

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Zur Methodik der Mikrohydrierung

Von K. H. Slotta und E. Blanke

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 3. April 1935)

Vor 10 Jahren hat der eine von uns zum 60. Geburtstag von H. Biltz in dieser Zeitschrift eine kurze Abhandlung „Über die Oxydation der Harnsäure-glykole“¹⁾ veröffentlicht und der Verdienste gedacht, die H. Biltz sich um den Ausbau der Harnsäurechemie erworben hat. Mit gleichbleibender Schaffensfreude hat H. Biltz seitdem auch Arbeiten angeregt, gefördert und unterstützt, die auf ganz anderem Gebiete lagen. Im alten Breslauer Institute, das seit den Zeiten A. Ladenburgs baulich nicht mehr verändert wurde und dessen Etat nur knapp für Unterrichtszwecke ausreicht, wurden moderne Untersuchungen überhaupt nur durch ihn ermöglicht. H. Biltz hat uns mit seiner ganzen Zähigkeit stets darin geholfen, von wissenschaftlichen Gesellschaften und aus der Industrie die experimentellen Hilfsmittel zu erhalten, die für die Arbeit nun eben unbedingt nötig sind; vor allem aber hat er mit gleichbleibendem Verständnis und strengster Kritik alle unsere Untersuchungen verfolgt. Wir danken ihm heute dafür, der jetzt nur nach dem Kalender 70 Jahre alt wird; wir verehren ihn als Persönlichkeit, weil wir ihn in menschlichen wie wissenschaftlichen Dingen immer als einen Mann kennenlernten, der sehr schwer zu überzeugen, aber dann auch durch nichts von dem für richtig Erkannten abzubringen war; wir wünschen ihm, daß er noch viele Früchte, zu denen er den Samen gelegt hat, reifen sehen

¹⁾ K. H. Slotta, dies. Journ. [2] 110, 264 (1925).

möge; wir freuen uns, ihm im folgenden heute unsere Erfahrungen mit einer Methodik der Mikrohydrierung darlegen zu können, die es uns gestattet, mit 1—3 mg Substanz die Anzahl der Doppelbindungen genau festzustellen.

Unsere Methode der Mikrohydrierung schließt sich aufs engste an die von J. H. C. Smith beschriebenen Versuche²⁾ an, die, soweit uns bekannt, bisher nicht weiter erprobt und angewandt worden sind. Sie erscheint uns nach einigen Veränderungen, die wir im Laufe der letzten 2 Jahre vorgenommen haben, durchaus geeignet, eine allgemeine Anwendung zu finden, so daß wir unsere speziellen Erfahrungen mit dem Verfahren an Hand einer genauen Skizze des Apparates in der von uns jetzt benutzten Form, einer Tabelle und einiger Kurven kurz mitteilen wollen.

Eine Übersicht über andere Verfahren der Mikrohydrierung zu geben, erübrigt sich, vor allem da wir in dieser Beziehung auf eine vor Jahresfrist erschienene Arbeit verweisen können, in der weiterhin eine Differentialmethode der Mikrohydrierung beschrieben wurde, bei der die Druckänderung gemessen wird³⁾. Mit diesem manometrischen Verfahren erreicht man, ebenso wie bei dem hier beschriebenen, eine Genauigkeit von $\pm 0,5\%$; wir halten aber das Arbeiten nach der zu beschreibenden volumetrischen Methode, bei der der Druck konstant gehalten wird und das Volumen des verbrauchten Wasserstoffs ermittelt wird, für einfacher.

Der allgemeinen Einführung des ganz vorzüglichen amerikanischen Verfahrens zur Mikrohydrierung hat bisher sicher auch ein ebenso begreifliches wie bedauerliches Mißgeschick im Wege gestanden: in seiner ersten Veröffentlichung²⁾ hatte J. H. C. Smith die Zahl der Doppelbindungen im Carotin zu 10 angegeben, während andere früher und später⁴⁾ sie zu 11 ermittelten. Nun ist es aber eine von allen Seiten^{2,3,4)} gleichmäßig bestätigte Erfahrung, daß Carotin mitunter nur wenig mehr als 10 Mol. Wasserstoff aufnimmt. Wir haben das auch

²⁾ J. H. C. Smith, Journ. Biol. Chemistry 96, 35 (1932).

³⁾ R. Kuhn u. E. F. Möller, Angew. Chem. 47, 145 (1934).

⁴⁾ L. Zechmeister, L. v. Cholnoky u. V. Vrabély, Ber. 61, 566 (1928); 66, 123 (1933).

gefunden, und es ist sowohl uns (vgl. unten) wie J. H. C. Smith⁵⁾ gelungen, in Mischungen von Essigsäure mit Kohlenwasserstoffen (Methylcyclohexan oder Menthan) unter bestimmten Bedingungen die Aufnahme von 11 Mol. Wasserstoff zu erzwingen. Diese Schwierigkeit bei der Hydrierung des Carotins, die naturgemäß auch bei anderen Verfahren auftritt, ist also in keiner Weise ein Grund gegen die Anwendung dieser einfachsten und daher sehr genauen Methodik für Mikrohydrierungen.

