

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1930, Nr. 8.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

17. September.

## 284. Max Bergmann und Georg Weil: Über Cycloacetale des Benzoin und ihre Umlagerung.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]

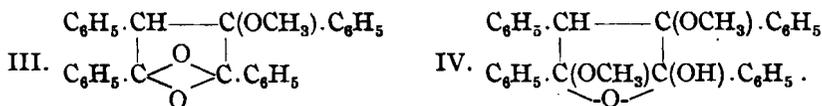
(Eingegangen am 12. Juni 1930.)

Bei seinen ersten Versuchen über Glucoside benutzte Emil Fischer<sup>1)</sup> als Vergleichsobjekt das Benzoin (I) und erhielt daraus mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff in quantitativer Ausbeute einen Methyläther. Da dieser noch zur Oxim-Bildung befähigt war, mußte er nach II formuliert werden.



Soviel wir aus der Chemie des Oxy-cyclohexanons über die Entstehung derartiger Äther wissen, bilden sie sich nicht direkt aus den Oxy-ketonen, sondern auf dem Umweg über dimolekulare Lactolide (Cycloacetale) durch Umlagerung<sup>2)</sup>. Cycloacetale des Benzoin sind allerdings bisher nicht bekannt, und die Suche nach ihnen schien wenig aussichtsreich. Nach J. C. Irvine und Mitarbeitern<sup>3)</sup> soll nämlich die Einwirkung von Methylalkohol-Chlorwasserstoff recht kompliziert verlaufen und in beträchtlicher Menge zwei Produkte  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_3$  und  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_4$  liefern.

Aus der Verbindung  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_3$  konnten Irvine und Weir mit Salzsäure Benzoin neben seinem Methyläther II erhalten, dagegen konnten diese Autoren die Verbindung  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_4$  weder in Benzoin, noch in seinen Methyläther umwandeln. Da sowohl aus  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_3$  wie aus  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_4$  mit rauchender Jodwasserstoffsäure Tetraphenyl-furan erhalten wurde, gaben Irvine und McNicoll ihnen die furoiden Formeln III und IV. Diese Formeln, von denen besonders III recht eigenartig ist, passen immerhin zu der Ansicht von Irvine und McNicoll, daß diese beiden Stoffe nichts Direktes mit der Entstehung des Methyläthers II aus Benzoin zu tun haben, sondern Produkte abwegiger Nebenreaktionen sind. Aber diese Ansicht wie auch die Formeln III und IV beruhen auf Irrtum.



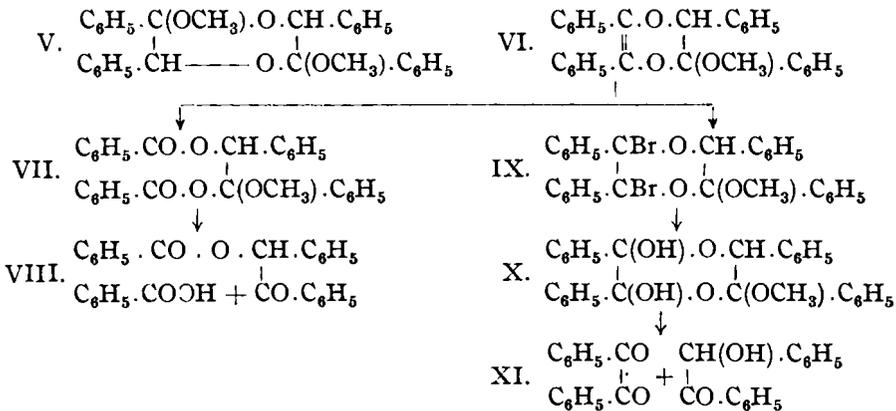
<sup>1)</sup> B. 26, 2412 [1893].

<sup>2)</sup> M. Bergmann u. M. Gierth, A. 448, 48 [1926]. Wegen der Struktur derartiger bimolekularer Lactolide vergl. M. Bergmann u. A. Miekeley, B. 62, 2297 [1929].

