

Ferment II: Süßmandel-Emulsin, β -Glucosidase-Wert 10.6; 0.092 g in 50.0 ccm Bestimmungs-Gemisch.

Spaltungs-Temperatur 30.0°. Nach t' abgestoppt durch Zugabe von 0.15 g gepulvertem Kaliumcarbonat. Anfangsdrehung -0.66° ; Enddrehung bei vollständiger Spaltung $+0.15^\circ$.

Ferment	Zeit t'	Drehung		% Spaltung	Wertigkeit
		Ferment in Puffer	Ferment und Substrat in Puffer		
I	150	-0.11°	-0.49°	34.5	0.034
II	30	-0.10°	-0.44°	39.5	0.26

331. Erwin Ott: Über den Verlauf der Halbhydrierung der Acetylen-Bindung in stereochemischer Hinsicht (II. Mitteil.).

[Aus d. Laborat. für Organ. u. Pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]
(Eingegangen am 4. September 1934.)

In der ersten Mitteilung über die Halbhydrierung der Acetylen-Bindung¹⁾ wurde gezeigt, daß der Verlauf des Additionsvorganges in stereochemischer Hinsicht den energetischen Gesetzmäßigkeiten unterworfen ist, die durch die Ostwaldsche Stufenregel unter Einbeziehung der Reaktionsgeschwindigkeit, also in der von Skrabal vorgeschlagenen Form, ausgedrückt werden. Es ist bei der Beweisführung kein Hehl daraus gemacht worden, daß Reaktionsgeschwindigkeiten in den vorliegenden heterogenen Systemen nicht direkt gemessen werden können, und daß ihr Ersatz durch die variierbare „Aktivität der Reduktions-Katalysatoren“ anfechtbar ist. Im folgenden wird nun versucht, die nicht direkt meßbaren Geschwindigkeiten der Additionsvorgänge durch die Reduktionspotentiale der angewandten Reduktionsmittel zu ersetzen. Dieser Ersatz bedeutet insofern einen Fortschritt, als Reduktionspotentiale in geeigneten Fällen der exakten Messung zugänglich sind. So stellt die Spannungsreihe der Metalle das Ergebnis derartiger Messungen dar.

Wenn wir gerade die Spannungsreihe zugrunde legen, so muß sich aus ihrer Anwendung auf den vorliegenden Fall ergeben, daß der mit Hilfe relativ edler Metalle unter der Einwirkung von Elektrolyten entwickelte Wasserstoff mit seinem geringen Reduktionspotential an die Acetylen-Bindung unter Bildung nur der stabilen Äthylen-Verbindungen (in der Regel der *trans*-Formen) angelagert werden wird. Es werden dann aber von einem bestimmten Punkt der Spannungsreihe an Gemische von *cis*- und *trans*-Formen als Reaktionsprodukte entstehen, und beim weiteren Übergang zu noch unedleren Metallen werden nur noch die labilen Formen der Äthylen-Verbindungen (in der Regel die *cis*-Formen) gebildet werden. Bei noch weiterer Steigerung der Reduktionspotentiale und damit der Reaktionsgeschwindigkeiten des Additionsvorganges sollte dann ein Punkt erreicht werden, bei dem die Äthylen-Verbindungen gar nicht mehr

¹⁾ B. 60, 624 [1927]; Nachtrag dazu B. 61, 2119 [1928].

als Reaktionsprodukte auftreten, indem an ihre Stelle gemäß dem Prinzip von Le Chatelier der ungleichmäßige Verlauf tritt, der im Endeffekt die Bildung von 50 % Äthan-Verbindung neben 50 % unverändert gebliebener Acetylen-Verbindung bedeutet²⁾. Alle diese Annahmen sind auf Grund der I. Mitteilung und des Nachtrags zu ihr¹⁾ unter der Voraussetzung gemacht worden, daß die „Aktivität“ eines den molekularen Wasserstoff übertragenden Katalysators und das Reduktionspotential eines Reduktionsmittels insofern dasselbe bedeuten, als sie beide die Reaktionsgeschwindigkeit der Additionsvorgänge bestimmen. Als Beispiel einer Acetylen-Verbindung wird im folgenden die Phenyl-propionsäure gewählt und ihr Verhalten bei der Halbreduktion zu den Zimtsäuren unter Anwendung verschiedener Metalle beschrieben. Man erkennt aus der Versuchsreihe, daß für dieses Beispiel der Wendepunkt in der Spannungsreihe der Metalle beim Zink liegt.

