

408. Conrad Weygand und Annemarie Werner: Über die Abstimmung der katalytischen Reduktion von ungesättigten Verbindungen und über Alterungserscheinungen an Platinkontakten.

[Aus d. Chem. Laboratorium d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1938.)

Über die Beeinflussung von Hydrierkatalysatoren durch Zusätze sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden, meistens um die Reduktionswirkung zu steigern, seltener um sie zu hemmen. So hat die Beobachtung von K. W. Rosenmund und F. Zetsche¹⁾ über die Wirksamkeit von Katalysatorgiften bei der katalytischen Hydrierung der Carbonsäurechloride zu einer Diskussion geführt, weiter sind Kontaktmassen mit angeblich spezifischen Eigenschaften in den Handel gebracht und teils mit, teils ohne Erfolg verwendet worden²⁾.

Wir stellten uns die Aufgabe, mit Hilfe der von uns³⁾ entwickelten Methode zur quantitativen katalytischen Hydrierung an einfachen Systemen reproduzierbare Beobachtungen anzustellen, um das praktisch höchst bedeutsame, aber wissenschaftlich wenig erforschte Problem der spezifischen Katalysatorhemmung näher zu studieren.

Am besten systematisch untersucht ist die Wirkung von Metallsalzen, worüber R. Adams und viele Mitarbeiter⁴⁾ in ausgedehnten Untersuchungen berichtet haben. Sie fanden dabei, daß vor allem EisenII-chlorid und Zinkacetat in Mengen von 0.0001 Mol auf 100 ccm Reaktionsgemisch sowohl aktivierend wie auch spezifisch lenkend wirken, indem z. B. Aldehyde nur noch zur Hydroxyl- aber nicht mehr zur Methylenstufe reduziert werden. Ähnliche Beobachtungen sind auch von M. Faillebin⁵⁾ mitgeteilt worden. Daß Eisenchlorid in höheren Konzentrationen wieder nachteilig wirkt, war zwar bekannt, doch fehlten eben hierüber genauere Kenntnisse.

Wir benutzten zu orientierenden Versuchen als Testsubstanz das *p'*-Methyl-chalkon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welches an reduzierbaren Gruppen besitzt: eine Äthylenbindung, eine Carbonylgruppe, einen unsubstituierten und einen substituierten Phenylrest. Bei der Hydrierung mit reinem Platinschwarz aus Platinoxyd verhält sich die Substanz normal, es werden unter Aufnahme von 9 Mol. Wasserstoff die beiden aromatischen Reste ebenso wie die Äthylenlücke und die Carbonylgruppe glatt bis zur letzten Stufe durchreduziert. Auf Zusatz von EisenIII-chlorid in der von R. Adams verwendeten Konzentration verläuft die Hydrierung etwas schneller, sonst aber in genau der gleichen Weise.

Wurde aber unter sonst gleichbleibenden Bedingungen die Eisenchloridkonzentration auf das 25-fache erhöht, so blieb, wie wir fanden, die Wasserstoffaufnahme bei 2 Mol. vollkommen stehen, obwohl der Versuch bei $\frac{1}{4}$ Atü über 24 Stdn. ausgedehnt wurde. Die aromatischen Reste blieben also unangegriffen, die Carbonylgruppe wurde nur zur Hydroxylstufe reduziert.

¹⁾ B. **54**, 425 [1921]; **56**, 1481 [1923].

²⁾ R. Kuhn u. E. F. Möller, *Angew. Chem.* **47**, 149 [1934].

³⁾ C. Weygand u. A. Werner, *Journ. prakt. Chem.* **149**, 330 [1937].

⁴⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 1071, 3029 [1923]; **46**, 1675, 1683 [1924]; **47**, 1047, 1098, 1147, 3061 [1925]; **48**, 477 [1926]; **49**, 1093, 2101 [1927]; **50**, 2260 [1928]; B. **59**, 162 [1926].

⁵⁾ *Compt. rend. Acad. Sciences* **175**, 1077 [1922]; **177**, 1118 [1923]; *Ann. Chim.* [10] **4**, 156, 410 [1925].

