccm Essigester (21°, 761 mm), Essigester-Tension bei 21° = 77 mm.

Min.:	2	4	5	6	9	10	12	15	16	18	20	25	30
ccm:	5.8	12	14.4	15.8	17	18.2	19.4	24.4	25.2	26	27.6	29.2	33.6
Min.:	35	40	45	50	60	70	75	90	110	120	135	180	210
ccm:	35.6	38.8	41.8	44.4	50.4	53.2	54	56.8	58.8	59.4	60	61	61.6

Ber. 53.67 ccm, gef. 51.81 ccm H (0°, 760 mm).

Ib: 0.8071 g Brassidinsäure, 0.3 g BaSO₄, Pd-Katalysator = 0.003 g Pd, 20 ccm Essigester (21°, 757 mm), Tension bei 21° = 77 mm.

Min.:	1	2	4	5	6	8	10	15	20	25	30	35	40	45	60	70
ccm:	3.4	6	10.8	13.2	15.6	20	24	31.8	37.4	41.4	43.8	45	46.8	48	50.2	51.2
Min.:	80	90	140	160	190	210	250	270	295	360	405					
ccm:	52	52.6	55	55.8	56.4	57	57.8	58.2	58.6	59.2	59.6					

Ber. 53.49 ccm, gef. 49.52 ccm H (0°, 760 mm).

Wie ein Vergleich der beiden Versuche ergibt, verläuft die Wasserstoff-Aufnahme bei der Brassidinsäure zuerst etwas rascher als bei der Erucasäure, bis in der 60. Min. die Wasserstoff-Volumina gleich geworden sind. Nach dieser Zeit geht aber die Wasserstoff-Aufnahme bei der Brassidinsäure viel langsamer vor sich, so daß von dieser Säure nach 405 Min., also nach fast 2-facher Zeit, erst 93% zu Behensäure reduziert wurden.

IIa: 0.8098 g Erucasäure, 0.2 g BaSO₄, Pd-Katalysator = 0.002 g Pd, 20 ccm Essigester (20°, 738 mm), Tension bei 20° = 73 mm.

Min.:	1	2	3	4	5	6	8	9	10	15	20	25	30	35	40
ccm:	3.6	6.4	8.2	10.2	11.6	13.2	15.6	16.8	17.8	22	26.2	30	33.4	35.4	37.8
Min.:	50	60	70	80	90	100	110	120	130	150	190	245	290		
ccm:	41.8	46	49	50.6	52.4	53.8	55	55.8	56.6	57.6	58.4	60	60.4		

Ber. 53.67 ccm, gef. 47.92 ccm H (0°, 760 mm).

IIb: 0.813 g Brassidinsäure, 0.2 g BaSO₄, Pd-Katalysator, 20 ccm Essigester. (21°, 746 mm), Tension 21°, 77 mm.

Min.:	1	2	3	4	5	6	8	9	10	12	15	20	25	30
ccm:	1.8	2.8	4.6	6.8	8.5	10.4	13.6	14.8	16	18	20.2	23.2	24.8	26.6
Min.:	35	40	45	60	75	90	120	150	180	210	240	265	300	360
ccm:	28.2	29.8	30	34.2	37.2	39	42.6	45.6	46.6	49	50.6	51.2	52.6	55.2

In Ruhelage des Apparates wurden über Nacht noch weitere 10.8 ccm H (20°, 738 mm) = 8.35 ccm (0°, 760 mm) aufgenommen.

Ber. 53.88 ccm, gef. nach 360 Min. 43.74 ccm, im ganzen 52.09 ccm H (0°, 760 mm).

¹³⁾ Eine Beschreibung der Versuche findet sich in der Dissertation von H. Schiedewitz, Leipzig 1929.

Bei diesen Versuchen zeigte die Erucasäure von Anfang an eine raschere Wasserstoff-Aufnahme als die Brassidinsäure, und zwar nahm dieser Unterschied stetig zu. Während erstere Säure nach 290' schon zu 89.3% in Behensäure übergegangen war, sind nach 360' von der Brassidinsäure erst 80.1% reduziert worden (s. Abbildung 3).

