

Auch andere Diazoverbindungen wurden für Beleganalysen verwendet. Beispielsweise die Metallsalze des *p*-Diazo-diphenylamins, deren Zusammensetzung wir zuerst durch Metall-Analysen bestimmten; dann das Diphenylamin-*p*-diazoniumsulfat, das schon Ikuta erhalten und auf anderem Wege analysiert hatte²⁾; und zuletzt auch eine explosible und weniger licht-empfindliche Diazoverbindung, das 2.6-Dibrom-diazobenzol-4-sulfonsäure-anhydrid, dessen Zusammensetzung wir vorher auf anderem Wege ermittelten.

Photo-analyse des *p*-Diazo-diphenylamin-Chlorzinksalzes. 0.3106 g Sbst. (luft-trocken): 26.4 ccm N (31°, 748 mm).

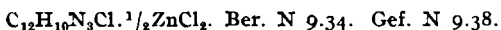


Photo-analyse des *p*-Diazo-diphenylamin-Mercurichloridsalzes. 0.5253 g Sbst. (luft-trocken): 26.4 ccm N (22°, 740 mm).

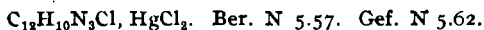


Photo-analyse des Diphenylamin-*p*-diazoniumsulfates. 0.5758 g Sbst. (luft-trocken): 49.0 ccm N (20°, 740 mm). — 0.5078 g Sbst. (luft-trocken): 44.0 ccm N (19°, 740 mm). — 0.3672 g Sbst. (luft-trocken): 31.8 ccm N (18°, 740 mm).

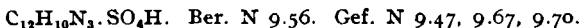
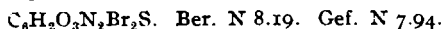


Photo-analyse des 2.6-Dibrom-diazobenzol-4-sulfonsäure-anhydrids. 0.2559 g Sbst. (luft-trocken): 47.4 ccm N (15°, 750 mm).



Stuttgart, im Januar 1931.

115. Irving E. Muskat und Barbara Knapp: Untersuchungen über konjugierte Systeme, VIII.: Die katalytische Hydrierung der geometrischen Isomeren des Phenyl-butadiens und der Vinyl-acrylsäure.

[Aus d. George Herbert Jones Laboratory der Universität Chicago.]

(Eingegangen am 12. Januar 1931.)

Fittig¹⁾ und Baeyer²⁾ beobachteten zuerst, daß Verbindungen mit

1 2 3 4

konjugierten Doppelbindungen, C:C:C:C, vorzugsweise in 1.4- vor der 1.2- oder 3.4-Stellung reduziert werden. Diese anomale Additions-Reaktion konjugierter Verbindungen wurde von Thiele³⁾ mittels seiner Theorie der „Partial-Valenzen“ erklärt. Thiele umfaßte mit seiner Theorie nicht nur die Addition von Wasserstoff an konjugierte Verbindungen, sondern auch die Addition aller Arten von Reagenzien, wie Halogene, Halogensäuren und Hypohalogenensäuren. Inzwischen ist gezeigt worden, daß bei letzteren Reagenzien die Addition sehr selten direkt in der 1.4-Stellung⁴⁾ erfolgt. Im allgemeinen indessen führen die zur Verfügung stehenden experimentellen Daten über die Reduktion von konjugierten Verbindungen zu

²⁾ Ikuta A. 243, 281 [1888].

¹⁾ Fittig, A. 227, 46 [1888].

³⁾ Baeyer, A. 251, 271 [1889], 256, 1 [1890]. ⁴⁾ Thiele, A. 306, 87 [1899].

⁴⁾ s. Theoretische Diskussionen von Muskat u. Northrup, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4043 [1930].

dem Schluß, daß Wasserstoff an den Enden des konjugierten Systems, in 1.4-Stellung, addiert wird. Dies scheint nicht nur für die Reduktion von Verbindungen zu gelten, welche die Systeme C:C:C:O und O:C:C:O enthalten, sondern auch für die eigentlichen konjugierten Verbindungen mit der Gruppe C:C:C:C⁵⁾. Selbst bei konjugierten Systemen mit längeren Ketten tritt die Reduktion an den End-Stellungen ein. So zeigten Kuhn und Winterstein⁶⁾, daß die Reduktion von 1.6-Diphenyl-hexatrien mit Natrium- oder Aluminium-amalgam in 1.6-Stellung erfolgt; 1.8-Diphenyl-oktatetraen wird in gleicher Weise in 1.8-Stellung reduziert und 1.10-Diphenyl-dekapaentaen in 1.10-Stellung.

Die Natur der Reduktion durch verschiedene Reagenzien ist eine bis jetzt noch nicht ganz aufgeklärte Erscheinung. Betrachten wir nur die Reduktion der Äthylen-Doppelbindung, so können wir die verschiedenen reduzierenden Agenzien roh in drei Hauptgruppen einteilen: 1) Lösliche reduzierende Agenzien, wie Ferrochlorid, Vanadindichlorid, Chromochlorid, Zinnchlorür und Titanchlorür, die bekanntlich die Carbonylgruppe, C:O, reduzieren, aber ohne Einfluß auf Äthylen-Kohlenwasserstoffe sind. 2) Eine zweite Gruppe von reduzierenden Agenzien, welche die Amalgame von Alkali-metallen, Aluminium und Magnesium, Zink + Salzsäure und ähnliche reduzierende Agenzien, sowie die Alkalimetalle und ihre Alkoholate umfaßt; diese Gruppe hydriert die Äthylen-Doppelbindung und pflegt ein konjugiertes System gewöhnlich in den Endstellungen zu reduzieren. 3) Die katalytische Reduktion kann ebenfalls dazu verwendet werden, um Äthylen-Doppelbindungen zu hydrieren, aber im Gegensatz zu den Reagenzien der Gruppe 2 verläuft die Reduktion konjugierter Systeme nach dieser Methode nicht in der 1.4-Stellung. Über reduzierende Agenzien wie phosphorige Säure und Jodwasserstoffsäure und über die elektrolytische Reduktion ist nicht genügend gearbeitet worden, um sie in eine der obigen Klassen einordnen zu können. Indessen darf man annehmen, daß sie sich wohl am besten in die zweite Gruppe einreihen ließen.