Das Verfahren bestand darin, der Eisessig-Lösung der Substanz wäßriges EisenIII-chlorid zuzusetzen. Zu Beginn wurde, wie aus dem Verschwinden der gelblichen Färbung unmittelbar erkenntlich, also zunächst EisenII-chlorid gebildet, daneben mußte Chlorwasserstoff auftreten. Wir untersuchten daraufhin, welche Bestandteile dieses Systems für den hemmenden Einfluß wesentlich wären und kamen zu dem Ergebnis, daß dafür nur die EisenII-Ionen in Frage kommen können:

1) Die wäßrige Eisenchloridlösung wurde durch eine Eisessiglösung ersetzt. Danach war die Wasserstoffaufnahme zwar gehemmt, doch wurden immer noch die aromatischen Reste angegriffen; in dem Maße, wie Wasser zugesetzt wurde, ging der Angriff darauf zurück.

2) Eine Essigester-Lösung der Substanz wurde mit einer wäßrigen Eisenchloridlösung vermischt, auch danach, also im heterogenen System, kam es wieder zum Angriff auf die aromatischen Reste. EisenII-chlorid wirkt also nur nach Maßgabe des dissoziierten Anteils in der die Substanz enthaltenden Phase.

3) Die Anwesenheit von Wasser allein übt keine hemmende, sondern eher eine fördernde Wirkung aus; entsprechend analogen Beobachtungen von G. Vavon⁹⁾ nahm z. B. Zimtsäure im Centigramm-Versuch unter sonst gleichen Bedingungen in reinem Eisessig nur 2,9, nach Wasserzusatz aber die theoretisch geforderten 4 Mol. Wasserstoff auf.

4) Die Anwesenheit von Salzsäure in solcher Menge, wie sie bei der Reduktion von EisenIII-chlorid entsteht, ist ohne Einfluß auf den Reduktionsverlauf; Zimtsäure nimmt auch bei Gegenwart von Salzsäure 4 Mol. Wasserstoff auf. — Mit wasserfreiem EisenII-chlorid wurden, vermutlich wegen bei der Darstellung aufgetretener Verunreinigungen, ungewöhnlich starke Aktivitätshemmungen beobachtet.

Zum Zustandekommen der spezifischen Hemmung ist es also nötig, daß sowohl EisenII-chlorid als auch Wasser zugegen sind.

Die Wirkung ist auf die verschiedensten Substanzen immer die gleiche, Carbonylgruppen bleiben entweder unverändert oder sie werden nur bis zur Hydroxylstufe hydriert, aromatische Reste bleiben vollkommen unangegriffen. Hierfür sollen zunächst Belege angeführt werden:

Tafel 1.

	Mol. H ₂ gef.	
	ohne Zusatz	mit Zusatz
Stilben	7.08	1.00
Diphenylbutadien	8.00	2.05
Chalkon	8.00	1.88
<i>p'</i> -Methyl-chalkon	9.06	1.94
<i>cis</i> -Zimtsäure	4.01	0.98
<i>trans</i> -Zimtsäure	4.00	1.02

Als Beispiel für die präparative Anwendung des Verfahrens mag die Hydrierung von *trans*-1.2-Dibenzoyl-äthylen zu Dibenzoylathan dienen. Sie führt mit den verschiedensten Kontakten nach Beobachtungen am hiesigen Laboratorium auch dann, wenn man sie nach Aufnahme von 1 Mol.

⁹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 155, 286 [1912].

Wasserstoff abbricht, stets zu Produkten unbekannter Natur, die höher schmelzen und zu hohe Kohlenstoffwerte zeigen; nach Zusatz von Eisenchlorid bleibt die Reduktion jedoch bei Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff glatt stehen und liefert ein sofort richtig schmelzendes und reines Produkt.

Ein anderer, wenn auch präparativ unwesentlicher Fall dieser Art ist der der Maleinsäure, die, wie schon von C. Paal und J. Gerum⁷⁾ beobachtet wurde, bei der katalytischen Hydrierung im Gegensatz zu Fumarsäure oft mehr als die berechnete Menge Wasserstoff absorbiert. Auf Zusatz von Eisenchlorid ist aber auch hier die Hydrierung bei 1 Mol. Wasserstoff beendet.

Diesen Unterschied in der Wasserstoffaufnahme gewisser Paare von Äthylenstereoisomeren fanden wir, wie Tafel 2 zeigt, in besonders auffallender Weise am *cis*- und *trans*-Dibenzoyläthylen wieder:

Tafel 2.