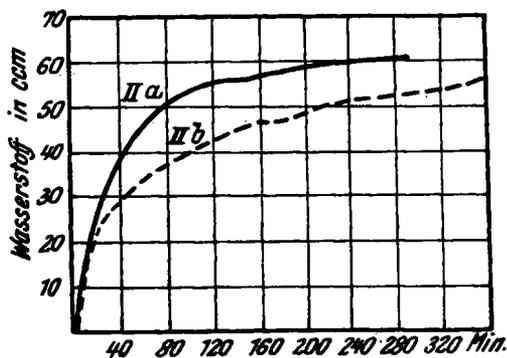


Fig. 3.

Die folgenden Versuche IIIa und b wurden wie die zwei vorhergehenden Versuche ausgeführt, nur gelangte ein frisch bereiteter, besonders wirksamer Katalysator zur Anwendung.

IIIa: 0.811 g Erucasäure, 0.2 g BaSO₄, Pd-Katalysator = 0.002 g Pd, 20 ccm Essigester (19°, 759 mm), Tension 19° = 70 mm.

Min.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16
ccm:	2.8	6.8	11	14.8	18.4	22.2	26	29.2	32.8	35.8	41.8	46	49.4
Min.:	18	20	22	27	32	37	42	52	62				
ccm:	52.4	53.8	56	57.6	59.2	60.4	61.6	63.6	64				

Ber. 53.74 ccm, gef. 52.75 ccm H (0°, 760 mm).

IIIb: 0.812 g Brassidinsäure, 0.2 g BaSO₄, Pd-Katalysator = 0.002 g Pd, 20 ccm Essigester (19°, 756 mm), Tension 19° = 70 mm.

Min.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	15
ccm:	3.6	6.4	13	17	20.4	23.4	26	28.6	30.6	32.4	35.4	37.6	38.6
Min.:	20	25	30	35	40	50	80	100	140	170	200	230	260
ccm:	41.8	43.4	44.4	45.8	46.8	48	51.4	54	57.8	60	62	63.2	63.4

Ber. 53.81 ccm, gef. 52.05 ccm H (0°, 760 mm).

Es zeigt sich wieder, wie bei den Versuchen Ia und b, eine etwas größere Anfangs-Geschwindigkeit in der Wasserstoff-Aufnahme bei der Brassidinsäure, aber schon in der 7. Min. ist der Wasserstoff-Verbrauch bei beiden Säuren gleich geworden, und nach dieser Zeit verläuft die Hydrierung bei der Erucasäure schneller als bei der Brassidinsäure, die zu ihrer vollständigen Reduktion mehr als das Vierfache an Zeit beansprucht als die Erucasäure (260' : 62').

Reduktion der Salze der Cumarinsäure und der *o*-Cumarsäure (*cis*- und *trans-o*-Oxy-zimtsäure).

Da sich Cumarinsäure in freiem Zustande sofort zu Cumarin anhydriert, so mußten beide Säuren in Gestalt ihrer Salze katalytisch hydriert werden, und zwar verwendeten wir hierzu die Natrium- und Bariumsalze.

Das Dinatriumsalz der Cumarinsäure wurde durch schwaches Erwärmen des Cumarins mit etwas mehr als der berechneten Menge alkohol.

Natriumäthylat-Lösung nach Fittig und Ebert¹⁴⁾ dargestellt und die so erhaltene Lösung direkt hydriert. Um gleiche Versuchs-Bedingungen zu haben, wurde die *o*-Cumarsäure in derselben Weise als Natriumsalz reduziert.

Das Bariumsalz der Cumarinsäure erhielten wir durch Behandlung des Cumarins mit der äquimolekularen Menge wäßriger Barythydrat-Lösung.

0.5 g Cumarin, in 5 ccm Alkohol gelöst, wurden mit einer Lösung von 1.08 g kryst. Barythydrat in 14 ccm Wasser 1 Stde. auf dem Wasserbade rückfließend erwärmt, von einer kleinen Menge Bariumcarbonat abfiltriert, die Lösung zuerst mit Methylalkohol gefällt und aus dem eingeeengten Filtrat durch Zusatz von Äthylalkohol noch 2 weitere Fällungen des cumarinsäuren Bariums erhalten. Die 3 Fraktionen des gelbflockigen Salzes waren nach dem Trocknen in Wasser schwerlöslich und wogen zusammen 0.4967 g. ungefähr 50 % der theoretischen Menge entsprechend, auf das zweibasische Salz bezogen.