Bisher kannte man für die Phenyl-propionsäure nur ein Reduktionsverfahren, das *allo*-Zimtsäure (99.5 %) neben *trans*-Zimtsäure (0.5 %) liefert, das Verfahren der katalytischen Halbreduktion mit Palladium als Überträger³⁾. Alle anderen Reduktionsversuche hatten ausschließlich die Bildung von *trans*-Zimtsäure oder von Hydro-zimtsäure als Ergebnis gehabt⁴⁾ 5). Es ist aber wohl kein Zufall gewesen, daß kaum 2 Jahre nach dem Erscheinen der Mitteilung von Paal und Hartmann³⁾ über die katalytische Halbreduktion der Phenyl-propionsäure zur *allo*-Zimtsäure Emil Fischer, mit Versuchen zur Aufklärung der Waldenschen Umkehrungs-Erscheinungen beschäftigt und bereits ihre Ähnlichkeit mit dem stereochemischen Verlauf der Additionsvorgänge an die doppelte und dreifache Bindung erkennend, beharrlich zahlreiche Versuche anstellte mit dem Ziel, die Phenyl-propionsäure mit Zinkstaub zu *allo*-Zimtsäure zu reduzieren⁵⁾. Er ist dabei, seinem feinen chemischen Gefühl folgend, der Wahrheit sehr nahe gekommen: Sein Versuch, die Phenyl-propionsäure mit Zinkstaub und Ammoniak zu reduzieren, ergab zwar, wie alle seine anderen und alle früheren Versuche mit anderen Reduktionsmitteln, nur *trans*-Zimtsäure als einziges Reduktionsprodukt; hätte er aber dem verd. Ammoniak noch Chlorammonium zugesetzt, so würde er nun bereits die Bildung von etwa 10 % *allo*-Zimtsäure beobachtet haben (Versuch 1).

Das nächste Metall in der Spannungsreihe, Mangan, läßt unter den gleichen Versuchs-Bedingungen nur noch 4 % *trans*-Zimtsäure neben der nun als Hauptprodukt sich bildenden *allo*-Zimtsäure entstehen (Versuch 2). Die noch unedleren Metalle Magnesium, Barium und Natrium lieferten keine Zimtsäuren mehr, sondern ergaben, entsprechend dem Prinzip von Le Chatelier, als alleinige Reaktionsprodukte das Gemenge von je 50 % Hydro-zimtsäure und unangegriffener Phenyl-propionsäure. Die in der anderen Richtung vom Zink stehenden edleren Metalle lieferten erwartungsgemäß nur *trans*-Zimtsäure, wie bei der Reduktion mit Chrompulver und Eisessig-Salzsäure besonders festgestellt wurde.

Die vermutete Parallele zwischen der „Aktivität“ der Reduktions-Katalysatoren und dem Reduktionspotential der Metalle ist also durch die

²⁾ B. 61, 2119 [1928]; ferner K. Packendorff, B. 67, 906, 1388 [1934].

³⁾ C. Paal u. W. Hartmann, B. 42, 3931 [1909].

⁴⁾ Aronstein u. Holleman, B. 22, 1181 [1889]; C. Liebermann u. Trucksäb, B. 42, 4674 [1909].

⁵⁾ E. Fischer, A. 386, 385 [1911], 394, 360 [1912].