Conant⁷⁾ ist bei einer sehr sorgfältigen und umfassenden Untersuchung des Reduktions-Prozesses zu dem Schluß gekommen, daß die „Reduktion einer organischen Verbindung in homogener Lösung, ob sie nun reversibel oder irreversibel ist, in erster Linie eine Elektronen-Überführung darstellt, die gewöhnlich von einem Einfangen von Wasserstoff-Ionen durch das organische Molekül begleitet ist“. Um zu erklären, warum einige Verbindungen, wie Chinon, reversibel, andere dagegen, wie Maleinsäure, irreversibel reduziert werden, stellt er sich einen zweistufigen Mechanismus vor, bei welchem die erste Stufe der Reaktion in einer Addition von zwei Wasserstoff-Atomen an die Sauerstoff-Atome an den Enden des doppelt konjugierten Systems besteht; die zweite Stufe der Reaktion ist die Umlagerung des so entstandenen Dienols zur reduzierten Verbindung. Beim Hydrochinon ist die Dienol-Form beständig, die Reaktion darum reversibel, während die Dienol-Form der Bernsteinsäure sehr unbeständig, folglich die Reaktion irreversibel ist. Bei dieser Theorie ist die Annahme nötig, daß „lösliche oxydierende oder reduzierende Agenzien Wasserstoff-Atome nicht direkt von

⁵⁾ Vavon u. Jakes, Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 81 [1927].

⁶⁾ Kuhn u. Winterstein, Helv. chim. Acta **11**, 123 [1928].

⁷⁾ Conant, Journ. physical Chem. **28**, 1069 [1924].

der Kohlenstoff-Bindung loslösen oder an sie addieren können, sondern nur an die Sauerstoff-Atome des doppelt konjugierten Systems“. So konnte Conant die Reduktions-Reaktionen der löslichen reduzierenden Agenzien der Gruppe 1 interpretieren.

Bei der Erörterung der katalytischen Hydrierung nimmt Conant an, daß „der Katalysator den gas-förmigen Wasserstoff aktiviert und die Wasserstoff-Atome direkt an die Äthylen-Bindung addiert im Gegensatz zu Chromchlorid, das Wasserstoff nur an die Sauerstoff-Atome an den Enden des konjugierten Systems addiert“. Kern, Shriner und Adams⁸⁾ führten eine sorgfältige Untersuchung der katalytischen Hydrierung von ungesättigten Verbindungen mit der Gruppe C:C:C:O aus und bestätigten Conants Annahme, daß „katalytische Hydrierung in 1.2-Stellung eingreift“. Lebedew⁹⁾ untersuchte die katalytische Hydrierung konjugierter Systeme und bemerkte, daß die Reduktion gewöhnlich an allen möglichen Stellen: 1.2, 1.4 und 3.4 eingreift. Gillet¹⁰⁾ macht bei der Erörterung der Reduktion konjugierter Systeme einen Unterschied zwischen katalytischer Hydrierung, die nach ihm langsam und nie in 1.4-Stellung verläuft, und Reduktion mittels Natrium-amalgams, die ausschließlich in 1.4-Stellung erfolgt.

Vavon¹¹⁾ berichtet, daß die Reduktion von konjugierten Systemen mit Aluminium-amalgam oder mit Zink und Essigsäure ebenfalls in der Addition von Wasserstoff in 1.4-Stellung besteht. Vavon erklärt den Unterschied in der Art der Reduktion durch Natrium- und Aluminium-amalgam und durch katalytische Methoden mit der Annahme, daß im ersteren Fall der Wasserstoff in Form freier Atome (im „status nascendi“) und in letzterem Beispiel in molekularem Zustande angelagert wird.

Willstätter¹²⁾ hat eine ausgedehnte Untersuchung der Reduktion mit Natrium-amalgam ausgeführt. Er bestreitet die häufig vorkommende Anschauung, daß die Reduktion mit Natrium oder Natrium-amalgam naszierendem Wasserstoff zuzuschreiben sei, und bevorzugt die Ansicht, daß das Alkalimetall sich direkt an die ungesättigte Bindung addiert. Die Hydrolyse der entstandenen Dinatriumverbindung führt dann zur Bildung des reduzierten Produktes. Dieser Vorgang gleicht der zuerst von Schlenk¹³⁾ beobachteten direkten Addition von Alkalimetallen an ungesättigte Verbindungen.

Burton und Ingold¹⁴⁾ unternahmen eine ausführliche Untersuchung der Reduktion von ungesättigten konjugierten Säuren mit der Gruppe

4 3 2 1

C:C:C:C:O durch Metalle in wäßriger Lösung. Sie stellten fest, daß der Verlauf der Reduktion in 1.4- und 1.2-Stellung von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration des reduzierenden Mittels abhängig ist. So findet bei der Reduktion von Vinyl-acrylsäure mit Natrium-amalgam in alkalischen Medien ausschließlich 1.4-Reduktion statt¹⁵⁾, während in essigsaurer Lösung 82% der Vinyl-acrylsäure in 1.4-Stellung und 18% in 1.2-Stellung reduziert

⁸⁾ Kern, Shriner u. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 1147 [1925].

⁹⁾ Lebedew, Journ. chem. Soc. London **1928**, 823, 2190, **1929**, 220.

¹⁰⁾ Gillet, Bull. Soc. chim. France [4] **31**, 373 [1922]; *ibid.* **41**, 927 [1927].

¹¹⁾ Vavon u. Jakes, Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 81, 1598 [1927].

¹²⁾ Willstätter, B. **61**, 871 [1928].

¹³⁾ Schlenk, B. **47**, 473 [1914]; Houben-Weyl, Bd. IV, 965 [1924].

¹⁴⁾ Burton u. Ingold, Journ. chem. Soc. London **1929**, 2022.

¹⁵⁾ Dies wurde schon früher von Thiele angenommen; vergl. B. **35**, 2320 [1902].

werden. Hierzu muß bemerkt werden, daß das, was Ingold als 1.4- und 1.2-Addition bezeichnet, häufig 1.6- bzw. 1.4-Addition genannt wird¹⁶⁾. Ingold unterscheidet nicht zwischen den verschiedenen Typen von reduzierenden Agenzien.