<sup>3)</sup> Irvine u. J. Weir, Journ. chem. Soc. London 91, 1384 [1907]; Irvine u. McNicoll, ebenda 93, 950, 1601 [1908].

Wir haben festgestellt, daß die Verbindung  $C_{30}H_{28}O_4$  als das dimolekulare Methylcycloacetal des Benzoins von der Formel V zu betrachten ist. Sie wird nämlich durch heiße *n*-Salzsäure schon in wenigen Minuten so gut wie quantitativ in Benzoin zurückverwandelt, wenn man ihre Auflösung durch Zugabe von etwas Phenol erleichtert. Andererseits geht sie mit gesättigtem methylalkoholischem Chlorwasserstoff ziemlich quantitativ in den Methyläther II über. Mit Formel IV sind diese Umwandlungen nicht zu erklären. Irvine und Weir sind durch die Schwerlöslichkeit der Verbindung  $C_{30}H_{26}O_4$  irregeführt worden.

Der Verbindung  $C_{29}H_{24}O_3$ , die 1 Mol. Methylalkohol weniger enthält als V, geben wir die Formel VI eines ungesättigten Cycloacetals. Sie läßt sich nämlich, genau wie das gesättigte Lactolid V, quantitativ in den Methyläther II überführen. Mit Ozon gibt sie Benzoyl-benzoin neben Benzoessäure, entsprechend der Formelreihe VI bis VIII:



Formel VI macht auch unsere Beobachtung verständlich, daß man aus  $C_{29}H_{24}O_3$  mit Brom in wasser-haltigen Lösungsmitteln infolge eintretender Hydrolyse Benzil und Benzoin zu etwa gleichen Teilen erhält (IX — XI).

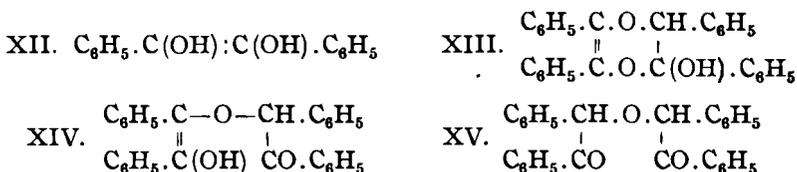
Der Unterschied der Befunde von E. Fischer und von Irvine erklärt sich damit, daß man bei Anwendung von methylalkoholischer Chlorwasserstoff-Lösung von etwa 30% Gehalt unschwer die beiden Cycloacetale V und VI erhält, daß aber diese beiden als Zwischenprodukte auftretenden Cycloacetale durch hochgesättigte Chlorwasserstoff-Lösung von 50% vollständig in den Methyläther II umgewandelt werden.

Für unsere Auffassung der Verbindung  $C_{29}H_{24}O_3$  im Sinne der Formel VI als Derivat des  $\alpha, \beta$ -Diphenyl-äthans sprechen noch eine Reihe weiterer Reaktionen, vor allem die katalytische Hydrierung. Sie bleibt nämlich mit Palladiummohr als Katalysator nach Absättigung der Doppelbindung nicht stehen, sondern schreitet bis zur Bildung von 2 Mol.  $\alpha, \beta$ -Diphenyl-äthan fort. Es werden also sämtliche Sauerstoffatome abhydriert. Eine ähnliche Perhydrierung kann man auch bei Benzoin und bei Benzoinmethyläther erreichen; immerhin ist hier aber die Ausbeute an Diphenyl-äthan unter unseren Versuchs-Bedingungen geringer als bei VI. Die geringe Haftfestigkeit der Sauerstoffatome in allen diesen Stoffen, die wohl unter der Wirkung der benachbarten Phenylgruppen zustande kommt, wird also bemerkenswerterweise durch den Dioxan-Ring in VI noch weiter vermindert.