Apparatur

Die Apparatur, in der von uns nach mancherlei Abänderungen benutzten Form (vgl. Fig. 1) besteht aus einer Wasserstoffbombe⁶⁾, 2 Spiralwaschflaschen, der Schalttafel (*A*), der Glasspirale (*B*), den Hydrierungskölbchen mit Manometer (*C*) und der Schüttelmaschine (*D*).

Auf der Vorderseite der Schalttafel (*A*) befindet sich das an den oberen Enden zum Auffangen von Quecksilber kugelförmig erweiterte und am freien Ende mit einer Glasschleife versehene Quecksilbermanometer (*1*). Weiterhin sind 2 Meßbüretten vorhanden: die kleinere (*2*) faßt 3 ccm und ist in Hundertstel-Kubikzentimeter eingeteilt, so daß $\frac{1}{1000}$ ccm geschätzt werden kann; die größere (*4*) fast 20 ccm und ist in Zehntel-Kubikzentimeter geteilt. Infolge dieser Anordnung ist es möglich, in der gleichen Apparatur nicht nur die Hydrierung von 1—3 mg Substanz, sondern auch von größeren Mengen vorzunehmen; so kann z. B. eine Doppelbindung in ungefähr 300 mg Substanz vom Molekulargewicht etwa 380 quantitativ abgesättigt werden. Solche Mengen sind aber auch für präparatives Arbeiten auf dem Gebiete der Hormone und Vitamine zunächst allermeistens vollständig ausreichend. Die Büretten sind durch Vakuumschläuche mit ihren quecksilbergefüllten, an Messingstangen verschiebbar befestigten Nivelliergefäßen (*3* und *5*) verbunden. Auf der Rückseite befindet sich ein 1,5 m hohes

⁵⁾ J. H. C. Smith, Journ. Biol. Chemistry 102, 157 (1933); Chem. Zentralbl. 1934, I, 2139.

⁶⁾ Wir verwendeten einen in Weisig bei Großenhain elektrolytisch dargestellten Wasserstoff vom Reinheitsgrade 99,8%, für dessen Überlassung wir der Chemischen Fabrik von Heyden, Radebeul, unseren besten Dank aussprechen.

Gasableitungsrohr(6), um Wasserstoff gefahrlos ableiten zu können. Durch die Glashähne $a-h$ können die Apparatur sowie einzelne ihrer Teile abgeschlossen werden.

Durch eine Glasspirale (B) von 8 cm Durchmesser ist die Schalttafel (A) mit den Hydrierkölbchen (C) verbunden. Die Spirale mit dem anschließenden, 1 mm weiten Glasrohr (7) gestattet, die Reaktionsgefäße mit 22 cm Weite zu schütteln.

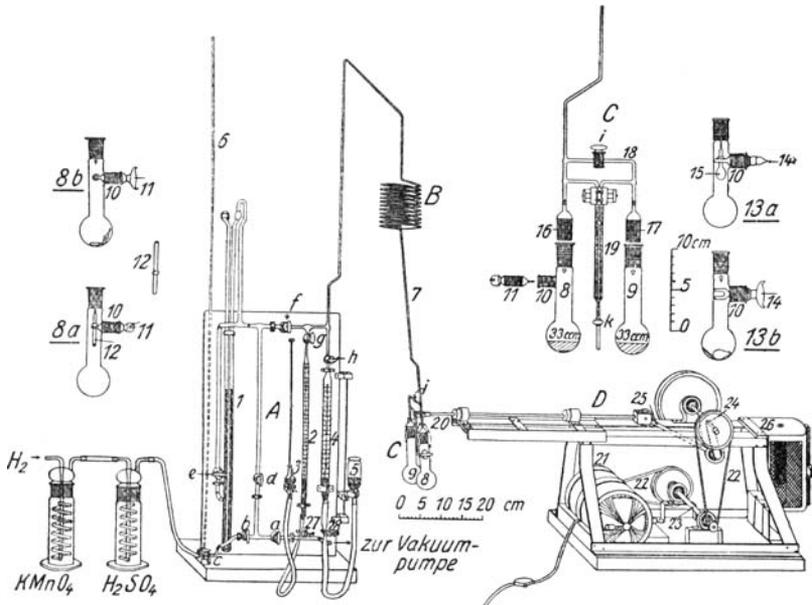


Fig. 1

Das System der Hydrierungskölbchen (C) (vgl. auch Teilzeichnungen in doppeltem Maßstabe) besteht aus dem Reaktionskolben (8) und seinem Kompensationskolben (9) mit je 50 cm Fassungsraum, von dem die untere Kugel 33 cm ausmacht. Seitlich am Reaktionskolben (8) befindet sich ein Schliff⁷⁾ (10), an dessen Drehstöpsel (11) ein Glasring angeschmolzen ist, auf welchem das mit einem Wulst versehene

⁷⁾ Bei der Aufstellung der Apparatur half Herr Dr. H. Ruschig, auf den vor allem auch die Konstruktion der Zertrümmerungsvorrichtung (10 u. 11) zurückgeht; wir danken ihm auch an dieser Stelle bestens.

Mikroröhrchen von der Wandstärke 0,4 mm (12) sitzt, das die Einwaage der Substanz enthält (vgl. hierzu Teilzeichnungen 8a und 8b). Für größere Substanzmengen ist an dem Drehstöpsel (14) eine Gabel aus Glas angeschmolzen, die zwischen Wulst und Kugel des Einwägeröhrchens (15) eingeschoben wird (vgl. Teilzeichnungen 13a und 13b).