Die früheren Arbeiten über katalytische Hydrierung konjugierter Systeme wiesen darauf hin, daß beide Doppelbindungen in gleicher Weise angegriffen werden. Wenn 1 Mol. einer konjugierten Verbindung mit 1 Mol. Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators behandelt wird, so wird die Verbindung zur Hälfte vollständig hydriert, während die andere Hälfte der ursprünglichen konjugierten Verbindung unverändert wiedergewonnen wird¹⁷⁾. Es läßt sich deshalb nicht sicher angeben, welche Stellung des konjugierten Systems zuerst angegriffen wird.

Wir hielten es für wahrscheinlich, daß es bei einer katalytisch zu hydrierenden monosubstituierten Verbindung des Typus R.CH:CH.CH:CH₂ möglich sein würde, die Reaktions-Bedingungen so zu wählen, daß nur eine Doppelbindung angegriffen würde. 1-Phenyl-butadien-(1.3) und Vinyl-acrylsäure wurden zu diesem Zweck gewählt. Unsere Annahme fand dann in vollem Umfange Bestätigung, wie die im folgenden mitgeteilten Resultate einer Untersuchung über die katalytische Hydrierung dieser Verbindungen zeigen. In den Kreis unserer Untersuchungen zogen wir dann auch die Bestimmung der relativen Geschwindigkeit bei der Hydrierung von *cis*- und *trans*-Phenyl-butadien, sowie von Vinyl-acrylsäure in essigsaurer und in methylalkohol. Lösung.

Das gewöhnliche Phenyl-butadien, das, wie Muskat und Herrman¹⁸⁾ festgestellt haben, die *cis*-Konfiguration besitzt, wird durch Natrium-amalgam in 1.4-Stellung reduziert¹⁹⁾; über die katalytische Hydrierung von Phenyl-butadien fanden wir keine Angaben in der Literatur. Die nach der Methode von Muskat und Herrman¹⁸⁾ hergestellten beiden geometrischen Isomeren des Phenyl-butadiens wurden katalytisch reduziert nach der Methode von Adams²⁰⁾. Die Hydrierung wurde nur halb zu Ende geführt, d. h. nur bis 1 Mol.-Äquiv. Wasserstoff absorbiert war. Es gelang, in fast quantitativer Ausbeute ein Phenyl-buten aus den Reduktions-Produkten eines jeden der beiden isomeren Phenyl-butadiene zu isolieren.

Die Struktur des Phenyl-butens wurde in beiden Fällen durch Ozonisierung bestimmt. Theoretisch sind drei Phenyl-butene möglich, je nachdem 1.2-, 1.4- oder 3.4-Addition stattfindet. Beim Ozonisieren der aus jedem der geometrischen Isomeren des Phenyl-butadiens erhaltenen Phenyl-butene gelang es, in guter Ausbeute Benzaldehyd als Oxydationsprodukt zu erhalten. Der Benzaldehyd wurde jedesmal als Semicarbazon identifiziert. In keinem Fall wurde eine Spur von Phenyl-acetaldehyd oder Phenyl-propionaldehyd bzw. der entsprechenden Säuren erhalten, womit entscheidend bewiesen ist, daß die beiden geometrischen Isomeren des Phenyl-butadiens

¹⁶⁾ Thiele, A. **306**, 87 [1899]; Kohler, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1036 [1926]; Vavon u. Jakes, Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 81 [1927].

¹⁷⁾ Paal, B. **45**, 2221 [1912]; Courtot, Ann. chim. [9] **5**, 85 [1916]; Vavon u. Jakes, Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 81 [1927]; Kuhn u. Winterstein, Helv. chim. Acta **11**, 123 [1928].

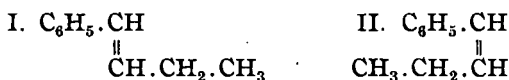
¹⁸⁾ Muskat u. Herrman, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 252 [1931].

¹⁹⁾ Klages, B. **37**, 2301 [1904].

²⁰⁾ Organic Syntheses, Bd. VIII, 10, 92 [1928].

katalytisch in der 3.4-Stellung hydriert werden unter Bildung von 1-Phenylbuten-(I), $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_3$. Dies stimmt nicht mit der Reduktion von Phenylbutadien mit Natrium-amalgam überein, die in 1.4-Stellung erfolgt. Ferner wurde die 3.4-Struktur der hydrierten Phenylbutadiene durch Bromierung der reduzierten Verbindungen bestätigt. In beiden Fällen wurde ein festes Dibromid vom Schmp. 70^0 gewonnen. Dies ist der Schmp. des 1-Phenylbuten-(I)-dibromids-(1.2), $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.CH_3$, denn das 1-Phenylbuten-(I) ist das einzige der drei möglichen Phenylbutene, das ein festes Dibromid liefert.

Die aus jedem der geometrischen Isomeren des Phenylbutadiens erhaltenen Phenylbutene müssen demnach folgende Struktur besitzen:



Das *trans*-Phenylbuten (I) destilliert unter 12 mm Druck bei $76-78^0$, während das *cis*-Phenylbuten (II) unter 12 mm Druck bei $73-74.5^0$ übergeht.

Wir bestimmten dann die relativen Geschwindigkeiten der katalytischen Hydrierung der beiden isomeren Phenylbutadiene. Paal²¹⁾ zeigte, daß das *cis*-Isomere immer schneller reduziert wird, als die entsprechende *trans*-Form, und es war von Interesse, seine Annahme an den beiden isomeren Phenylbutadienen zu kontrollieren. Zu diesem Zweck wurde ein besonderer Apparat benutzt, der so angeordnet war, daß der Druck des Wasserstoffs immer konstant blieb, während sein Volumen sich änderte. Unter denselben Versuchsbedingungen und mit gleichen Gewichtsmengen gleichartigen Katalysators wurde *cis*-Phenylbutadien schneller reduziert als das *trans*-Isomere. Da, wie wir oben gezeigt haben, die Reduktion beider Phenylbutadiene in erster Stufe an der 3.4-Doppelbindung erfolgt und nicht an der 1.2-Doppelbindung, die Anlaß zu der geometrischen Isomerie gibt, so kann man daraus folgern, daß aus der relativen Geschwindigkeit der Reduktion der beiden Isomeren kein endgültiger Schluß gezogen werden darf. Indessen scheint es nach der Neigung der Reduktionskurven, daß der Unterschied in der Reduktionsgeschwindigkeit der beiden Isomeren größer für die zweite, als für die erste Doppelbindung ist. Vollständige experimentelle Daten und graphische Darstellungen, sowie ein Diagramm des benutzten Apparates finden sich im Versuchs-Teil.