	Mol. H ₂ gef.	
	ohne Zusatz	mit Zusatz
<i>cis</i> -Dibenzoyläthylen Mikroversuch	10.37	2.01
Centigrammversuch	9.77	2.14
<i>trans</i> -Dibenzoyläthylen Mikroversuch	8.08	0.87
Centigrammversuch	6.61	1.02

Bemerkenswert ist dabei die Tatsache, daß auch nach Zugabe von Eisenchlorid der Unterschied in der Gesamtaufnahme bestehen bleibt. Die Untersuchungen über derartige konfigurative Einflüsse werden vom einen von uns (Weygand) fortgesetzt.

Feine konstitutive Unterschiede zeigen sich z. B. am Chalkon und seinem oben schon erwähnten Homologen, dem *p'*-Methyl-chalkon. Das erstere nimmt 1 Mol. Wasserstoff weniger auf, als der Theorie entspricht, *p'*-Methyl-chalkon dagegen verhält sich normal. In diesem Falle verschwindet aber der Unterschied auf Zusatz von Eisenchlorid.

Die gute Reproduzierbarkeit der besprochenen Versuche hat, wie sich im Lauf der Zeit herausstellte, ihren Grund u. a. darin, daß wir mit Milligramm-Mengen arbeiten konnten. Schon beim Übergang zu fünfmal größeren Ansätzen traten trotz gleicher Mengen- und Konzentrationsverhältnisse recht erhebliche Änderungen ein. So zeigt z. B. das *p'*-Methyl-chalkon sowohl im Milligramm- wie im Centigramm-Versuch die gleiche, maximale Wasserstoffaufnahme, erweist sich also als Testsubstanz besonders geeignet. Chalkon, die Stammsubstanz aber nimmt im Centigramm-Versuch deutlich weniger Wasserstoff auf als im Milligramm-Versuch und liefert außerdem schwankende Endwerte:

Tafel 3.

	Mikro-Versuch	Centigramm-Versuch
Chalkon	8.00	5.29
	7.93	5.38
		6.52
<i>p'</i> -Methyl-chalkon	8.88	8.85
	9.06	9.11

Der Grund für diese inzwischen auch anderweit vielfach bestätigte und an sich natürlich keineswegs neue Erscheinung kann nur in einer Strukturverschiedenheit der Kontaktmassen gesucht werden, worüber Untersuchungen im Gange sind.

Über den Chemismus der Katalysatorhemmung durch EisenII-Ionen läßt sich eine naheliegende Vermutung aufstellen, die dahingeht, daß die Fe⁺⁺-Ionen letzte Reste von am Katalysator befindlichem Sauerstoff verbrennen helfen. Diesen Sauerstoffresten hat man bekanntlich von jeher eine allerdings nicht unbestrittene Rolle bei der Hydrierung zugeschrieben. Damit steht nicht im Widerspruch, daß sehr geringe Fe⁺⁺-Ionen-Konzentrationen eine gegenteilige Wirkung üben, denn jeder Hydrieransatz stellt ein sich mit der Zeit mehr oder weniger irreversibel änderndes, heterogenes System dar, das im einen Zustand ganz andere Eigenschaften besitzt als in einem späteren. Offenbar sind die wirksamsten Zustände dieser Systeme metastabil; das geht klar aus Versuchen hervor, welche die mit der Zeit ständig abnehmende Aktivität des aus Platinoxid frisch reduzierten Platinschwarz-Kontaktes in Gegenwart von Wasserstoff und unter Eisessig zum Gegenstand haben; vergl. dazu Tafel 4.

Tafel 4.

	Alterungszeit d. Kataly- sators, Stdn.	Mol. H ₂ gef.	Mol. H ₂ ber.	Hydrier- zeit, Min.
Sorbinsäure	0	2.00		5
	2	2.06		5
	4	2.03	2	7
	15	2.02		15
Zimtsäure	0	4.04	4	180
	15	1.33		540

Beschreibung der Versuche.