Eigenartig verläuft die Hydrolyse des ungesättigten Cycloacetals VI durch heiße wäßrige *n*-Salzsäure, wenn man sie in Gegenwart von Phenol durchführt. Sie vollzieht sich in wenigen Minuten, führt aber nicht zu Benzoin, wie beim gesättigten Lactolid V, sondern es entstehen neben anderen Stoffen Benzil und Desoxy-benzoin in etwa äquimolekularer Menge. Es handelt sich hier um eine Oxydo-Reduktion zweier Moleküle Benzoin, bei welcher das ungesättigte Lactolid VI die dimolekulare Zwischenstufe repräsentiert. Bimolekulare Oxydo-Reduktions-Vorgänge finden bei Oxy-carbonylverbindungen auch im biologischen Geschehen statt, ohne daß es bisher einmal gelungen wäre, Einblick in den strukturellen Mechanismus des Vorganges zu gewinnen oder eines der dimolekularen Zwischenprodukte zu fassen, deren Auftreten aus theoretischen Gründen gefordert werden muß. Die Auffindung des dimolekularen Zwischenproduktes VI für unseren Dismutationsvorgang scheint uns darum ein Fortschritt und eine neue Anregung für Erklärungsversuche über den Weg der biologischen dimolekularen Dismutationen.

Beachtenswert ist dabei die Tatsache, daß die Dismutation in unserem Fall nur bei dem ungesättigten Cycloacetal VI eintritt, in welchem die Enolform des Benzoin (XII) in stabilisierter Form enthalten ist, daß sie aber bei dem gesättigten Cycloacetal V ausbleibt. Dadurch gewinnen auch die in unserem Laboratorium aufgefundenen ungesättigten Cycloacetale aliphatischer Oxycarbonyl-Verbindungen<sup>4)</sup> ein erhöhtes Interesse.

Zur Erklärung des Dismutationsvorgangs am ungesättigten Cycloacetal VI könnte man daran denken, daß es zunächst zu XIII hydrolysiert wird, aus dem dann durch Wasserstoff-Wanderung unter Tautomerisation über XIV der Diketon-Äther XV entsteht, und daß sich dann an diesem die Dismutation vollzieht; denn es ist bekannt, daß Äther in vielen Fällen dismutative Spaltung erleiden. Diäthyläther zerfällt z. B. bei hoher Temperatur in Acetaldehyd und Äthan<sup>5)</sup>. Nach demselben Mechanismus müßten aus XV Benzil und Desoxy-benzoin entstehen. Wir haben bisher diese Möglichkeit nicht experimentell prüfen können und müssen darum einer künftigen Untersuchung die Entscheidung überlassen, ob unser Dismutationsvorgang sich schon am Dioxan-Ring von VI oder von XIII vollzieht oder erst am Diketon-Äther XV. Ferner ist im Anschluß an unsere Beobachtungen über Umlagerungslust von Dioxan-Derivaten erneut die Frage aufzuwerfen, ob bei der Pinakolin-Umlagerung intermediär Dioxan-Derivate auftreten.



Der Deutschen Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung (Notgemeinschaft) sprechen wir für die Gewährung von Mitteln zu dieser Arbeit unseren ehrerbietigsten Dank aus.'

<sup>4)</sup> M. Bergmann u. A. Miekeley, B. **62**, 2297 [1929].

<sup>5)</sup> J. U. Nef, A. **318**, 199 [1901].

### Beschreibung der Versuche.

Verhalten von Benzoin gegen methylalkoholische Salzsäure.

Wir beschreiben zunächst die Einwirkung einer Chlorwasserstoff-Lösung von 30%, welche die Isolierung der intermediär gebildeten Benzoin-lactolide ermöglicht. 100 g gut gepulvertes Benzoin wurden mit der 7-fachen Menge wasser-freier methylalkoholischer Chlorwasserstoff-Lösung von 30% 16 Stdn. bei 20° geschüttelt. Dabei war das Benzoin in Lösung gegangen und dafür ein Gemisch der Lactolide abgeschieden. Es wurde abgesaugt, mit wasser-freiem Methylalkohol gewaschen, getrocknet und in der nötigen Menge kochenden Benzols gelöst. Beim Abkühlen schieden sich 30–35 g Lactolid  $C_{28}H_{22}O_2(OCH_3)_2$  vom Schmp. 296° (korr.) ab. Die benzolische Mutterlauge gab beim stufenweisen Eindampfen und Fraktionieren der Abscheidungen noch eine weitere bescheidene Menge des gesättigten Lactolids vom Schmp. 296° und etwa 20 g ungesättigtes Lactolid  $C_{28}H_{21}O_2(OCH_3)$  vom Schmp. 188.5° (korr.).