Thiele²²⁾ hat nachgewiesen, daß die Vinylacrylsäure durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung in 1.4- (oder 1.6-)Stellung reduziert wird. Ingold¹⁴⁾ hat gezeigt, daß die Säure durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung zu 18% in 1.2-Stellung, der Rest aber in 1.4-Stellung reduziert wird. Über die katalytische Hydrierung von Vinylacrylsäure ist nichts angegeben. Die Vinylacrylsäure wurde nach der Methode von Muskat, Becker und Lowenstein²³⁾ hergestellt. Die Hydrierung wurde in genau analoger Weise, wie dies oben für die katalytische Hydrierung von Phenylbutadien beschrieben ist, ausgeführt. Aus dem zur Hälfte reduzierten Produkt ließ sich in fast quantitativer Ausbeute eine Pentensäure vom Sdp.₁₅ 93^0 isolieren. Die

²¹⁾ Paal, B. **60**, 1221 [1927], **63**, 766 [1930].

²²⁾ Thiele, B. **35**, 2320 [1902]; s. a. Doebner, B. **35**, 1136 [1902].

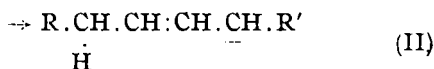
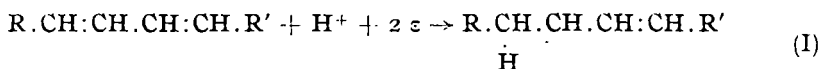
²³⁾ Muskat, Becker u. Lowenstein, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 326 [1930].

Struktur dieser Pentensäure wurde durch Ozonisierung bestimmt. Je nach dem 1.2-(1.4), 1.4-(1.6-) oder 3.4-Addition stattfindet, sind drei Pentensäuren theoretisch möglich. Aus den Ozonisierungsprodukten unserer Pentensäure konnten wir in guter Ausbeute Propionaldehyd isolieren, der als *p*-Nitrophenyl-hydrason identifiziert wurde. Als zweites Oxydationsprodukt wurde Oxalsäure isoliert und identifiziert. In keinem der vielen Ozonisierungsversuche, die wir ausführten, wurden Formaldehyd oder Acetaldehyd bzw. die entsprechenden Säuren auch nur in Spuren erhalten. Dadurch ist entscheidend bewiesen, daß die Vinyl-acrylsäure katalytisch in 3.4-Stellung hydriert worden ist unter Bildung von Δ^1 -Pentensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$. Dieses Ergebnis unterscheidet sich von dem der Reduktion von Vinyl-acrylsäure durch Natrium-amalgam, die in 1.4-Stellung und nur zu einem ganz kleinen Teil in 1.2-Stellung stattfindet. Im Hinblick auf die experimentell schon seit langem festgestellte Tatsache, daß α, β -ungesättigte Säuren sehr leicht reduziert werden, während β, γ - oder γ, δ -ungesättigte Säuren nur sehr schwer zu reduzieren sind, ist die katalytische Hydrierung der Vinyl-acrylsäure in 3.4-Stellung sehr überraschend.

Die relative Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung von Vinyl-acrylsäure in Methanol und Eisessig-Lösung wurde nach der oben beschriebenen, bei den isomeren Phenyl-butadienen benutzten Methode bestimmt. Die vollständigen experimentellen Daten und graphischen Darstellungen finden sich im Versuchs-Teil.

Nach den in dieser Arbeit wiedergegebenen experimentellen Resultaten neigen wir zu der Ansicht von Conant, daß „der Katalysator den gasförmigen Wasserstoff aktiviert und die Wasserstoff-Atome direkt an die Äthylen-Bindung anlagert“. Wir möchten bei dieser Gelegenheit vorschlagen, daß fortan der Ausdruck „Hydrierung“ nur gebraucht wird, um die Addition von Wasserstoff-Atomen an eine Äthylen-Bindung zu bezeichnen, im Gegensatz zu der „Reduktion“ mittels der reduzierenden Agenzien der Gruppe 2, weil die letztere Reduktion sehr wahrscheinlich so verläuft, daß zunächst das Elektronen-Paar aus dem reduzierenden Agens absorbiert wird, worauf dann die Addition der Wasserstoff-Ionen an die negativen Kohlenstoff-Atome erfolgt.

Die Bildung von in 1.4-Stellung reduzierten Verbindungen mittels der Reagenzien der Gruppe 2 kann leicht mit der Annahme erklärt werden, daß sich erst das Zwischenprodukt I bildet, welches dann das zweite Wasserstoff-Ion unter Bildung der 1.2-Additions-Verbindung addieren oder aber sich in das Zwischenprodukt II umlagern kann (α, γ -Umlagerung). Die Addition des Wasserstoff-Ions an II würde zur Bildung einer in 1.4-Stellung reduzierten Verbindung führen. Die Bildung einer in 1.2- oder in 1.4-Stellung reduzierten Verbindung würde demnach von dem Gleichgewicht $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$ abhängen, das seinerseits von der Natur der Gruppen R und R', ferner von der Art des angewandten reduzierenden Agens und den Versuchs-Bedingungen abhängig wäre:



Der oben gemachte Unterschied zwischen „Reduktion“ und „Hydrierung“ ist analog der Unterscheidung zwischen „Oxydation“ und „Dehydrierung“ nach Wieland.

Beschreibung der Versuche.

Die katalytische Hydrierung der stereoisomeren 1-Phenyl-butadiene-(1.3).

Die beiden geometrischen Isomeren des Phenyl-butadiens wurden nach der Methode von Muskat und Herrman¹⁸⁾ hergestellt und dann nach der Methode von Adams²⁰⁾ katalytisch hydriert. Der Katalysator wurde in der von Adams beschriebenen Weise hergestellt unter Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel. Nachdem 1 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Phenyl-butadien aufgenommen war, wurde der Katalysator durch Filtrieren entfernt und die filtrierte Lösung unter vermindertem Druck destilliert. Der Eisessig ging zuerst über, worauf die Temperatur dauernd anstieg bis auf ungefähr 70° unter 13 mm Druck; der Rest destillierte vollständig über bei 70–78° unter 12–13 mm Druck. Bei nochmaligem Destillieren ging das aus dem *cis*-Phenyl-butadien erhaltene Phenyl-buten unter 12 mm Druck fast vollständig bei 73–74.5° über, während das aus dem *trans*-Phenyl-butadien erhaltene Phenyl-buten unter 12 mm Druck fast vollständig bei 76–78° destillierte.