Untereinander sind die beiden Kölbchen (8 und 9) durch ein Verbindungsrohr (18) mit Hahn (i) sowie einem graduierten Manometer (19) verbunden. Das Manometer (19) ist mit n-Butylphthalat⁸⁾ gefüllt und mit Quecksilber gegen den Einfüllhahn (k) gedichtet. Das Manometer ist beweglich an der Stoßstange (20) der Schüttelmaschine befestigt⁹⁾.

Die kleine, aber für die Dauerbeanspruchung sehr solid gebaute Schüttelmaschine (D) besteht aus einem 0,5 PS-Motor (21), der mittels Gummiriemen (22) über die Laufwelle (23) die Kurbel (24) mit den Pleuelstangen (25) bewegt. Letztere führen die mit Staufferfett gut geschmierte Stoßstange (20) geradlinig in zwei Buchsen hin und her. Durch einen seitlich angebrachten Widerstand (26) ist der Gang des Motors regulierbar.

Zur Prüfung auf Dichtigkeit wird die Apparatur im Leerversuch ohne Lösungsmittel mit der Ölpumpe auf 2 mm Druck evakuiert, wobei die Hähne a, d, f, g, h und i offen und die Verbindungsschläuche durch Schraubenklammern (27 und 28) abgeklemmt sind. Läßt das Vakuum nach Schließen des Hahnes (a) binnen 48 Stunden nicht nach, so ist die Apparatur dicht, andernfalls müssen die einzelnen Teile besonders auf Dichtigkeit geprüft werden, indem man nacheinander die Hähne d, f, g, h und i schließt. Zum Einfetten der Hähne wurde nach vielem Probieren Ramsayfett, für die Schlicke (11, 16 und 17) der Hydrierungskölbchen das schon von anderer Seite³⁾ empfohlene Apiezonfett¹⁰⁾ als geeignet befunden.

⁸⁾ Für die Überlassung dieser Substanz sind wir der I. G. Farbenindustrie dankbar.

⁹⁾ Sämtliche Glasteile der Apparatur liefert die Firma G. Bechmann, Breslau.

¹⁰⁾ Apiezon-Fett, Sorte N, wird durch E. Leybolds Nachf. A.-G. Köln, vertrieben.

Hydrierung

Während durch die Waschflaschen über den Dreiweghahn (*c*) zum Gasableitungsrohr (*6*) ein langsamer Wasserstoffstrom geleitet wird, wägt man in ein Mikroröhrchen (*12* bzw. *15*) mittels Einfüllrohr und Durchstoßstäbchen die Substanz ein, ohne die Glaswandung zu verunreinigen. Das Ende des Röhrchens wird zur offenen Capillare ausgezogen, damit keine Substanz beim Evakuieren mitgerissen und keine Flüssigkeit hineingelangen kann. Die Schiffe (*11* bzw. *14*, *16* u. *17*) werden gefettet und der Katalysator in den Reaktionskolben (*8*) eingewogen. Das Lösungsmittel wird zuerst in den Kompensationskolben (*9*) eingefüllt, der bei offenem Hahn (*z*) auf den Schliff (*17*) geschoben und mit Drahtspiralen daran befestigt wird. Dann wird die gleiche Menge Lösungsmittel auch in den Reaktionskolben (*8*) gefüllt, der Drehstöpsel (*11*) eingesetzt und mit Gummiband befestigt. Darauf wird das Mikroröhrchen (*12*), das zweckmäßig unter und über dem Wulst angeritzt wird, auf den Ring gesetzt (vgl. *8a*) und der Kolben am Schliff (*16*) befestigt. Bei Halbmikrohydrierungen wird das Wägeröhrchen (*15*) wie oben angegeben, eingeführt.

Nun beginnt man durch Einschalten des Motors (*21*) mit dem Schütteln. Man evakuiert bei geschlossenen Schraubenklammern (*27* und *28*) und geschlossenen Hähnen (*b*, *c*, *e*, *k*) und bei offenen Hähnen (*d*, *f*, *g*, *h*, *i*) durch Hahn (*a*) die Apparatur. Dann wird Hahn (*a*) geschlossen und durch Öffnen des Hahnes (*b*) und Drehen des Dreiweghahnes (*c*) Wasserstoff zugelassen, bis das Quecksilbermanometer (*1*) einen leichten Überdruck zeigt. Dieses Evakuieren und Füllen mit Wasserstoff wird ungefähr 8-mal wiederholt. Beim letzten Einlassen läßt man den Überdruck auf 50—70 mm Quecksilbersäule steigen, um bei diesem Druck den Katalysator *1* bis 2 Stunden je nach dessen Art und Menge zu sättigen. Durch kurzes Öffnen des Hahnes (*e*) läßt man den Überdruck heraus, öffnet die Schraubenklammern (*27* und *28*) und liest den Stand des Barometers und des in Zehntel-Grad geteilten Thermometers ab.