Versuche völlig bestätigt worden. Sie zeigt zugleich, daß die in der I. Mitteilung und dem Nachtrag dazu mit Hilfe der Stufenregel und des Prinzips von Le Chatelier vorgenommene Einordnung der Reduktions-Katalysatoren Co, Ni, Pd (kolloidal), Pd (auf Träger), Pt im Sinne ihrer verschiedenen „Aktivitäten“ das Richtige getroffen hatte, und daß auch der die Aktivität der Metall-Katalysatoren letzten Endes verringemde Einfluß des Luft-Sauerstoffes in diesem Sinne richtig bewertet worden ist.

Zwischen dem Zink und dem Mangan steht in der Spannungsreihe kein Metall. Durch Kombination des Zinks mit edleren Metallen (Au, Ag, Cu) zu Metall-Paaren gelang es nun, Reduktionsmittel zu erhalten, die scheinbar mit einem zwischen dem Zink und dem Mangan liegenden Reduktionspotential die Wasserstoff-Anlagerung bewirken. Vermutlich handelt es sich hierbei um die Erscheinung der Überspannung, die ja auch bei der kathodischen Reduktion an Blei-Kathoden eine praktisch so wichtige Rolle spielt. Unter diesen Metall-Paaren erwiesen sich das Zink-Silber- und vor allem das Zink-Kupfer-Paar als die wirksamsten, indem bei ihrer Anwendung 24 bzw. 37% der Zimtsäure-Gemische aus *allo*-Zimtsäure bestanden. Es wird nun auch verständlich, warum seit fast einem Jahrhundert das Kupfer-Zink-Paar so häufig erfolgreich bei organisch-präparativen Arbeiten Verwendung gefunden hat.

Es ergibt sich aus dem Gesagten erneut, daß in der quantitativen Beobachtung des Verlaufes der Halbhydrierung der Acetylen-Bindung eine Methode, nicht nur zur Erkennung der Aktivität von Reduktions-Katalysatoren, sondern auch zur Erkennung sehr kleiner Unterschiede in den Reduktionspotentialen von Reduktionsmitteln vorliegt, die zugleich einen direkten Vergleich der Reduktionspotentiale der Katalysatoren mit denen gewöhnlicher Reduktionsmittel ermöglicht. Die Reduktionspotentiale der Reduktions-Katalysatoren Co, Ni, Pd, Pt liegen demnach alle in einem sehr engen Bereich, der etwa demjenigen zwischen Zink und Magnesium in der Spannungsreihe entspricht. Von derselben Größenordnung sind die Reduktionspotentiale der in einer Ammoniak-Chlorammonium-Lösung suspendierten Hydroxyde des Chroms (II) und Titans (III), von denen das erstere ein Gemisch von *trans*- und *allo*-Zimtsäure, daß letztere aber nur *allo*-Zimtsäure bei der Halb-Reduktion der Phenyl-propionsäure ergab⁷⁾.

Beschreibung der Versuche.

(Unter experimenteller Mitarbeit von Victor Barth⁶⁾
und Oskar Glemser⁷⁾).

Die im folgenden beschriebenen Reduktionsversuche sind alle bei 20⁰ in ammoniakalisch-wäßriger Lösung bei Gegenwart von Chlorammonium ausgeführt worden. Die Trennung der Reaktionsprodukte voneinander ist eine mühsame und schwierige Aufgabe. Phenyl-propionsäure und *trans*-Zimtsäure sind in Petroläther schwer, *allo*- und Hydro-zimtsäure leicht löslich; das Auskochen des Reaktionsproduktes mit Petroläther ermöglicht die Isolierung der

⁶⁾ Hrn. Dr. Barth wurde die Mitarbeit durch ein Stipendium der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts ermöglicht.