Im folgenden sind die genauen experimentellen Daten für jedes der geometrischen Isomeren angegeben: *cis*-Phenyl-butadien (17.2 g) wurde in (100 ccm) Eisessig gelöst und 0.15 g Katalysator hinzugefügt. In ungefähr 15 Min. war 1 Mol.-Äquiv. Wasserstoff (0.2608 g) absorbiert. Das *trans*-Phenyl-butadien (14.2 g) wurde in 100 ccm Eisessig gelöst und 0.15 g Platin-Katalysator (von derselben Art) zugesetzt. In etwa 15 Min. war 1 Mol.-Äquiv. (0.2178 g) absorbiert.

Ein gewisser Teil von jedem Phenyl-buten wurde dann mehrere Stdn. der Ozonisierung unterworfen. Der Ozonisierungs-Vorgang und die Methode zur Aufarbeitung der bei der Ozonisierung erhaltenen Spaltstücke ist von Muskat und Huggins²⁴⁾ ausführlich beschrieben worden. Wir konnten aus beiden Phenyl-butenen Benzaldehyd-Semicarbazon in guter Ausbeute (ungefähr 75%) gewinnen. Dagegen waren nicht die geringsten Anzeichen für die Gegenwart irgend eines der Aldehyde oder Säuren vorhanden, die durch Oxydation von Verbindungen zu erwarten gewesen wären, die durch Anlagerung von Wasserstoff in 1.2- oder 1.4-Stellung an eines der Phenyl-butadiene entstanden sein müßten.

Ein weiterer Teil jedes der beiden in Chloroform gelösten Phenyl-butene wurde mit einer Lösung von Brom in Chloroform behandelt. In beiden Fällen wurde 1 Mol.-Äquiv. Brom absorbiert. Das Chloroform wurde dann durch Absaugen entfernt und das zurückbleibende Öl unter vermindertem Druck destilliert. In allen Fällen destillierte die ganze Fraktion unter 6 mm bei 135–137° über. Bei mehrstündigem Aufbewahren krystallisierten die Destillate jedes der isomeren Phenyl-butadiene zum Teil aus. Die Krystalle wurden auf einem Filter abgesaugt und mit niedrig siedendem Ligroin ausgewaschen. Die gereinigten Krystalle schmolzen in beiden Fällen bei 70°, dem Schmp. des 1-Phenyl-1.2-dibrom-butans.

C₁₀H₁₂Br₂. Ber. Br 54.80. Cef. Br 54.91, 54.94.

²⁴⁾ Muskat u. Huggins, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2496 [1929].

Der flüssige Teil des Dibromids bestand wahrscheinlich aus einer stereoisomeren Form des 1-Phenyl-1.2-dibrom-butans.

Die relative Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung der geometrischen Isomeren des Phenyl-butadiens.

Um diese Geschwindigkeit genau bestimmen zu können, haben wir einen besonderen Apparat entworfen²⁵⁾, der in Figur 1 abgebildet ist. Der Reaktions-Kolben und die

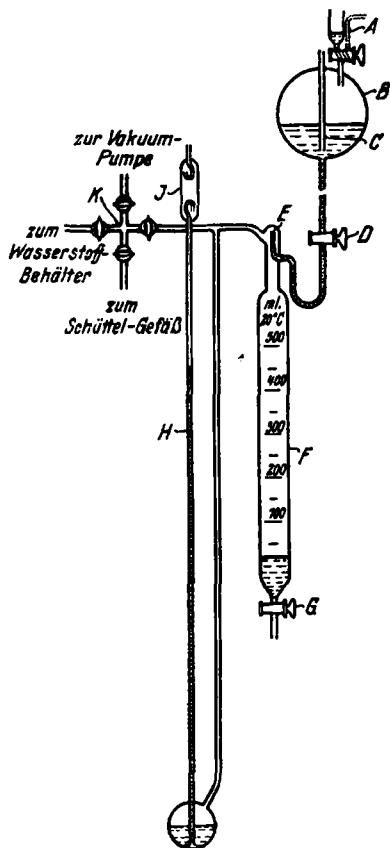


Fig. 1. Apparat für die katalytische Hydrierung unter konstantem Druck.

Schüttelmaschine (auf der Zeichnung nicht sichtbar) sind Teile des Adamschen Apparats. Die Anordnung der Sperrhähne stand, wie in der Zeichnung angegeben, miteinander in Verbindung; alle Verbindungen bestanden aus geeichten Druckrohren. H ist ein Quecksilber-Druckmesser, der den jederzeit in dem System herrschenden Überdruck anzeigt. F ist der Wasserstoff-Behälter (es wurde eine 500-ccm-Bürette benutzt). B ist ein 3-Liter-Kolben, der durch ein Glasrohr (etwa 80 cm lang) mit dem Behälter F verbunden ist; es dient dazu, den Druck konstant zu halten, und wird durch den Zwei-Weg-Hahn A mit Quecksilber gefüllt. Der Abstand zwischen den Enden der Röhren C und E bestimmt den Überdruck des Wasserstoffs. Diese Entfernung kann willkürlich variiert werden. Bei der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchung war die Entfernung zwischen den beiden Enden C und E auf 88 cm festgelegt; d. h., daß der Druck des Wasserstoffs in dem Reservoir F jederzeit 88 cm über Atmosphärendruck betrug. Dieser Überdruck wurde von dem Druckmesser H automatisch registriert, und der Druck blieb, wenn der Apparat richtig funktionierte, konstant. Der Sperrhahn D, der dazu benutzt werden konnte, um F von dem übrigen Teil des Apparates abzuschließen, hatte ein 3-mm-Bohrloch, um ein leichtes Fließen des Quecksilbers zu gestatten. Das Ende E hatte ebenfalls eine 3 mm weite Öffnung. Wenn das Ende E zu eng war, so ergab sich eine leichte Verzögerung im Druck-Ausgleich; war es zu weit, so kann Wasserstoff durch das Rohr nach B entweichen. Sobald der Wasserstoff in F verbraucht war, floß Quecksilber von B nach, um den ursprünglichen Druck wieder herzustellen; hierdurch war während der ganzen Dauer der Reduktion ein konstanter Druck gewährleistet. Selbstverständlich muß während der Dauer der Reduktion der Sperrhahn A geschlossen gehalten werden.