Zur Mikrohydrierung werden jetzt die Hähne (*d*, *f*, *h*, *i*) geschlossen, so daß allein Hahn (*g*) offen ist. Den Glashahn (*z*) befestigt man vorteilhaft noch mit einem Gummiband, um einer Lockerung vorzubeugen. Der Druck im Kompensationskolben (*9*)

ist und bleibt nun so groß, wie er bei der in diesem Augenblick herrschenden Zimmertemperatur in der Atmosphäre war; jeder folgende Ausgleich des Manometers (19) geschieht gegen den in diesem Kolben (9) jetzt herrschenden Druck. Man darf also nicht etwa den Hahn (i) während der Messung öffnen, und man muß auf möglichst konstante Zimmertemperatur halten.

Sind Lösungsmittel und Katalysator noch nicht gesättigt, so steigt das n-Butylphthalat im Manometer (19) nach der Seite des Kolbens (8). Der entstehende Unterdruck wird durch Heben des Nivellierkolbens (3) ausgeglichen, nicht etwa durch Öffnen des Hahnes (i). Wenn ungefähr 30 Minuten lang kein Wasserstoff mehr absorbiert worden ist, wird das Schütteln kurze Zeit unterbrochen, die Bürette (2) abgelesen und durch Drehen des Hahnes (10) das Einwägeröhrchen (12) zerbrochen (vgl. 8a und 8b, bzw. 13a und 13b).

Nach der Schnelligkeit des Wasserstoffverbrauches, die man am Steigen der Flüssigkeit im linken Schenkel des Manometers (19) beurteilen kann, wird durch Heben des Nivelliergefäßes der Unterdruck in Zeitabständen von 1—30 Minuten ausgeglichen, und jedesmal Volumen, Zeit und Temperatur notiert. Die Menge des absorbierten Wasserstoffes ergibt sich aus der Verminderung des Quecksilbervolumens in der Bürette (2), die notwendig ist, um das Niveau in beiden Schenkeln des Manometers (19) auf Gleichheit einzustellen. Die Hydrierung ist beendet, wenn längere Zeit keinerlei Differenz im Manometer (19) beobachtet wurde. Zu beachten ist, daß am Anfang und Ende der Hydrierung die Temperatur auf $\frac{1}{10}^{\circ}$ übereinstimmt. Nach beendeter Hydrierung evakuiert man die Apparatur in der beschriebenen Weise und läßt durch Hahn (e) Luft einströmen.

Zur Halbmikrohydrierung benutzt man die größere Bürette (4) bei geschlossenem Hahn (g) und geöffnetem Hahn (h); im übrigen wird genau so wie oben verfahren. Es ist auch möglich, beide Büretten gemeinsam zu benutzen.

Katalysatoren und Lösungsmittel

Da Beschaffenheit von Katalysator und Lösungsmittel von entscheidender Bedeutung ist, geben wir die Herstellung unserer Katalysatoren im folgenden an:

Platinoxyd¹¹⁾ wurde selbst bereit: die Mischung von 3,5 g Platinchlorwasserstoffsäure in 10 ccm Wasser und 35 g Natriumnitrat wird unter Rühren eingedampft und dann innerhalb 4 Minuten auf 350—370° erhitzt. Um das Übersäumen dabei zu verhindern, wird eine zweite Bunsenbrennerflamme von oben auf das Reaktionsgemisch gerichtet. Nach 15 Minuten bei ungefähr 400° hat die Gasentwicklung nachgelassen und nach 20 Minuten sollte die Temp. 500—550° betragen. Die starke Stickoxydentwicklung hat praktisch aufgehört und eine milde Gasentwicklung tritt ein. Die Temperatur wird 30 Minuten auf dieser Höhe gehalten, die dann abgekühlte Masse wird mit 50 ccm Wasser behandelt. Der dunkelbraune Niederschlag von Platinoxyd setzt sich am Boden fest. Er wird durch 1- oder 2-maliges Dekantieren und dann auf einem gehärteten Filter so lange gewaschen, bis er praktisch frei von Nitraten ist. Nach gutem Trocknen ist er gebrauchsfertig.

Platinmohr und Palladiumschwarz¹²⁾ wurden durch Reduktion einer Platinchlorid- bzw. Palladiumchlorurlösung mit Formaldehyd erhalten.

Schließlich wurde noch Kieselsäure-gel mit 17% Platingehalt als Trägerkatalysator¹³⁾ benutzt.

Als Lösungsmittel verwandten wir Eisessig (Merck, Katalog-Nr. 60) sowie Methyl-cyclohexan (Deutsche Hydrierwerke A.-G. Rodleben) und Isobutylalkohol (Schering-Kahlbaum) ohne Vorbehandlung. Isoamyläther¹⁴⁾ wurde über Natrium destilliert.

In Eisessig schwer lösliche Verbindungen wurden in Gemischen von Eisessig und Methylcyclohexan mit gutem Erfolge hydriert.

Berechnung

Aus der verbrauchten Kubikzentimeteranzahl Wasserstoff v bei p mm Druck und t° C läßt sich die Anzahl der Mole Wasserstoff, die für die Hydrierung der eingewogenen Sub-

¹¹⁾ Näheres vgl. R. Adams, V. Voorhees u. R. L. Shriner, Org.-Synth. J. Wiley and Sons, New York 8, 92 (1928).