Die methylalkoholische Chlorwasserstoff-Lauge, welche beim Absaugen des Lactolid-Gemisches erhalten war, wurde unter vermindertem Druck verdampft, noch mehrmals Methylalkohol zugefügt, wieder verdampft und der nunmehr krystallinische Rückstand aus Ligroin umgelöst. So erhielten wir 35–40 g Benzoin-methyläther  $C_{14}H_{11}O.OCH_3$  (II), der nach dem Umkrystallisieren bei 48–49° schmolz.

Arbeitet man dagegen mit einer Chlorwasserstoff-Lösung von 50% Gehalt, so geht bei 15-stdg. Schütteln alles in Lösung, und beim Verdampfen und Krystallisieren aus Ligroin gewinnt man unschwer den Methyläther vom Schmp. 48–49° in nahezu quantitativer Ausbeute.

Dibenzoin-dimethylactolid (2.3.5.6-Tetraphenyl-2.5-dimethoxydioxan) (V).

0.1221 g Sbst.: 0.3559 g  $CO_2$ , 0.0677 g  $H_2O$ . — 0.2168 g Sbst.: 0.2235 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{30}H_{28}O_4$  (452.2). Ber. C 79.61, H 6.24,  $OCH_3$  13.71. Gef. C 79.50, H 6.21,  $OCH_3$  13.62.

Den Schmelzpunkt fanden wir 11° höher als Irvine und Mitarbeiter, nämlich bei 296° (korr.); doch kann kein Zweifel entstehen, daß unser Präparat mit dem der englischen Forscher identisch ist. Es ist schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Heißer Eisessig löst beträchtlich, zersetzt aber dabei schon zum Teil zu Benzoin. Das Lactolid sublimiert unter einem Druck von 0.2 mm über 200° langsam, bei hoher Temperatur (290° Bad) sublimierten aber 10 g schon innerhalb 15 Min. vollständig.

Bei der Bestimmung des Mol.-Gew. nach Bleier-Kohn gaben 9.385 mg unter einem Anfangsdruck von 3 mm, bei 310° eine Druck-Erhöhung von 26.1 mm Paraffinöl. Apparat-Konstante 1316. Gef. M.-G. 473. Eine zweite Bestimmung ergab M.-G. 483. Nach dem Abkühlen schied sich wieder unverändertes Lactolid ab. Der Schmelzpunkt war auf 290° gesunken.

Verwandlung in den Methyläther vom Schmp. 49°: 50 ccm wasser-freier Methylalkohol wurden bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann mit 2 g Lactolid 24 Stdn. geschüttelt, wobei völlige Lösung erfolgte. Beim Verdampfen unter geringem Druck und mehrmaliger Zugabe von Lösungsmittel wurden nahezu 2 g Methyläther erhalten, der nach Krystallisation aus Ligroin bei 48–49° schmolz, während E. Fischer 49–50° angibt.

$C_{18}H_{14}O_2$  (226.1). Ber. C 79.61, H 6.24,  $OCH_3$  13.71. Gef. C 79.64, H 6.27,  $OCH_3$  13.38.

Rückverwandlung in Benzoin: 2 g Lactolid wurden mit 25 g Phenol von 50° vermenget und dann mit 200 ccm *n*-Salzsäure 15 Min. rückfließend gekocht, wobei allmählich völlige Lösung erfolgte. Dann wurden zur Lösung des Phenols noch 200 ccm heißes Wasser zugefügt. Im Eisschrank krystallisierten 1.8 g Benzoin vom Schmp. 131.5–132.5°. Er stieg beim Umkrystallisieren der Substanz aus Alkohol auf 134° (korr.).