Um den Behälter F mit Wasserstoff zu füllen, wird Hahn D geschlossen und Hahn G geöffnet. Der auf die übliche Weise gereinigte Wasserstoff wird durch den zugehörigen Hahn bei K eingeführt und kann sich durch den ganzen Apparat ausdehnen. Besondere Sorgfalt muß darauf verwendet werden, alle Spuren von Luft aus dem Apparat zu entfernen, weil sonst eine gefährliche Explosion erfolgen könnte. Wenn die Luft durch Wasserstoff ersetzt ist, wird Hahn G geschlossen, und der Wasserstoff kann nunmehr

²⁵⁾ Hrn. Loveless sei an dieser Stelle unsere Anerkennung für seine Hilfe bei der Konstruktion des Apparates ausgesprochen.

den Apparat ausfüllen, bis der gewünschte Druck erreicht ist, was durch den Messer H angezeigt wird. Dann wird Hahn K geschlossen und Hahn D geöffnet. Der Druck sollte so gewählt werden, daß genügend Quecksilber von B zufließen kann, damit Luft durch C eingesaugt wird; sonst würde der Druck zu Beginn des Versuchs zu hoch sein.

Der Reaktions-Kolben, der die zu reduzierende Substanz, den Katalysator und das Lösungsmittel enthält, wird an der Schüttelmaschine befestigt und mit dem Hahn bei K verbunden. Der Kolben wird nun abwechselnd luftleer gemacht und mit Wasserstoff gefüllt, bis alle Luft aus ihm verdrängt ist (gewöhnlich genügen 2 Evakuierungen). Der Reaktions-Kolben wird nun durch den zu ihm gehörenden Hahn bei K mit dem Wasserstoff-Behälter F in Verbindung gesetzt. Der Wasserstoff im Kolben wird auf denselben Druck gebracht wie der im übrigen Apparat, da Quecksilber von B nach F abfließt, und so diesen Druck aufrecht erhält. Hierauf wird der Apparat 10 Min. sich selbst überlassen, ehe der Versuch begonnen wird, damit man sicher sein kann, daß das System dicht ist. Hierauf wird mit dem Schütteln begonnen und die Volumen-Änderung des Wasserstoffs, die nach dem Steigen des Quecksilber-Niveaus in F gemessen wird, in bestimmten Zeit-Intervallen notiert. Der Quecksilber-Stand in H muß während des ganzen Versuchs konstant bleiben. Nach Beendigung des Versuchs wird das Schütteln eingestellt und der Apparat 10 Min. sich selbst überlassen, um Sicherheit zu schaffen, daß sich während des Versuchs keine Undichtigkeiten ergeben haben.

Die experimentellen Daten und graphischen Darstellungen der katalytischen Hydrierung der beiden stereoisomeren Phenyl-butadiene sind weiter unten (Fig. 2) gegeben. Von dem Platin-Katalysator wurde ein größerer Vorrat hergestellt; dieser wurde zu allen diesen Versuchen, sowie zu der noch zu beschreibenden katalytischen Hydrierung der Vinyl-acrylsäure benutzt.

Zwecks Raum-Ersparnis sollen hier nur die zum Verständnis des allgemeinen Verlaufs der Reduktion genügenden Daten angeführt werden. Die Volumen-Änderung wurde in Wirklichkeit in Intervallen von je 1 Min. aufgezeichnet. Das Volumen des Wasserstoffs ist, wie gewöhnlich, in ccm angegeben; es dürfte jedoch einfacher sein, die relativen Geschwindigkeiten der Hydrierung der beiden isomeren Phenyl-butadiene zu vergleichen, wenn statt der ccm die verbrauchten Moleküle Wasserstoff eingesetzt werden.

cis-Phenyl-butadien.

I. 1.2170 g Substanz (0.009356 Mol.), 38.7 mg Katalysator, 50 ccm Eisessig. Temperatur 25°, Barometerstand 752 mm, Überdruck 88 cm. Unter diesen Temperatur- und Druck-Bedingungen ist 1 ccm Wasserstoff gleich 8.78×10^{-5} Mol.

Min.	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	23
ccm H ₂ ..	7	16	43	93	141	180	199	205	206	212	214	216

II. 1.3437 g Substanz (0.01033 Mol.), 21.5 mg Katalysator, 50 ccm Eisessig. Temperatur 31°, Barometerstand 753 mm, Überdruck 88 cm. Unter diesen Temperatur- und Druck-Bedingungen ist ein ccm Wasserstoff gleich 8.614×10^{-5} Mol.

Min.	1	2	4	6	8	10	12	14	16	19	22	25
ccm H ₂ ...	3.5	9	18	27	44	64	89	127	159	199	214	223

III. 1.3488 g Substanz (0.01037 Mol.), 10.1 mg Katalysator, 50 ccm Eisessig. Temperatur 31°, Barometerstand 753 mm, Überdruck 88 cm. Unter diesen Temperatur- und Druck-Bedingungen ist 1 ccm Wasserstoff gleich 8.614×10^{-5} Mol.

Min.	1	2	4	8	13	20	25	30	35	41	47	54
ccm H ₂ ...	2	5.5	9.5	20	38	77	107	137	162.5	184	196	202

trans-Phenyl-butadien.

IV. 1.1036 g Substanz (0.008484 Mol.), 54.0 mg Katalysator, 50 ccm Eisessig. Temperatur 24.5°, Barometerstand 753 mm, Überdruck 88 cm. Unter diesen Temperatur- und Druck-Bedingungen ist 1 ccm Wasserstoff gleich 8.8024×10^{-5} Mol.

Min.	I	2	4	6	8	10	13	19	29	40
ccm H ₂ ...	5.5	14.5	35.5	80.5	130.5	158.5	168	175	180	183.5

V. 1.3358 g Substanz (0.01027 Mol.), 20.7 mg Katalysator, 50 ccm Eisessig. Temperatur 24.5°, Barometerstand 753 mm, Überdruck 88 cm. Unter diesen Temperatur und Druck-Bedingungen ist 1 ccm Wasserstoff gleich 8.8024×10^{-6} Mol.