Die Ba-Bestimmungen der 3 Fraktionen ergaben folgende Werte:

I. 0.1331 g Sbst.: 0.0939 g BaSO₄. — II. 0.1192 g Sbst.: 0.0893 g BaSO₄. — III. 0.15 g Sbst.: 0.1055 g BaSO₄.

Ber. für (C₉H₇O₃)₂Ba 29.65 % Ba, für C₉H₇O₃Ba 45.89 % Ba. Gef. Ba 41.51, 41.42, 41.39 %.

In den 3 Fraktionen liegt also ein Gemisch von überwiegend zweibasischem mit etwas einbasischem Bariumsalz vor.

Zur Prüfung auf etwa während des Erwärmens durch Umlagerung entstandenes *o*-cumarsäures Barium wurde das Filtrat von den 3 Fraktionen mit Kohlendioxyd behandelt. Der so erhaltene Niederschlag bestand aus Bariumcarbonat und Cumarin. Das Filtrat, in dem *o*-cumarsäures Barium enthalten sein konnte, falls es durch Umlagerung entstanden war, wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb nur ein sehr geringer, ebenfalls aus Cumarin bestehender Rückstand. Durch die oben angegebene Behandlung des Cumarins mit Barytwasser war also nur cumarinsäures Barium entstanden. Eine Umlagerung in die *trans*-Form hatte nicht stattgefunden.

Reduktion von cumarinsäurem und *o*-cumarsäurem Natrium.

Wie schon in der 1. Mitteilung (I. c.) über die Hydrierung der *cis*- und *trans*-Zimtsäuren angegeben, treten die Unterschiede in den Reduktions-Geschwindigkeiten zwischen *cis*- und *trans*-Formen erst bei Verwendung sehr kleiner Katalysator-Mengen deutlich hervor. Dies zeigte sich auch bei der Hydrierung der beiden oben genannten Salze. Bei Anwendung von 0.003 g Pd verlief die Reduktion zu melilotsäurem Natrium bei beiden Salzen mit fast gleicher Schnelligkeit, und die Hydrierung war bei beiden Salzen in 50 Min. beendet. Mit 0.002 g Pd machte sich aber der Unterschied sehr scharf bemerkbar.

Ia: 0.352 g Cumarin (= 0.0024 Mol.) wurden mit einer Lösung von 0.12 g Na (ber. 0.1109 g = 0.0048 Mol.) in 6 ccm Alkohol kurze Zeit schwach erwärmt und mit 14 ccm Wasser verdünnt. 0.2 g BaSO₄, Pd-Katalysator = 0.002 g Pd (21°, 765 mm).

Min.: 10 20 30 40 50 60 75 90 120 150 180 240 270 300

ccm: 2.2 4.2 6.4 8.6 10.8 13 16.2 19.4 26 32.8 40.6 53.6 59.8 61.2

Ber. 53.98 ccm, gef. 55.62 ccm H (0°, 760 mm).

Während der Hydrierung verblaßte die ursprünglich intensiv gelbe Lösung mehr und mehr und wurde schließlich farblos.

¹⁴⁾ A. 216, 139 [1883].

Ib: 0.393 g *o*-Cumarsäure (= 0.0024 Mol.), 0.12 g Na, 6 ccm Alkohol, 14 ccm Wasser, 0.2 g BaSO₄, Pd-Katalysator = 0.002 g Pd (22°, 767 mm).

Min.:	10	20	30	40	50	60	80	100	120	150	180	200
ccm:	1.2	2.8	4.6	6	7.6	9	11.6	14	16.4	20.2	23.8	26.4
Min.:	250	270	300	360	400	480	500					
ccm:	31.2	35.4	39.6	47	52.8	58.8	59.4					

Ber. 53,68 ccm, gef. 53,86 ccm H (0°, 760 mm).

Der Unterschied in der Reduktions-Geschwindigkeit wird mit zunehmender Versuchsdauer immer deutlicher. Nach 150 Min. hat das cumarinsäure Salz 1¹/₂-mal so viel Wasserstoff aufgenommen wie das *o*-cumarsäure Natrium. Die gleiche Differenz zeigt sich auch nach 300 Min., in welcher Zeit ersteres Salz vollständig, letzteres erst zu ungefähr ²/₃ hydriert war (s. Abbildung 4).