$C_{14}H_{12}O_2$  (212.1). Ber. C 79.21, H 5.71. Gef. C 79.11, H 5.87.

Als 1 g Lactolid mit 12.5 g Phenol ohne Zusatz von Salzsäure 1 Stde. im siedenden Wasserbade erhitzt und dann das Phenol mit Äther herausgelöst wurde, hinterblieben 0.9 g unverändertes Lactolid vom Schmp. 296°.

#### Anhydro-dibenzoin-methylactolid (2.3.5.6-Tetraphenyl-2-methoxy-dioxen-5.6) (VI).

0.1096 g Sbst.: 0.3336 g  $CO_2$ , 0.0565 g  $H_2O$ . — 0.3071 g Sbst.: 0.1717 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{29}H_{24}O_3$  (420.2). Ber. C 82.82, H 5.76,  $OCH_3$  7.38. Gef. C 83.01, H 5.77,  $OCH_3$  7.38.

Schmp. 188–189° (korr.). Löst sich etwas in heißem Alkohol und heißem Eisessig, reichlich in heißem Benzol, in Aceton und Chloroform. Sublimiert unter einem Druck von 0.1–0.2 mm aus einem Bad von 170° langsam. Bei 220° sublimieren 0.5 g in 10–15 Min. Beim 1-stdg. Kochen mit einer alkohol. Phenyl-hydrazin-Lösung bleibt die Substanz unverändert.

Verwandlung in den Methyläther vom Schmp. 49°: Aus 2 g wurden beim Schütteln mit 50 ccm Methylalkohol, der bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt war, 1.9 g Methyläther erhalten, der im Rohzustand bei 46°, nach dem Umkrystallisieren bei 48–49° schmolz.

$C_{15}H_{14}O_2$  (226.1). Ber. C 79.61, H 6.24,  $OCH_3$  13.71. Gef. C 79.57, H 6.20,  $OCH_3$  13.56.

Einwirkung von Ozon: 4 g ungesättigtes Lactolid wurden in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit Ozon, behandelt, bis das Additionsvermögen für Brom verschwunden war. Dann wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck verjagt und der Rückstand mit 20 ccm Wasser allmählich erwärmt, bis die Gasentwicklung bei etwa 60° beendet war. Nun wurde Bicarbonat bis zum Verschwinden der sauren Reaktion zugegeben, mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherlösungen verdampft und der Rückstand mit soviel heißem Alkohol von 96% versetzt, bis sich beim Abkühlen kein Öl mehr abschied. Beim mehrtägigen Stehen fielen im ganzen 0.4 g farbloser, breiter Prismen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 125° (korr.), und bei der gleichen Temperatur schmolz eine Mischung mit Benzoyl-benzoin, das aus Benzoin mit Benzoylchlorid und Pyridin bereitet war.

$C_{21}H_{16}O_3$  (316.1). Ber. C 79.72, H 5.09. Gef. C 79.75, H 5.13.

Hydrierung: 5 g ungesättigtes Lactolid wurden in 1:1 absol. Alkohol gelöst und bei 40° in Gegenwart von 5 g Palladiummohr mit Wasserstoff behandelt. Im Laufe von 4 Stdn. wurden 1480 ccm Wasserstoff (760 mm, 0°) verbraucht, entsprechend etwa 5½ Mol. Es wurde filtriert, verdampft, mit Äther ausgelaugt und dieser wieder verdampft. Der krystallinische Rückstand bestand aus 3.5 g  $\alpha$ ,  $\beta$ -Diphenyl-äthan vom Schmp. 49–51°, entsprechend 81% d. Th. Eine weitere Menge des Kohlenwasserstoffs dürfte beim vorhergehenden Abdampfen des Alkohols mit übergegangen sein.

Beim Umkrystallisieren aus sehr wenig Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf  $52^{\circ}$ . Bei der gleichen Temperatur schmolz das Gemisch mit einem Diphenyläthan, das nach Comey<sup>6)</sup> bereitet war.

$C_{14}H_{14}$  (182.1). Ber. C 92.26, H 7.74. Gef. C 92.39, H 7.88.