Min.	I	2	4	8	15	22	26	30	35	40	45	51
ccm H ₂ ...	1.5	4.5	10	20	44	80	105	128	146	157	165	170

VI. 1.3590 g Substanz (0.01045 Mol.), 10.6 mg Katalysator, 50 ccm Eisessig. Temperatur 25°, Barometerstand 742 mm, Überdruck 88 cm. Unter diesen Temperatur und Druck-Bedingungen ist 1 ccm Wasserstoff gleich 8.729×10^{-6} Mol.

Min.	I	2	5	8	10	15	22	30	45	60
ccm H ₂ ...	4.5	6.5	9	13.5	14.5	16.5	19.5	25.5	34.5	42.5

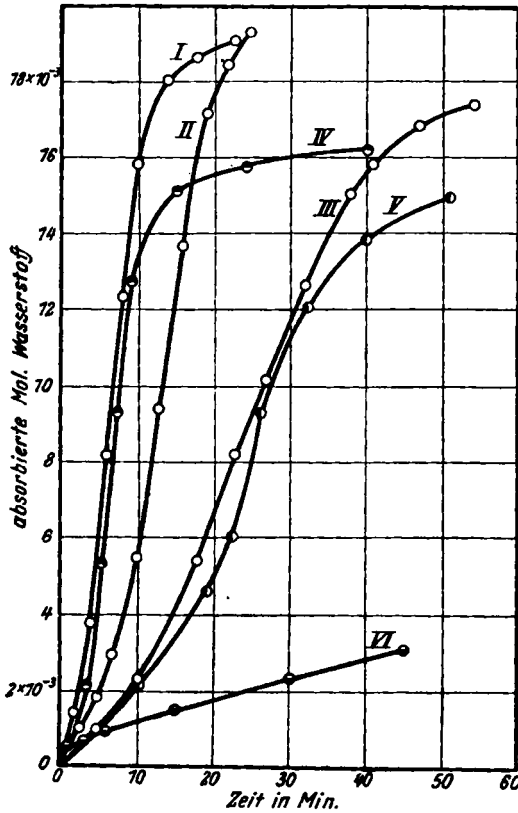


Fig. 2.

Die relative Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung von *cis*- und *trans*-Phenyl-butadien.

○	}	I. <i>cis</i> -Phenyl-butadien (0.009356 Mol.)	38.7 mg Katalysator
		II. " " " (0.01033 ")	21.5 " "
		III. " " " (0.01037 ")	10.1 " "
●	}	IV. <i>trans</i> -" " (0.008484 ")	54.0 " "
		V. " " " (0.01027 ")	20.7 " "
		VI. " " " (0.01045 ")	10.6 " "

Katalytische Hydrierung der Vinyl-acrylsäure.

Die Säure wurde nach der Methode von Muskat, Becker und Lowenstein²⁹⁾ hergestellt. Die Hydrierung wurde ganz analog ausgeführt wie die oben beschriebene katalytische Hydrierung des Phenyl-butadiens. Die Vinyl-acrylsäure (29.5 g) wurde in 100 ccm gereinigtem Methanol gelöst; dann wurden 0.25 g von dem für die katalytische Hydrierung des Phenyl-butadiens hergestellten Platin-Katalysator hinzugesetzt. In ungefähr 20 Min. war 1 Mol. Wasserstoff (0.602 g) absorbiert. Der Katalysator wurde alsdann durch Filtrieren entfernt und die filtrierte Lösung der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Der Methylalkohol ging zuerst über, worauf die Temperatur schnell auf etwa 89° unter 15 mm Druck anstieg. Bei nochmaligem Destillieren ging die Pentensäure fast vollständig bei 93° unter 15 mm Druck über. Die Pentensäure wurde etwa 30 Stdn. ozonisiert. Die Ozonisierung wurde, wie oben für das Phenyl-butadien beschrieben, ausgeführt, doch wurde das ozonisierte Produkt anders aufgearbeitet; das zähe Ozonid reagierte sehr heftig mit Wasser und wurde durch Einleiten von feuchter Kohlensäure völlig zersetzt. Die Dämpfe wurden durch eine verd. essigsäure Lösung von *p*-Nitrophenyl-hydrazin geleitet, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete. Gegen Ende der Zersetzung des Ozonids wurde etwas Wasser zugesetzt und die Lösung erwärmt, um eine vollständige Entfernung aller Aldehyde zu erreichen. Der gelbe Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Er schmolz bei 118°, dem Schmp. des Propionaldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrazons. Ein Gemisch mit einer Probe bekannten Ursprungs schmolz ebenfalls bei 118°. Anzeichen für die Gegenwart von Formaldehyd oder Acetaldehyd waren nicht vorhanden. Aus der wäßrigen Lösung des zersetzten Ozonids wurde Oxalsäure als Calciumoxalat gewonnen und als solche durch Titrieren mit Kaliumpermanganat identifiziert. Da diese Resultate gänzlich unerwartet waren, wurde der ganze Versuch mehrfach wiederholt, aber immer mit demselben Resultat.

Die relative Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung von Vinyl-acrylsäure.

Die Bestimmung wurde in analoger Weise ausgeführt, wie oben für Phenyl-butadien beschrieben. Sowohl Eisessig wie absol. Methylalkohol wurden als Lösungsmittel verwendet, und derselbe Katalysator wie oben wurde benutzt. Die Vinyl-acrylsäure wird leichter in Eisessig als in Methanol reduziert. Die Daten werden in derselben Weise wie vorher angegeben.

Methanol.

I. 1.0147 g Substanz (0.01035 Mol.), 5.2 mg Katalysator, 50 ccm Methanol. Temperatur 26°, Barometerstand 745 mm, Überdruck 88 cm. Unter diesen Temperatur- und Druck-Bedingungen ist 1 ccm Wasserstoff gleich 8.715×10^{-6} Mol.

Min.	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	24
ccm H ₂ ...	8	18	42	65	88	107	123	139	160	168	172	175

II. 1.0683 g Substanz (0.0109 Mol.), 12.0 mg Katalysator, 50 ccm Methanol. Temperatur 28°, Barometerstand 748 mm, Überdruck 88 cm. Unter diesen Temperatur- und Druck-Bedingungen ist 1 ccm Wasserstoff gleich 8.6731×10^{-5} Mol.

Min.	1	2	4	6	8	10	12	14	16
ccm H ₂ ...	6.5	20.5	61.5	121.5	176.5	201.5	214.5	219.5	220.5

Eisessig.