¹²⁾ R. Willstätter u. E. Waldschmidt-Leitz, Ber. 54, 122, 123 (1921).

¹³⁾ Platinkontakt Nr. 17 der Membranfilter G. m. b. H. Abt. B, Göttingen.

¹⁴⁾ P. Schorigin u. J. Makaroff-Semljanski, Ber. 65, 1293 (1932).

stanzmenge gebraucht worden sind, berechnen. Nach der Zustandsgleichung der Gase $\frac{v_0 \cdot p_0}{T_0} = \frac{v \cdot p}{T}$ ist das auf Normalbedingungen reduzierte Volumen des verbrauchten Wasserstoffs:

$$v_0 = \frac{v \cdot p \cdot T_0}{p_0 \cdot T} = \frac{v \cdot p \cdot 273,2}{760 \cdot (273,2 + t)} \text{ ccm.}$$

Da 1 Mol. Wasserstoff unter Normalbedingungen den Raum von 22412 ccm einnimmt, muß man diese Zahl durch 22412 dividieren, um die Anzahl der verbrauchten Mole Wasserstoff unter Normalbedingungen zu erhalten.

$\frac{v_0}{22412} = \frac{v \cdot p \cdot 273,2}{22412 \cdot 760 \cdot (273,2 + t)}$ Mole Wasserstoff sind also verbraucht worden, um die Einwaage von E g Substanz vom Molekelgewicht M , also E/M -Mole Substanz zu hydrieren.

Wenn aber $\frac{E}{M}$ Mole Substanz $\frac{v_0}{22412} = \frac{v \cdot p \cdot 273,2}{22412 \cdot 760 \cdot (273,2 + t)}$ Mole Wasserstoff aufnehmen, so nimmt 1 Mol. der zu hydrierenden Substanz:

$$\frac{M \cdot v_0}{E \cdot 22412} = \frac{M \cdot v \cdot p \cdot 273,2}{E \cdot 22412 \cdot 760 \cdot (273,2 + t)} \text{ Mole Wasserstoff}$$

auf; d. h.: die Anzahl Mole Wasserstoff, die 1 Mol. Substanz aufgenommen hat und die wir mit „ x “ bezeichnen wollen, ist:

$$(1) \quad x = \frac{M \cdot v \cdot p \cdot 1,604 \cdot 10^{-5}}{E \cdot (273,2 + t)} .$$

Benutzt man die Gasreduktionstabelle von Küster zur Umrechnung der Gasvolumina auf 0° und 760 mm Druck, so ergibt sich folgendes: die dort abzulesende Zahl bedeutet den Logarithmus eines Faktors f , mit dem das in Kubikzentimetern abgelesene Gasvolumen v (bei t° C und p mm-Druck) multipliziert das Gewicht einer gleich großen Gasmenge Stickstoff in Milligramm ergibt. Da 1,2505 mg Stickstoff, auf den sich diese Tabelle bezieht, bei Normalbedingungen den Raum von 1 ccm einnehmen, so muß der Wert $v \cdot f$ noch durch 1,2505 dividiert werden, wenn man das jetzt auf Normalbedingungen reduzierte Gasvolumen v_0 in Kubikzentimetern zu erhalten wünscht. Für annähernd ideale Gase, also auch für Wasserstoff ist:

$$v_0 = \frac{v \cdot f}{1,2505} \text{ ccm.}$$

Wir errechneten oben, daß 1 Mol. der zu hydrierenden Substanz

$\frac{M \cdot v_0}{E \cdot 22412}$ Mole Wasserstoff aufgenommen hat; setzt man den

für v_0 abgeleiteten Wert ein, so ergibt sich:

$$(2) \quad x = \frac{M \cdot v \cdot f}{E \cdot 22412 \cdot 1,2505} = \frac{M \cdot v \cdot f \cdot 3,5682 \cdot 10^{-5}}{E}$$

Als Beispiel sei die Hydrierung des Naphthalins angeführt:

$$E = 2,247 \text{ mg}; \quad M = 128,06; \quad v = 2,140 \text{ ccm}; \quad p = 748,2 \text{ mm}; \\ t = 25,0^\circ \text{ C.}$$

Nach Gl. (1) ergibt sich:

$$x = \frac{128,6 \cdot 2,140 \cdot 748,2 \cdot 1,604 \cdot 10^{-5}}{2,247 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2},$$

woraus sich die Anzahl der Doppelbindungen zu 4,91 statt 5,00 errechnet.

Nach Gl. (2) ergibt sich [$\log(f) = 0,05217$]:

$$x = \frac{128,6 \cdot 2,140 \cdot 1,128 \cdot 3,5682 \cdot 10^{-5}}{2,247 \cdot 10^{-3}},$$

Tabelle

E = mg Einwaage; K = mg Katalysator; L = 5 ccm Lösungsmittel; Eg = Eisessig; zeit in Minuten; p = Barometerstand; t = Temperatur in $^\circ \text{C}$; v = verbrauchte ccm