⁷⁾ Oskar Glemser: Über die Halb-Reduktion von Phenyl-propionsäure durch Titan(III)- und Chrom(II)-hydroxyd in ammoniakalischer Lösung (Diplomarbeit, Stuttgart 1934).

leicht löslichen Säuren, denen relativ wenig von den schwerer löslichen beige-
mengt ist. Zur weiteren Trennung wird zweckmäßig die sehr verschiedene Ba-
sizität der 4 Säuren ausgenützt: Phenyl-propionsäure und *allo*-Zimtsäure sind re-
lativ starke Säuren, *trans*- und Hydro-zimtsäure sind sehr wesentlich schwächer.
Die Folge davon ist, daß z. B. aus einem Gemenge der Salze von Phenyl-
propionsäure und *trans*-Zimtsäure beim fraktionierten Ansäuern zunächst
alle *trans*-Zimtsäure ausfällt, was sich zur Isolierung gerade ganz kleiner
Zimtsäure-Mengen aus dem Gemisch mit Phenyl-propionsäure gut bewährt
hat. Eine weitere Folge der sehr verschieden großen Basizitäten ist der
Umstand, daß nur Phenyl-propionsäure und *allo*-Zimtsäure mit Anilin in
Benzol und Petroläther-Lösung Salze bilden, von denen das der *allo*-Zimtsäure
bereits von C. Liebermann⁸⁾ zur Isolierung und Reinigung, sowie zur
Identifizierung benutzt worden ist. — Bei den Reduktionsversuchen mit
Chromhydroxyd machte der eine von uns (V. Barth) die merkwürdige
Beobachtung, daß die kleine Menge dabei gebildeter *trans*-Zimtsäure aus der
ammoniakalischen Lösung fast völlig vom Chrom-Niederschlag zurück-
gehalten wurde, während unverändert gebliebene Phenyl-propionsäure und die
als Hauptreaktionsprodukt gebildete *allo*-Zimtsäure sich völlig im Filtrat
vorfanden.

1) Versuche mit Zinkstaub.

In genauer Wiederholung des von E. Fischer⁹⁾ beschriebenen Ver-
suches wurden 4.4 g Phenyl-propionsäure in 75 ccm Wasser durch Zusatz
von 75 ccm 2-n. NH₃ aufgelöst und 5 Tage mit 10 g Zinkstaub geschüttelt.
Es wurden 4.2 g reine *trans*-Zimtsäure erhalten, und es ließ sich durchaus
kein anderes Reaktionsprodukt nachweisen, was sich völlig mit den Beob-
achtungen von E. Fischer deckt. Wird der Versuch aber unter Zusatz von
20 g Chlorammonium ausgeführt, so lassen sich bei der Aufarbeitung
durch Ausziehen des Reaktionsproduktes mit Petroläther etwa 10 % *allo*-
Zimtsäure abtrennen, die über ihr Anilin-Salz vom Schmp. 78–81° gereinigt
und identifiziert werden konnte. Bei den Versuchen mit Chlorammonium-
Zusatz bleibt die wäßrige Lösung völlig klar, während ohne diesen ein weißer
Niederschlag von Zinkhydroxyd beim Umsatz beobachtet wird.

Zur Herstellung der Metall-Paare wurden 5 g Zinkstaub durch
Einrühren in einer Portion in eine Lösung von 4 g krystall. Kupfersulfat
verkupfert, ferner je 20 g Zinkstaub durch 0.5 g Goldchlorid und durch
2 g Silbernitrat vergoldet bzw. versilbert. Die Lösungen von je 4.4 g
Phenyl-propionsäure in verd. Ammoniak unter Zusatz von 20 g Chlor-
ammonium im ersten und je 50 g in den beiden anderen Fällen waren beim
verkupferten Zinkstaub schon nach 20-stdg. Schütteln völlig zu den Zimt-
säuren reduziert; in den beiden anderen Fällen waren die angewandten
Überschüsse an Zinkstaub und mehrtägiges Schütteln erforderlich, um die
völlige Reduktion bis zum Verschwinden der Phenyl-propionsäure zu er-
reichen. Die Reaktionsprodukte bestehen nur aus Gemengen der beiden
Zimtsäuren. Beim Zink-Kupfer-Paar bestand es zu 1.5 g aus *allo*-Zimt-
säure und 2.5 g aus *trans*-Zimtsäure (also 37 % *allo*-Säure); beim Zink-
Silber-Paar wurden 1.0 g *allo*- und 3.2 g *trans*-Säure isoliert (also 24 %
allo-Säure); beim Zink-Gold-Paar wurden 0.6 g *allo*- und 3.9 g *trans*-Zimt-
säure erhalten (also 13 % *allo*-Säure).