III. 1.0455 g Substanz (0.01067 Mol.), 9.9 mg Katalysator, 50 ccm Eisessig. Temperatur 26°, Barometerstand 745 mm, Überdruck 88 cm. Unter diesen Temperatur- und Druck-Bedingungen ist 1 ccm Wasserstoff gleich 8.715×10^{-5} Mol.

Min.	1	2	4	6	9	11	13	15	18	20
ccm H ₂ ...	2	8	20	41	106	161	204	220.5	231	232

IV. 0.9993 g Substanz (0.010197 Mol.), 14.2 mg Katalysator, 50 ccm Eisessig. Temperatur 27°, Barometerstand 745 mm, Überdruck 88 cm. Unter diesen Temperatur- und Druck-Bedingungen ist ein ccm Wasserstoff gleich 8.686×10^{-5} Mol.

Min.	1	2	3	4	6	7	8	9	11	13	15
ccm H ₂ ...	16	26	46	66	116	140	161	179	198	204	210

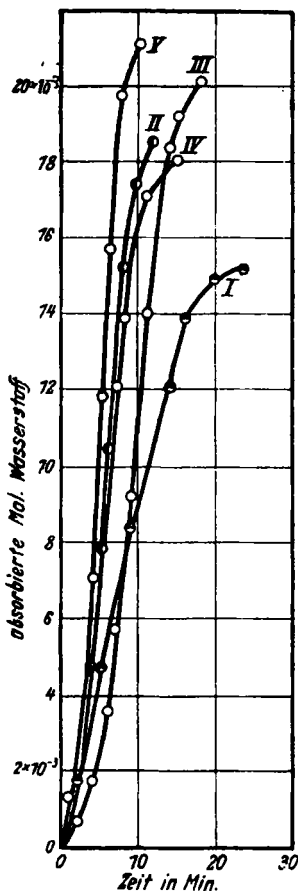


Fig. 3.

Die relative Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung von Vinyl-acrylsäure in Methanol- und Eisessig-Lösung.

○	{	I. Methanol	Substanz (0.01035 Mol.)	5.2 mg Katalysator
		II. „	„ (0.0109 „)	12.0 „ „
●	{	III. Eisessig	„ (0.01067 „)	9.9 „ „
		IV. „	„ (0.010197 „)	14.2 „ „
		V. „	„ (0.010657 „)	11.9 „ „

V. 1.0434 g Substanz (0.010657 Mol.), 11.9 mg Katalysator, 50 ccm Eisessig. Temperatur 31°, Barometerstand 753 mm, Überdruck 88 cm. Unter diesen Temperatur- und Druck-Bedingungen ist 1 Mol. Wasserstoff gleich 8.614×10^{-5} Mol.

Min.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ccm H ₂ ...	13	21	48	83	138	183	223	230	239	241	242

Zusammenfassung.

1) Die beiden geometrischen Isomeren des Phenyl-butadiens wurden nach der Adamsschen Methode katalytisch hydriert. Hierbei wird der Wasserstoff zuerst in 3.4-Stellung addiert und nicht in 1.4-Stellung, wie bei der Benutzung von Natrium-amalgam als Reduktions-Mittel. — 2) Die beiden geometrisch-isomeren 1-Phenyl- Δ^1 -butene wurden hergestellt. — 3) Die relativen Geschwindigkeiten der katalytischen Hydrierung der beiden Phenyl-butadiene wurden bestimmt; es ergab sich, daß das *cis*-Isomere schneller reduziert wird als das entsprechende *trans*-Isomere. — 4) Auch die Vinyl-acrylsäure wurde nach der Adamsschen Methode katalytisch hydriert; auch in diesem Falle wurde der Wasserstoff zuerst in 3.4-Stellung und nicht in 1.4- oder 1.2-Stellung addiert, wie bei der Anwendung von Natrium-amalgam als Reduktions-Mittel. — 5) Die relativen Geschwindigkeiten der katalytischen Hydrierung von Vinyl-acrylsäure in Methanol und Eisessig wurden bestimmt. Die Vinyl-acrylsäure wird schneller in Eisessig als in Methanol reduziert. — 6) Es wird eine Klassifikation der verschiedenen Reduktions-Mittel gegeben und ein Mechanismus beschrieben, mit dessen Hilfe man ihre verschiedenartige Wirkung interpretieren kann.

Chicago (Ill., U. S. A.).

116. E. Enk: Über rheniumchlorwasserstoffsäures Kalium.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 28. Januar 1931.)

I. und W. Noddack, die Entdecker und ersten erfolgreichen Bearbeiter des Rheniums, schrieben in ihrer Arbeit über die Sauerstoffverbindungen dieses Elements¹⁾, daß milde Reduktionsmittel keine Einwirkung zeigen, stärkere, wie z. B. Zinkstaub und Schwefelsäure oder unterphosphorige Säure, die Lösung von HReO₄ bei Abwesenheit von Sauerstoff gelb färben, daß diese Färbung aber beim Schütteln mit Luft wieder verschwinde. Auch F. Kraus und H. Steinfeld²⁾ haben den Einfluß der verschiedensten Reduktionsmittel auf eine Lösung von Perrhenat untersucht und dabei festgestellt, daß auf Zugabe von Zink sich eine salzsaure Lösung von KReO₄ erst gelb, dann grüngelb, blauviolett und braunschwarz färbt, bis schließlich ein schwarzbrauner Niederschlag ausfällt, während die Lösung selbst wasserhell wird. Dieser Weg ermöglige, wie die genannten Autoren angeben, die Untersuchung der verschiedenen Oxydationsstufen des Rheniums. Dabei ist jedoch dem Reaktionsprodukt ein Schwermetall als Fremdkörper beigemischt, und die Unterbrechung der Reduktion im gegebenen Augenblick dürfte doch gewisse Schwierigkeiten bieten, wollte man auf solche Weise die Verbindungen niederer Wertigkeitsstufe rein darstellen.

Deshalb wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die, ausgehend von käuflichem Kaliumperrhenat, die Darstellung einer reinen, wohldefinierten Verbindung des Rheniums gestattet, bei der dieses Element in einer niedri-

¹⁾ I. u. W. Noddack, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **181**, 17 [1929].

²⁾ F. Kraus u. H. Steinfeld, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **193**, 385 [1930].