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	E
1	Crotonsäure	$\text{CH}_3\text{—CH=CH—COOH}$	86,048	4,526
2	desgl.	$\text{CH}_3\text{—CH=CH—COOH}$	86,048	5,572
3	desgl.	$\text{CH}_3\text{—CH=CH—COOH}$	86,048	49,878
4	α -Cholesterin	$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$	386,37	5,658
5	Coprostenon	$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$	384,35	58,870
6	desgl.	$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$	384,35	131,71
7	Naphthalin	C_{10}H_8	128,06	1,886
8	desgl.	C_{10}H_8	128,06	2,247
9	desgl.	C_{10}H_8	128,06	1,964
10	β -Methylnaphthalin	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$	142,08	2,276
11	desgl.	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$	142,08	2,591
12	Reten	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}$	234,14	2,239
13	Triphenylmethan	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}$	244,13	1,555
14	Methyl- β -naphthylketon	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{—CO—CH}_3$	170,08	2,101
15	desgl.	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{—CO—CH}_3$	170,08	1,861
16	desgl.	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{—CO—CH}_3$	170,08	2,320
17	desgl.	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{—CO—CH}_3$	170,08	2,149
18	Carotin ¹⁰⁾	$\text{C}_{40}\text{H}_{56}$	536,45	4,100
19	β -Carotin ¹⁵⁾	$\text{C}_{41}\text{H}_{56}$	536,45	2,936
20	desgl.	$\text{C}_{40}\text{H}_{56}$	536,45	2,983
21	4-(4'-Nitrophenoxy)-benzaldehyd	$\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—CHO}$	243,08	1,882
22	desgl.	$\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—CHO}$	243,08	5,791
23	desgl.	$\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—CHO}$	243,08	4,612

woraus sich auch die Anzahl der Doppelbindungen zu 4,91 statt der geforderten 5,00 errechnet.

Ergebnisse

Bekanntlich ist der Verlauf der katalytischen Hydrierung weit mehr als andere Reaktionen von der Innehaltung bestimmter physikalischer und chemischer Bedingungen abhängig: Temperatur, Lösungsmittel und Art und Menge des Katalysators spielen eine ausschlaggebende Rolle. Wir sahen von wesentlichen Änderungen der Temperatur ab, wechselten aber bei den einzelnen Testsubstanzen Lösungsmittel und Katalysator systematisch. In Tabellenform seien nur wenige, besonders lehrreiche Beispiele aus einer sehr großen Anzahl von Versuchen hier angeführt. Ebenso sollen nur einige besonders charakteristische Kurvenbilder zeigen, welche Bedeutung die graphische Darstellung der erhaltenen Werte besitzen kann.

Tabelle

Mh = Methylcyclohexan; *I* = Isobutylalkohol; *Ä* = Isoamyläther; *Z* = Hydrierungs-Wasserstoff; *x* = Anzahl Mole Wasserstoff, die 1 Mol. Substanz aufgenommen hat

<i>K</i>	<i>L</i>	<i>Z</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>v</i>	<i>x</i>	
						gef.	ber.
PtO ₂ = 2,8	<i>Eg</i>	4	753	23	1,30	1,01	1
PtO ₂ = 3,0	<i>Eg</i>	31	749,2	23,3	1,600	1,00	1
PtO ₂ = 6,2	<i>Eg</i>	10	748,6	24,8	14,40	1,00	1
PtO ₂ = 8,6	<i>Eg</i>	85	751,8	22	0,356	0,99	1
Pd-mohr = 13,3	<i>Ä</i>	162	744,8	19,8	7,50	2,00	1+1
PtO ₂ = 13,2	3 ccm <i>Mh</i> + 3 ccm <i>Eg</i>	129	743,9	21,5	16,42	1,94	1+1
PtO ₂ = 0,9	<i>Eg</i>	270	752,2	23,8	0,00	—	5
PtO ₂ = 9,5	<i>Eg</i>	36	748,2	25	2,140	4,91	5
PtO ₂ = 14,55	<i>Eg</i>	25	759,2	23,6	1,890	5,06	5
PtO ₂ = 10,0	<i>Eg</i>	57	751	25	1,963	4,95	5
PtO ₂ = 18,3	<i>Eg</i>	20	748,5	24,8	2,270	5,01	5
PtO ₂ = 22,0	<i>Eg</i>	538	743,3	21,7	1,624	6,87	7
PtO ₂ = 20,6	<i>Eg</i>	80	757,4	20,6	1,380	8,96	9
PtO ₂ = 19,8	<i>Eg</i>	270	751,4	24,5	2,145	7,03	5+1+1
PtO ₂ = 15,31	<i>Mh</i> + <i>Eg</i> (3:2)	91	757,8	22,3	1,855	6,97	5+1+1
PtO ₂ = 16,24	<i>I</i>	150	757,9	23,8	0,354	1,06	5+1+1
PtO ₂ = 17,95	<i>M</i>	109	758,9	23,4	0,161	0,52	5+1+1
PtO ₂ = 22,5	<i>Mh</i> + <i>Eg</i> (3:2)	210	751,1	20,8	1,982	10,63	11
PtO ₂ = 18,3	<i>Mh</i> + <i>Eg</i> (3:2)	261	753,8	21,8	1,416	10,60	11
Pt. SiO ₂ = 17 = 25,0	<i>Mh</i> + <i>Eg</i> (1:1)	175	749,8	23,0	1,504	10,98	11
PtO ₂ = 9,5	<i>Eg</i>	59	760,6	18,2	2,052	11,09	6+3+1+1
PtO ₂ = 10,9	<i>I</i> + <i>Eg</i> (4:1)	133	746,0	21,9	2,404	4,09	6+3+1+1
Pd-mohr = 8,1	<i>I</i>	216	753,0	20,2	1,380	2,99	6+3+1+1