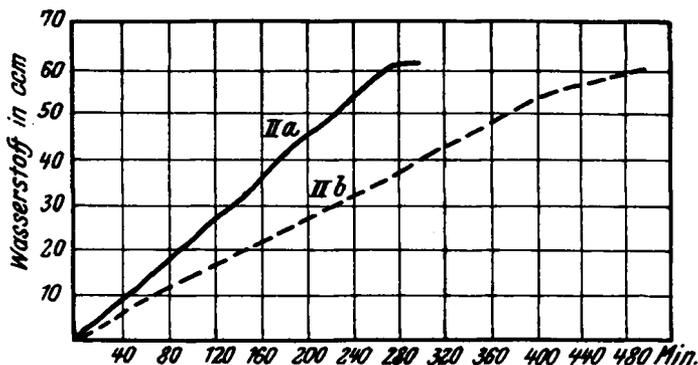


Fig. 4.

Reduktion der Bariumsalze.

Ia: 0.350 g Cumarin, in 3 ccm Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 1.134 g kryst. Barythydrat in wenig Wasser erwärmt, das gelbe Filtrat von etwas ausgeschiedenem BaCO₃ mit Wasser auf 20 ccm verdünnt.

0.2 g BaSO₄, Pd-Katalysator = 0.002 g Pd (23°, 748 mm).

Min.:	5	10	15	30	45	60	75	90
ccm:	2.2	5.8	7.4	16.5	25.6	38.2	50.2	62.4

Ber. 53.7 ccm, gef. 52.62 ccm H (0°, 760 mm).

Ib: 0.3966 g *o*-Cumarsäure, 3 ccm Alkohol, 1.144 g Barythydrat, 17 ccm Wasser, 0.2 g BaSO₄, Pd-Katalysator = 0.002 g Pd (20°, 748 mm).

Min.:	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150	180	210	240
ccm:	4.8	9.6	14.4	19.2	24.2	29	33.6	38.4	42.8	47.6	54.8	59.6	61.4

Ber. 54.17 ccm, gef. 54.95 ccm H (0°, 760 mm).

Der Unterschied im Wasserstoff-Verbrauch der beiden Salze vergrößert sich mit zunehmender Versuchsdauer. Von der 60. Min. ab erfolgt die Reduktion des cumarinsäuren Bariums 2-mal so rasch wie die des *o*-cumarsäuren Salzes, und zur vollständigen Hydrierung des letzteren ist mehr als 2¹/₂-mal so viel Zeit erforderlich wie zu der des ersteren Salzes (s. Abbildung 5). Auch zeigen die Versuche, daß die Bariumsalze schneller als die Natrium-salze hydriert werden.

Zum Nachweis, daß bei der Hydrierung der Salze die entsprechenden Salze der Melilotsäure (β -[o-Oxy-phenyl]-propionsäure) entstehen, wurde die Lösung der

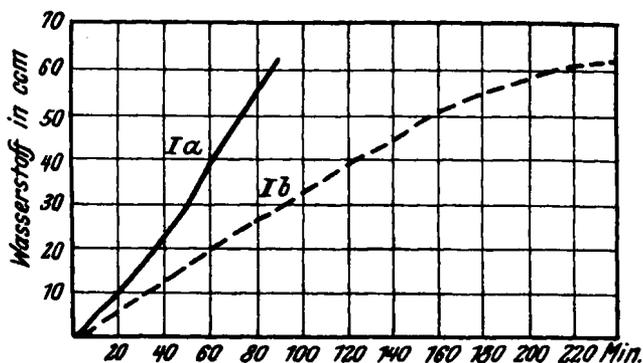


Fig. 5.

hydrierten Bariumsals vom Katalysator getrennt, mit Kohlendioxyd behandelt, filtriert und das Filtrat zur Krystallisation eingengt. Es schieden sich große, farblose, prismatische Krystalle ab, die sich leicht in Wasser und verd. Alkohol lösten und 3 Mol. Krystallwasser enthielten.

0.1434 g Sbst.: 0.0139 g H_2O .

$(C_9H_9O_2)_2Ba + 3H_2O$. Ber. H_2O 10.36. Gef. H_2O 9.69.