Bromierung: Bei derselben werden 2 Atome Brom angelagert, aber im feuchten Medium alsbald wieder 2 Mol. Bromwasserstoff abgespalten.

I. 0.5120 g Lactolid wurden in 20 ccm Chloroform gelöst und mit 48.08 ccm  $n/5$ -Brom-Chloroform-Lösung versetzt. Nach 2—3 Min. wurde mit 40 ccm Jodkalium-Lösung von 10% und 50 ccm Wasser versetzt und mit 72.06 ccm  $n/10$ -Thiosulfat zurücktitriert. Dann wurden 15 ccm 2-proz. Kaliumjodat-Lösung zugegeben und das erneut abgeschiedene Jod mit 24.50 ccm  $n/10$ -Thiosulfat austitriert.

Addiertes Brom: für 2 Br ber. 12.19 ccm  $n/5$ -Bromlösung, gef. 12.05 ccm. — Gebildeter Bromwasserstoff: für 2 HBr ber. 24.38 ccm  $n/10$ -Thiosulfat, gef. 24.50 ccm.

II. 0.5070 g Lactolid mit 53.75 ccm  $n/5$ -Bromlösung. Rücktitriert mit 82.40 ccm  $n/10$ -Thiosulfat und nach Zugabe von Jodat mit 24.28 ccm Thiosulfat.

Addiertes Brom: für 2 Br ber. 12.08 ccm  $n/5$ -Brom, gef. 12.55 ccm. — Gebildeter Bromwasserstoff: für 2 HBr ber. 24.15 ccm  $n/10$ -Thiosulfat, gef. 24.28 ccm.

Um die Produkte der Brom-Oxydation zu fassen, haben wir 3 g Lactolid in viel feuchtem Chloroform mit einem mäßigen Überschuß von Brom-Chloroform-Lösung versetzt, nach wenigen Min. Jodkalium zugesetzt, mit Thiosulfat-Lösung entfärbt, den Chloroform-Teil noch mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter geringem Druck verdampft. Den grünlich-gelb gefärbten, krystallinischen Rückstand haben wir erst mit 40 ccm Äther ausgekocht, den Äther-Teil verdampft, den dabei erhaltenen Rückstand mit wenig kaltem Äther ausgelaugt, den Äther wieder verdampft und den Rückstand mit einer noch geringeren Menge kaltem Äther ausgelaugt. Auf diese Weise blieben ungelöst 0.9 g Benzoin vom Schmp.  $133-134^{\circ}$  (korr.).

$C_{14}H_{12}O_2$  (212.1). Ber. C 79.21, H 5.71. Gef. C 79.44, H 5.76.

Aus dem Äther-Extrakt wurden beim Eindampfen und Umkrystallisieren aus sehr wenig Alkohol 1.0 g grünlich-gelbe Prismen vom Schmp.  $91.5-93^{\circ}$  erhalten, die Benzil waren.

$C_{14}H_{10}O_2$  (210.1). Ber. C 79.96, H 4.81. Gef. C 80.13, H 5.02.

Spaltung des Anhydro-dibenzoin-methylactolids unter Bildung von Benzil und Desoxy-benzoin.

2 g Lactolid VI wurden in 25 ccm reinem Phenol unter Erwärmen gelöst und nach Zusatz von 200 ccm heißer  $n$ -Salzsäure 20 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen wurde 3-mal mit Benzol ausgeschüttelt, der Benzol-Teil mehrmals mit Natronlauge und mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter geringem Druck verdampft. Der Rückstand wurde mit etwas Äther übergossen, die Flüssigkeit vom Ungelösten filtriert, verdampft und der nun erhaltene Rückstand in 5—6 ccm wasser-freiem Äthanol gelöst. Im Eisschrank schieden sich bald 0.35 g Benzil ab. Nach nochmaliger Krystallisation aus Alkohol zeigte es den Schmp.  $95^{\circ}$ , ebenso die Mischung mit auf andere Weise gewonnenem Benzil.

$C_{14}H_{10}O_2$  (210.1). Ber. C 79.96, H 4.81. Gef. C 79.71, H 4.87.