Sämtliche Messungen wurden in den von uns entwickelten Apparaturen zur quantitativen katalytischen Hydrierung³⁾ durchgeführt. Es wurden stets 2 Parallelversuche angesetzt, einer mit rund 5 mg Einwaage, einer mit rund 25 mg, jeweils in der Milligramm- bzw. Centigramm-Apparatur. Die Bedingungen waren im übrigen immer die gleichen; als Lösungsmittel diente Eisessig, wovon für die Kohlenwasserstoffe Stilben und Diphenylbutadien 3 bzw. 15 ccm nötig waren, während bei allen übrigen Substanzen 2 bzw. 10 ccm genügten. An EisenIII-chlorid wurden 1 bzw. 5 ccm einer 0.05-n. wäßrigen Lösung zugesetzt, als Katalysator wurden 2 bzw. 10 mg Platinoxid nach Adams⁸⁾ angewandt.

Platinoxid und Eisenchlorid wurden zusammen mit Eisessig im Hydrierkolben reduziert, wozu etwa $\frac{1}{2}$ Stde. erforderlich war; das Ende machte sich durch das bekannte Zusammenballen des Platins und durch die Entfärbung der anfänglich ziemlich dunklen Lösung bemerkbar. Wenn keine Wasserstoffaufnahme mehr stattfand, wurde in der l. c.³⁾ beschriebenen Weise die vorher abgewogene Substanzmenge durch Betätigung der Fallvorrichtung zugegeben und nun mit $\frac{1}{4}$ Atü bis zur Volumkonstanz hydriert. Da die Wasserstoffaufnahme zuletzt vielfach sehr langsam geschah, wurden die meisten Messungen über 24 Stdn. ausgedehnt, um völlig sicher zu gehen.

⁸⁾ R. Adams u. R. I. Shriner, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2171 [1923].

Da unter diesen Umständen die Temperatur am Anfang und die am Ende des Versuchs im allgemeinen verschieden waren, wurde das abgelesene Volumen jeweils auf die Anfangsbedingungen umgerechnet, wozu das Gesamtvolumen von Bürette + Hydrierapparat bekannt sein muß. Es läßt sich z. B. derart bestimmen, daß man bei bekanntem Druck und bekannter Temperatur mit Wasserstoff füllt, eine Verbrennungsröhre anschließt, den Wasserstoff mit Luft oder Stickstoff verdrängt und das über Kupferoxyd gebildete Wasser in bekannter Weise zur Wägung bringt, worüber Einzelheiten der Dissertation von A. Werner⁹⁾ entnommen werden können.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tafel 5 und 6 zusammengestellt.

Tafel 5.

	mg Sbst.	Kontakt	H ₂ , ccm	Temp. °	Atmo- sphären- druck mm Hg	Mol. H ₂ , gef.	Mol. H ₂ , ber.
Stilben	5.286	Pt	5.130	21.0	744	7.08	7
	4.981	Pt + Fe''	0.685	19.4	740	1.00	1
	25.02	Pt	24.20	18.8	736	7.04	7
	25.82	Pt + Fe''	3.590	20.7	753	1.03	1
Diphenylbutadien .	4.506	Pt	4.331	23.1	747	8.00	8
	5.085	Pt + Fe''	1.250	17.8	736	2.05	2
	25.05	Pt	23.90	18.2	740	8.00	8
	25.01	Pt + Fe''	5.950	18.8	740	1.99	2
Chalkon	5.061	Pt	4.820	19.8	738	8.00	9
	5.191	Pt + Fe''	1.160	19.4	740	1.88	2
	25.05	Pt	19.32	19.2	741	6.52	9
	25.15	Pt + Fe''	6.10	19.2	738	2.04	2
<i>p</i> '-Methyl-chalkon .	4.748	Pt	4.673	19.2	756	9.06	9
	5.118	Pt + Fe''	1.090	21.4	753	1.94	2
	24.21	Pt	24.43	19.0	741	9.11	9
	24.37	Pt + Fe''	5.460	18.8	742	2.03	2
<i>cis</i> -Dibenzoyläthylen	4.925	Pt	5.230	20.2	757	10.37	11
	4.940	Pt + Fe''	1.040	20.3	743	2.01	1
	22.92	Pt	22.79	17.9	756	9.77	11
	25.03	Pt + Fe''	5.53	20.3	753	2.14	1
<i>trans</i> -Dibenzoyl- äthylen	4.934	Pt	4.077	19.3	756	8.08	11
	4.227	Pt + Fe''	0.390	19.4	732	0.87	1
	23.90	Pt	16.48	21.7	747	6.61	11
	25.05	Pt + Fe''	2.65	21.0	753	1.02	1
<i>cis</i> -Zimtsäure	4.956	Pt	3.270	19.0	749	4.01	4
	4.973	Pt + Fe''	0.790	19.6	758	0.98	1
	24.89	Pt	9.97	18.6	753	2.45	4
	25.09	Pt + Fe''	4.33	17.9	745	1.05	1
<i>trans</i> -Zimtsäure ..	5.044	Pt	3.360	20.5	744	4.00	4
	5.056	Pt + Fe''	0.840	18.3	757	1.02	1
	26.09	Pt	12.40	18.4	750	2.90	4
	25.05	Pt + Fe''	4.61	18.3	739	1.11	1