Die Ba-Bestimmung des wasser-freien Salzes ergab:

0.1295 g Sbst.: 0.0644 g $BaSO_4$.

$(C_9H_9O_2)_2Ba$. Ber. Ba 29.40. Gef. Ba 29.26.

Reduktion des Cumarins.

0.3508 g Cumarin, 1 g $BaSO_4$, Pd-Katalysator = 0.01 g Pd, 20 ccm Alkohol (20°, 752 mm). Alkohol-Tension bei 20° = 44 mm. — Nach 7-stdg. Schütteln waren 38 ccm = 32.05 ccm (0°, 760 mm), beim Stehen über Nacht 10.31 ccm und dann nach einer Schütteldauer von 400 Min. noch 10.34 ccm, im ganzen also 52.79 ccm, H (0°, 760 mm) aufgenommen worden, während sich theoretisch 53.82 ccm H berechnen.

Es hat demnach vollständige Reduktion zu Hydro-cumarin stattgefunden, die aber im Vergleich zur Hydrierung der cis-trans-Verbindungen trotz erhöhter Katalysator-Menge viel langsamer verläuft.

Reduktion der Äthyl-cumarinsäure und der Äthyl-o-cumarsäure (cis- und trans-o-Äthoxy-zimtsäure).

Die beiden Äther-säuren wurden nach Fittig und Ebert¹⁵⁾ dargestellt und durch Umkrystallisieren rein erhalten.

Ia: 0.4602 g Äthyl-cumarinsäure, Schmp. 101—102°, 0.3 g $BaSO_4$, Pd-Katalysator = 0.003 g Pd, 20 ccm Alkohol (21.5°, 761 mm), Tension 48 mm.

Min.: 5 10 15 20 25 30 40 45 50

ccm: 8.6, 17.4, 25 33 40.6 45.8 55.4 60.2 61.4

Ber. 53.76 ccm, gef. 53.4 ccm H (0°, 760 mm).

¹⁵⁾ A. 216, 143, 146 [1883].

Ib: 0.4602 g Äthyl-*o*-cumarsäure, Schmp. 132—133°, 0.3 g BaSO₄, Pd-Katalysator = 0.003 g Pd, 20 ccm Alkohol (21°, 759 mm), Tension = 47 mm.

Min.: 5 10 15 20 25 30 40 50 60 75 90 120 150 180 190 200
ccm: 1.8 3.6 5.4 7 8.8 10.4 14 17.4 21 26.2 31.6 42.4 53.2 61.2 63.2 63.6

Ber. 53.69 ccm, gef. 53.3 ccm H (0°, 760 mm).

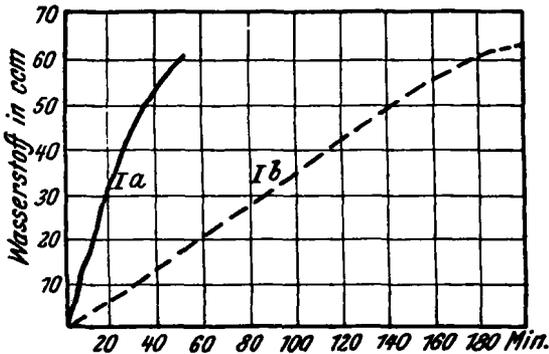


Fig. 6.

Min.: 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 70
ccm: 5 10.2 15.4 20.6 25 31 36.4 41.8 47.2, 52.2 57 59.8 61.8

Ber. 53.67 ccm, gef. 52.73 ccm H (0°, 760 mm).

IIb: 0.46 g Äthyl-*o*-cumarsäure, 0.2 g BaSO₄, Pd-Katalysator = 0.002 g Pd, 20 ccm Alkohol (20.5°, 761 mm), Tension = 45.4 mm.

Min.: 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 75
ccm: 1.6 3 4.6 6.2 7.8 9.2 10.8 12.2 14 15.4 17 18.2 23

Min.: 90 120 150 180 210 240 270 300
ccm: 27.8 35 41.8 48 53.2 57.8 61.2 63

Ber. 53.67 ccm, gef. 53.59 ccm H (0°, 760 mm).