⁸⁾ B. 27, 2038 [1894], 42, 4669 [1909].

⁹⁾ A. 394, 361 [1912].

Bei allen Versuchen mit Zinkstaub ist im Gegensatz zu den im folgenden zu beschreibenden Versuchen mit Mangan-Pulver während des Reaktionsverlaufes keinerlei Wasserstoff-Entwicklung zu beobachten.

2) Versuche mit Mangan.

Zur Verwendung gelangte käufliches Mangan nach Goldschmidt, das in einem Stahlmörser fein gepulvert wurde. Im Gegensatz zum Zink wirkt es sehr heftig auf den Elektrolyten, der auch hier aus Ammoniak-Chlorammonium-Lösung bestand, ein, wobei der größte Teil des Wasserstoffs ungenutzt entweicht. Es sind daher große Metall-Überschüsse erforderlich, und trotzdem ist man nie sicher, ob alle Phenyl-propionsäure verschwunden ist. Das Eintragen des Mangan-Pulvers erfolgte in Portionen von etwa 3–5 g unter dauerndem Rühren und Luft-Abschluß, da sich sonst Manganihydroxyd und manganige Säure bilden, die durch ihre Oxydationswirkung Nebenreaktionen bewirken. Auf 4.4 g Säure als Ammoniumsalz kamen 100 g Chlorammonium in 500 ccm Wasser und 25 g Mangan-Pulver in Anwendung. Es finden auch bei Luft-Abschluß Nebenreaktionen statt, welche die Trennung der gesuchten Reaktionsprodukte voneinander und von den Nebenprodukten erschweren. Der Versuch ist daher mehrfach wiederholt worden, wobei sich ergab, daß das hier interessierende Verhältnis der entstehenden Zimtsäuren zueinander sich stets reproduzieren läßt in dem Sinn, daß immer nur Spuren von *trans*-Zimtsäure neben *allo*-Zimtsäure als weit überwiegendem Hauptprodukt der Reaktion festgestellt werden können. Die nachweisbaren Mengen von *trans*-Zimtsäure betragen bei einem Versuch 0.04 g (etwa 1%), bei einem anderen 0.18 g (4%), an *allo*-Säure etwa 2 g Anilin-Salz, das sind 1.2 g Säure (30%), der Rest der Säuren blieb ölig, leicht löslich in Petroläther und stellt vermutlich ein nicht trennbares Gemenge von *allo*- und Hydro-zimtsäure vor. Als weiteres Nebenprodukt (0.1 g) wurde eine nicht weiter identifizierte Säure vom Schmp. 160–168° erhalten, die der *trans*-Zimtsäure-Fraktion beigemischt war und sich von ihr durch ihre Unlöslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff leicht abtrennen ließ.

3) Versuche mit anderen Reduktionsmitteln.

Die Einwirkung von ganz reinem, auf elektrolytischem Wege dargestelltem Natrium-Amalgam auf ammoniakalische Lösungen der Phenyl-propionsäure unter Zusatz von soviel Ammoniumsalz, daß die Lösung nie freies Natriumhydroxyd enthielt (in welchem Fall man niemals *allo*-Zimtsäure als Reaktionsprodukt erhalten kann) ergab bei Vermeidung von erheblichem Amalgam-Überschuß stets ein Gemenge von unveränderter Phenyl-propionsäure (2.0 g) neben Hydro-zimtsäure (2.4 g), ohne daß Zimtsäuren auch nur in Spuren entstanden. Barium-Amalgam verhielt sich ganz gleich. Auch die Einwirkung von 5 g Magnesium-Pulver auf die Lösung von 4.4 g Phenyl-propionsäure als Ammoniumsalz unter Zusatz von 20 g Ammoniumchlorid lieferte nur ein Gemenge von 1.5 g Hydro-zimtsäure neben 2.75 g unverändert gebliebener Phenyl-propionsäure, ohne daß sich die Zimtsäuren auch nur in Spuren hätten nachweisen lassen.