⁹⁾ Leipziger Dissertat., 1938.

Tafel 6.

	mg Sbst.	mg PtO ₂	Alte- rungs- zeit Stdn.	H ₂ , ccm	Temp. °	Druck	Mol. H ₂ , gef.	Mol. H ₂ , ber.	Hy- drie- rungs- dauer
Sorbinsäure	3.302	3.3	0	1.430	18.7	749	2.00	2	5'
	3.297	3.3	2	1.490	18.5	740	2.06	2	5'
	3.399	3.3	4	1.520	19.4	740	2.03	2	7'
	3.258	3.3	15	1.430	18.7	747	2.02	2	15'
Zimtsäure	3.818	3.9	0	2.530	20.2	754	4.04	4	180'
	3.729	3.8	15	0.81	18.8	754	1.33	4	540'

Bei der Untersuchung der Aktivitätsabnahme von Platinschwarz durch Alterung wurde im einen Falle die Substanz unverzüglich zum eben frisch reduzierten Katalysator gegeben, im anderen Falle blieb dieser unter Eisessig in Wasserstoff-Atmosphäre wechselnde Zeiten stehen, bevor die Substanz zugefügt und die Hydrierung begonnen wurde. Die Ergebnisse zeigt Tafel 6.

409. Conrad Weygand und Rudolf Gabler: Beiträge zur Äthylen-Stereoisomerie, IV. Mittel.*): Stereoisomere und chromoisomere Nitro- und Aminostilbene.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1938.)

Eine der sichersten Methoden, Äthylen-Stereoisomere als *cis*- oder *trans*-Formen zu erkennen, läßt sich auf die bekannte Tatsache gründen, daß *trans*-Formen leichter krystallin-flüssige Phasen liefern müssen als *cis*-Formen, die wegen der gewinkelten Molekülgestalt schwerer dazu in der Lage sind. Eigenartigerweise ist diese Möglichkeit bisher praktisch so gut wie nicht ausgewertet worden, und es finden sich im Schrifttum nur wenige Belegfälle dafür, unter denen der der isomeren *p*-Methoxy-zimtsäuren von R. Stoermer¹⁾ einer der überzeugendsten ist.

Natürlich muß der Unterschied in der Neigung, krystallin-flüssige Formen auszubilden, von der Größe des betreffenden Moleküls abhängen. Während z. B. bei den erwähnten, freien *p*-Methoxy-zimtsäuren die *cis*-(*allo*-)Form überhaupt nicht krystallin-flüssig zu erhalten ist, sind die isomeren Anisolazophenol-ester dieser Säuren nach D. Vorländer²⁾ beide krystallin-flüssig; der Unterschied ist also hier geringer, der Ester der *p*-Säure besitzt eine thermisch etwas persistenterer krystallin-flüssige Phase. Grundsätzlich müßte aber das besprochene Prinzip geeignet sein, in vielen Fällen eindeutige Konfigurationsbestimmungen zu liefern.

Wir haben zunächst in der Stilben-Reihe dahingehende Versuche angestellt. Als Ausgangsmaterialien für die beiden *p*-Amino-stilbene brauchten wir dabei die *p*-Nitro-stilbene, die beide bekannt waren. Das als *trans*-Form angesehene Isomere ist von R. v. Walther u. A. Wetz-

*) III. Mittel.: C. Weygand, A. Werner u. W. Lanzendorf, Journ. prakt. Chem. **151**, 231 [1938]. ¹⁾ B. **44**, 639 [1911].

²⁾ Ztschr. physik. Chem. **126**, 463 [1927].