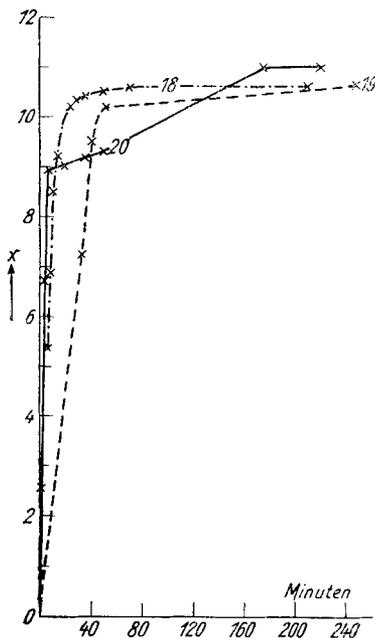


Fig. 2. Hydrierungskurven von Carotin

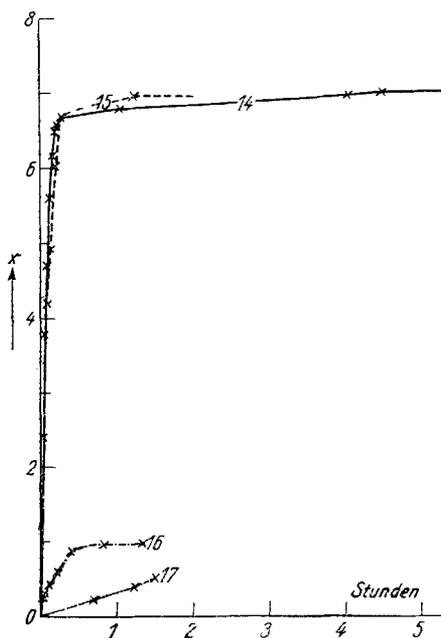


Fig. 3. Hydrierungskurven von Methyl- β -naphthylketon

Wie aus den Belegen 1—4, 6, 8—15, 20 und 21 hervorgeht, eignen sich zur Perhydrierung als Katalysatoren frisch dargestelltes Platinoxid wie auch Pt.SiO_2 -17-Katalysator¹³⁾ und als Lösungsmittel Eisessig bzw. ein 50-prozent. Eisessig-Methylcyclohexangemisch besonders gut. Welcher von den beiden Katalysatoren vorzuziehen ist, kann man nicht vorausbestimmen. Dies zeigen die Hydrierungen von Carotin (Beispiele 18—20 d. Tab., Kurven Fig. 2), die gleichzeitig die Ergebnisse anderer Autoren³⁾ bestätigen. In Gemischen von 3 Teilen Eisessig mit 2 Teilen Methylcyclohexan wurden bei β -Carotin¹⁵⁾ (Kurve 19) sowie bei einem Gemisch von α - und β -Carotin¹⁶⁾ (Kurve 18) nach etwa 4 Stunden keine genaueren

¹⁵⁾ Wir danken für die Überlassung des Präparates Herrn Prof. Dr. R. Kuhn, Heidelberg, bestens.

¹⁶⁾ Das Gemisch von α - und β -Carotin, sowie β -Methylnaphthalin, Methyl- β -naphthylketon und Reten wurden von Hoffmann-La Roche bezogen.

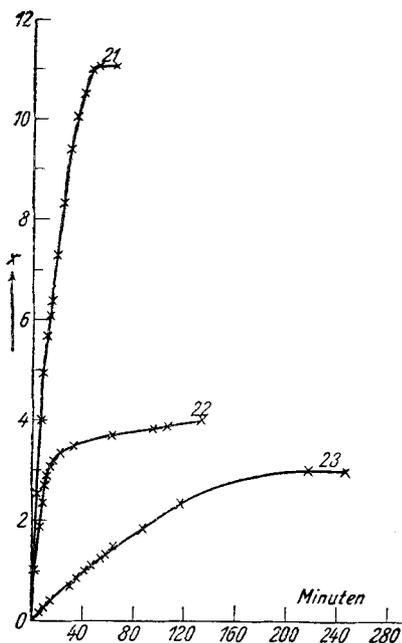


Fig. 4. Hydrierungskurven von 4-(4'-Nitrophenoxy)-benzaldehyd

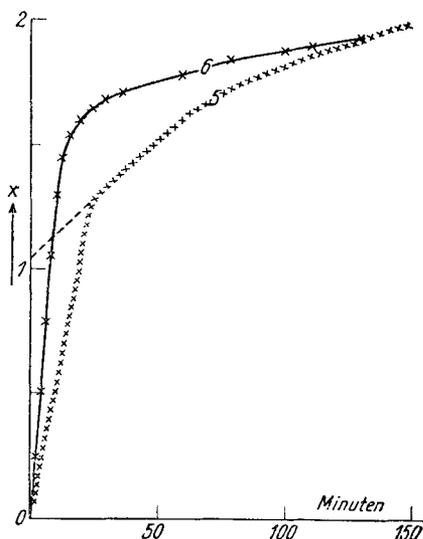


Fig. 5. Hydrierungskurven von Coprostenon

Endwerte erreicht. Erst als wir Pt.SiO₂-17-Katalysator anwandten, gelang es, 11 Mol. Wasserstoff anzulagern (Kurve 20). Die größere Aktivität dieses Katalysators beruht sicher auf seiner feinen Verteilung im Lösungsmittel Eisessig-Methylcyclohexan; Platinoxid ist viel kompakter und bleibt mehr am Boden liegen.