<sup>6)</sup> B. 23, 1115 [1890].

Aus der Mutterlauge des Benzils schieden sich bei  $-15^{\circ}$  farblose Tafeln ab, die, aus Petroläther umkristallisiert, 0.25 g wogen und bei  $55-56^{\circ}$  schmolzen, ebenso eine Mischung mit gewöhnlichem Desoxy-benzoin.

$C_{14}H_{12}O$  (196.1). Ber. C 85.67, H 6.17. Gef. C 85.45, H 6.09.

Mit Phenyl-hydrazin wurde das bekannte Desoxy-benzoin-Phenyl-hydrazon<sup>7)</sup> erhalten, das durch Schmp., Misch-Schmp. und Elementaranalyse identifiziert wurde.

### 285. F. Feigl und P. Krumholz: Zur analytischen Auswertung von Katalysen-Reaktionen: Nachweis von Palladium neben anderen Platinmetallen.

[Aus d. II. Chem. Universitäts-Institut, Wien.]

(Eingegangen am 6. Juni 1930.)

In früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> ist darauf hingewiesen worden, daß zuweilen mit der koordinativen Bindung von Bestandteilen einer Komplexverbindung eine erhöhte Reaktionsfähigkeit einhergeht. Solche Erscheinungen können mit Katalysen-Reaktionen auf das engste zusammenhängen, und sofern eine analytische Auswertung möglich ist, besteht diese dann darin, durch eine Katalysen-Reaktion den Katalysator zu erkennen. Da nun im Wesen der Katalyse vielfach die spezifische Wirkung kleinster Substanzmengen liegt, so folgt daraus unmittelbar die mikrochemische Brauchbarkeit derartiger Reaktionen.

Als eine Art koordinativer Bindung darf wohl auch die bekannte Adsorption von Gasen an der Oberfläche von metallischem Platin und Palladium aufgefaßt werden. Daß damit eine erhöhte Reaktionsfähigkeit verbunden sein kann, hat C. Zenghelis<sup>2)</sup> an einigen Beispielen gezeigt: Wasserstoff ist beim Ausströmen aus einem Platin- oder Palladium-Röhrchen imstande, Jod zu Jodwasserstoff, Ferri- zu Ferrosalzen, Mercuri- zu Mercurosalzen und Molybdate zum sogenannten „Molybdänblau“ zu reduzieren. Im Falle des Wasserstoffs könnte allerdings angenommen werden, daß nicht die koordinative Bindung dieses Gases, sondern seine atomare Aufnahme im Platin oder Palladium die genannten Reduktionswirkungen, die dem molekularen Wasserstoff nicht zukommen, hervorruft. Nach den Versuchen von Zenghelis ist aber auch aus Platin- oder Palladium-Röhrchen in eine Molybdat-Lösung ausströmendes Kohlenmonoxyd imstande, das Molybdat zu reduzieren; in diesem Falle ist die Reduktionswirkung wohl lediglich auf eine mit der Adsorption zusammenhängende Strukturänderung des Kohlenoxyd-Moleküls zurückzuführen.

Bekanntlich werden nun Palladiumsalz-Lösungen durch Kohlenoxyd zu metallischem Palladium reduziert; von solcherart gebildetem, fein verteiltem

<sup>7)</sup> Smith u. Ransom, Amer. chem. Journ. **16**, 111 [1894].

<sup>1)</sup> F. Feigl, Ztschr. analyt. Chem. **61**, 454 [1922]; F. Feigl u. F. Neuber, Ztschr. analyt. Chem. **62**, 376 [1923]; F. Feigl u. E. Chargaff, Monatsh. Chem. **49**, 417 [1928]; F. Feigl u. P. Krumholz, B. **62**, 1138 [1929]; F. Feigl u. J. Tamchyna, B. **62**, 2230 [1929]; F. Feigl u. A. Bondi, Monatsh. Chem. **53/54**, 508 [1929].

<sup>2)</sup> C. Zenghelis, Zeitschr. analyt. Chem. **48**, 700 [1909].