Auch bei diesen Versuchen verlief die Wasserstoff-Aufnahme bei der *cis*-Säure mehr als 3-mal so rasch wie bei der *trans*-Säure. Die vollständige Hydrierung dieser Säure beanspruchte mehr als 4-mal so viel Zeit wie die der *cis*-Form.

Zwei weitere Versuche IIIa und b unter sonst gleichen Bedingungen, aber mit nur 0.001 g Pd verliefen im gleichen Sinne wie die vorhergehenden, jedoch der geringeren Katalysator-Menge entsprechend langsamer. Bei der Äthyl-cumarinsäure dauerte die vollständige Hydrierung 190 Min., während die Äthyl-*o*-cumarsäure nach 480 Min. erst 42.43 ccm H = 79% statt der berechneten Menge von 53.71 ccm H (0°, 760 mm) aufgenommen hatte.

Halbreduktion des Tolans.

Das Ausgangsmaterial stellten wir uns nach Fittig¹⁶⁾ aus Stilben-dibromid dar. Das so erhaltene Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 60°. Von verschiedenen Halbreduktions-Versuchen mit Tolan, die alle im gleichen Sinne verliefen, sei folgender angeführt:

1.2022 g Tolan, 0.5 g CaCO₃, Pd-Katalysator (0.5-proz.) = 0.0025 g Pd, 20 ccm Alkohol (20°, 756 mm), Tension = 44 mm. Für die angegebene Versuchs-Temperatur

¹⁶⁾ A. 168, 74 [1873].

und den Barometerstand berechnet sich das zur Halbreduktion erforderliche Wasserstoff-Volumen zu 178.42 ccm = 151.37 ccm (0°, 760 mm). Um jede durch Licht bedingte Umlagerung des Iso-stilbens in seine *trans*-Form zu vermeiden, wurde während der Reduktion die Schüttel-Ente in schwarzes Papier eingehüllt und auch die nachfolgenden Operationen unter Licht-Abschluß ausgeführt.

Min.:	3	6	8	10	12	13
ccm:	40.2	84.4	109.8	141.6	169.4	178.4

Nach Aufnahme der berechneten Wasserstoff-Menge wurde sofort Luft durch die Ente gesaugt und die vom Katalysator abfiltrierte Lösung unter Licht-Abschluß in vacuo verdunstet.

Das Iso-stilben hinterblieb als farbloses, angenehm riechendes Öl, das auch nach längerem Verweilen in einer Eis-Kochsalz-Mischung keine Krystalle absetzte. Ausbeute 1 g. Eine Probe des so erhaltenen Iso-stilbens verwandelte sich, 4 Wochen dem Licht ausgesetzt, vollständig in bei 124° schmelzendes Stilben.

Reduktion von Iso-stilben und Stilben.

Für die nachfolgenden Versuche mit Iso-stilben wurde dieses für jeden Versuch durch Halbreduktion von Tolan frisch bereitet. Wegen der Schwerlöslichkeit des Stilbens in kaltem Alkohol diente als Lösungsmittel Essigester.

Ia: 0.4329 g Iso-stilben, 0.2 g CaCO_3 , Pd-Katalysator (0.5% Pd) = 0.001 g Pd, 20 ccm Essigester (23°, 744 mm), Tension 23° = 86 mm.

Min.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	25	30
ccm:	7.4	14.4	21	27	32.6	38	43	48	53	56	62.6	65.8	66.6	66.8	67

Ber. 53.87 ccm, gef. 53.65 ccm H 0°, 760 mm).

Ib: 0.423 g Stilben (Schmp. 124°), 0.2 g CaCO_3 , Pd-Katalysator = 0.001 g Pd, 20 ccm Essigester (20°, 750 mm), Tension 20° = 73 mm.

Min.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
ccm:	4.6	6.4	8.8	11	13.2	15	17	18.8	20.6	22.2	25.2	29.6	36

Min.:	25	30	35	40	45	50	60	75	90	105	120
ccm:	41.4	45.8	49.4	52	54.2	56	59.4	60.6	61.4	62.2	62.8

Ber. 52.44 ccm, gef. 52.1 ccm H (0°, 760 mm).