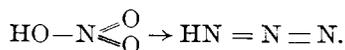
1.4 g Phenyl-propionsäure wurden in Form ihres Ammoniumsalzes mit 4 g eines sehr wenig aktiven Nickel-Katalysators, der durch Ausfällen von Nickelpulver aus einer Nickelsulfat-Lösung mit Zinkstaub

und Auswaschen mit verd. Salzsäure bis zum völligen Verschwinden des Zinks erhalten worden war, durch Schütteln in einer Wasserstoff-Atmosphäre hydriert, wobei die Aufnahme der nötigen 260 ccm H_2 eine Woche erforderte. Aus dem Reaktionsprodukt (1 g) konnten 0.15 g *trans*-Zimtsäure (15%), in reinem Zustand isoliert werden, der Rest bestand aus *allo*-Zimtsäure. Da der Gehalt an *trans*-Säure beim Palladium-Katalysator nach Paal und Hartmann nur 0.5% beträgt, so ist die Steigerung durch die Aktivitätsverminderung des Katalysators auch bei diesem Vergleich sehr augenfällig.

332. A. Hantzsch: Über die Konstitution des Stickstoffwasserstoffs und der Azide.

(Eingegangen am 29. August 1934.)

Die unter dem Titel „Stickstoffwasserstoff“ kürzlich erschienene Arbeit von Edward C. Franklin¹⁾ nötigt mich, darauf hinzuweisen, daß nach meiner vor einem Jahre publizierten Veröffentlichung²⁾ deren Resultate mit den Ansichten dieses Autors meist nicht vereinbar sind. Hiernach soll der von ihm als „Ammonolyse der Salpetersäure“ bezeichnete Vorgang folgendermaßen zu formulieren sein:



Ich habe aber in meiner oben zitierten Arbeit diese schon früher von verschiedenen Fachgenossen für unrichtig gehaltene Formel durch optische Analyse der Säure und ihrer Derivate im Ultraviolett als unrichtig erwiesen. Unhaltbar ist danach die Formulierung der Bildung von Kaliumazid aus Kaliumnitrat und Ammoniak nach der Gleichung: $KO \cdot NO_2 + 3KNH_2 = K \cdot N = N \equiv N + 3KOH + NH_3$. Unrichtig ist aber auch die Formel des Kaliumnitrats, da nach ihr das Alkalimetall nur an ein einziges Sauerstoffatom gebunden wäre, da in allen Alkalisalzen als echten Salzen die Alkalimetalle an alle Sauerstoffatome der Anionen gebunden sind, also der Salpeter der Komplexformel $[NO_3]K$ oder $\begin{bmatrix} O & O \\ N \\ O \end{bmatrix} K$ entspricht.

Hiernach sind dem Autor meine zahlreichen Arbeiten über echte Salze und Pseudosalze³⁾ anscheinend nicht bekannt. Danach ist also auch die von E. C. Franklin dem Kaliumazid erteilte Strukturformel $K \cdot N = N \equiv N$ nicht haltbar; ebenso ist die Formulierung mit einem asymmetrisch linear konfigurierten Anion $K[N = N \equiv N]$ mindestens viel unwahrscheinlicher

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 568—571; C. **1934**, I 3575.

²⁾ B. **66**, 1349—1354 [1933].

³⁾ B. **52**, 1544—1572 [1919], **54**, 2573—2612 [1921], **59**, 793—814 [1926]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **160**, 5—26 [1927].