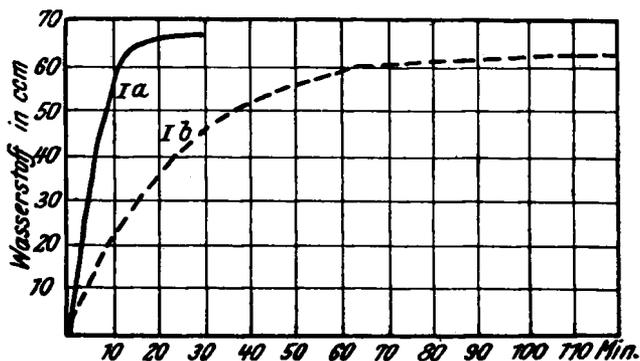


Fig. 7.

Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgt beim Iso-stilben bis zur 12. Min. ungefähr $2\frac{1}{2}$ -mal so rasch wie beim Stilben und sinkt dann langsam bis zum Ende der Reduktion des Iso-stilbens auf das $1\frac{1}{2}$ -fache von der des Stilbens, dessen vollständige Hydrierung 4-mal mehr Zeit erfordert als die der *cis*-Verbindung (s. Abbildung 7).

Ia: 0.4274 g Iso-stilben, 0.1 g Katalysator = 0.0005 g Pd, 20 ccm Essigester (22°, 752 mm), Tension 22° = 81 mm).

Min.:	1	2	3	4	6	8	10	12	15	20	25	30	35	40
ccm:	4.6	8	11.6	14.6	20.6	26.2	31.6	36.4	42.8	51.8	57.4	60	62.2	65

Ber. 53.19 ccm, gef. 53.43 ccm H (0°, 760 mm).

Iib: 0.4189 g Stilben, 0.1 g Katalysator = 0.0005 g Pd, 20 ccm Essigester (21°, 754 mm), Tension 21° = 77 mm).

Min.:	1	2	3	4	6	8	10	12	15	20	25	30	40
ccm:	0.4	2.6	3.6	4.6	6.4	8	9.6	11.4	13.4	16.4	19.4	22.2	27.4

Min.:	50	60	75	90	120	150	180	240	270	285
-------	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

ccm:	32	36.2	41.2	45.2	50.6	53.6	55.4	58.6	60.2	61
------	----	------	------	------	------	------	------	------	------	----

Ber. 52.13 ccm, gef. 50.45 ccm H (0°, 760 mm).

Bei diesen Versuchen tritt der Unterschied in der Geschwindigkeit der Wasserstoff-Aufnahme noch mehr hervor als bei Ia und b. Bis zur 25. Min. wird in gleichen Zeiten von der *cis*-Form 3-mal soviel Wasserstoff verbraucht wie von der *trans*-Verbindung. In der 40. Min., in der das Iso-stilben vollständig zu Dibenzyl reduziert ist, hat das Stilben kaum die Hälfte des zur vollständigen Reduktion erforderlichen Wasserstoffs addiert. Noch größer ist der Unterschied in den zur vollständigen Hydrierung erforderlichen Zeiten, die sich wie 1 : 7.1 verhalten.

Zwei weitere Parallel-Versuche IIIa u. b wurden unter sonst gleichen Bedingungen, aber mit einer noch geringeren Katalysator-Menge, je 0.0002 g Pd, ausgeführt. Das Iso-stilben nahm in 380 Min. 38.68 ccm, das Stilben in 370 Min. 19.14 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) auf, also wieder die *cis*-Form in annähernd derselben Zeit doppelt soviel Wasserstoff wie die *trans*-Form.

113. Robert Schwarz und Hermann Giese: Beiträge zur Chemie des Germaniums, III. Mitteil.: Sulfo- und Pergermanate.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 8. Februar 1930.)

I. Sulfo-germanate.

Bekanntlich hat Mendelejeff bei seiner Prognose der Eigenschaften des Eka-siliciums vorausgesagt, daß das Sulfid dieses Elementes sich in Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfo-salzen lösen würde. Von Cl. Winkler wurde dann auch in der Tat diese Fähigkeit beim Germaniumsulfid festgestellt. Die Untersuchungen des Entdeckers des Elementes, ebenso wie die aller späteren Autoren lassen keinen Zweifel an der Existenz von Sulfo-germanaten zu, ihre Darstellung ist allerdings bis zum heutigen Tage noch nicht gelungen¹⁾. Mithin sind die einzigen, bisher bekannten Sulfo-salze des

¹⁾ Gmelin, IV, 1, 227.