Auch über die zu verwendende Menge des Katalysators kann man keine Voraussagen machen. Als wir versuchten, 2 mg Naphthalin in 5 ccm Eisessig mit ungefähr 1 mg Platinoxid (Beispiel 7 d. Tab.) zu hydrieren, war noch nach 4½ Stunden keine Reaktion sichtbar, während mit der 10-fachen Menge Platinoxid in einer reichlichen halben Stunde die Hydrierung beendet war (Beispiel 8 d. Tab.).

Besonders lehrreich waren uns die Diagrammaufnahmen der Hydrierung von Methyl-β-naphthylketon (Beispiel 14—17 d. Tab., Kurven Fig. 3) in bezug auf den großen Einfluß des Lösungsmittels. Wie ganz anders die Hydrierung verläuft,

wenn sie in wasserstoffionenhaltigen Lösungsmitteln vorgenommen wird, zeigt die Hydrierkurve 14; hier wurde in Eisessig hydriert. Auch in einem Gemisch von Eisessig und Methylcyclohexan (Kurve 15) wurde das Keton bis zum Kohlenwasserstoff reduziert. Das entspricht der Angabe¹⁷⁾, daß Ketone, deren Oxogruppe in α -Stellung zu einem aromatischen Kern stehen, zum gesättigten Kohlenwasserstoff reduziert werden. Ein ionenarmes Lösungsmittel wie Isobutylalkohol setzt die Aktivität des Katalysators so weit herab, daß nur noch 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen wird (Kurve 16). In gar nicht dissoziierenden Flüssigkeiten wie Methylcyclohexan verläuft die Hydrierung so langsam, daß sie jede praktische Bedeutung verliert (Kurve 17).

Der Einfluß der Konzentration ist bei den geringen Substanzmengen, die wir anwenden, nicht von erheblicher Bedeutung (vgl. Beispiel 2 und 3 d. Tab.). Selbstverständlich muß man immer darauf achten, daß die zu untersuchende Substanz in dem betreffenden Lösungsmittel vollkommen gelöst wird.

Als Beispiel dafür, wie man durch richtige Auswahl des Lösungsmittels und des Katalysators die Hydrierung in bestimmter Weise leiten kann, seien die Versuche mit 4-(4'-Nitrophenoxy)-benzaldehyd (Beispiele 21—23 d. Tab., Kurven Fig. 4) angeführt. In Eisessig mit Platinoxid als Katalysator werden 11 Mole Wasserstoff aufgenommen (Kurve 21). In Isobutylalkohol und Eisessig (4:1) mit Platinoxid hört die Wasserstoffaufnahme nach 4 Mol. praktisch auf (Kurve 22). Mit Palladiummohr in Isobutylalkohol werden nur 3 Mol. Wasserstoff aufgenommen (Kurve 23).

Will man erkennen, ob die Geschwindigkeit, mit der die Doppelbindungen einer Substanz hydriert werden, wesentliche Unterschiede aufweisen, so verwendet man vorteilhaft einen weniger aktiven Katalysator und ein Lösungsmittel, das die Reaktion herabsetzt. Während man z. B. aus der Hydrierungskurve (6, Fig. 5) des Coprostenons mit Platinoxid in Eisessig-Methylcyclohexan (1:1) kaum einen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der $>C=O$ und der $>C=C<$ -Doppelbindung wird folgern können, zeigt die Diagrammaufnahme

¹⁷⁾ F. Straus u. H. Grindel, Ann. Chem. 439, 276 (1924).

(5, Fig. 5) der Hydrierung dieser Substanz mit Palladiummohr in Isoamyläther deutlich einen Knick nach Aufnahme von 1,28 Mol. Wasserstoff. Ergänzt man die Kurve von dem Knickpunkt aus, wie es die gestrichelte Linie angibt, so schneidet diese Ergänzungslinie die Ordinate bei ungefähr 1 Mol. Neben der schnelleren Hydrierung der $>C=C<$ -Doppelbindung läuft die langsamere der $>C=O$ einher; es wird so verständlich, daß es bei der richtigen Wahl der Bedingungen¹⁸⁾ gelingen muß, allein die $>C=C<$ -Doppelbindung abzusättigen und zum Coprostanon zu kommen.

Weitere Beispiele der Mikro- und Halbmikrohydrierung nach dem hier geschilderten Verfahren haben wir schon im vorigen Jahr an anderer Stelle¹⁹⁾ veröffentlicht; es wurde dabei gezeigt, welch großer Wert dieser Methodik bei der Konstitutionsaufklärung in der Hormonchemie zukommen kann.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung von Apparaturen und Chemikalien und der I. G. Farbenindustrie für die Gewährung eines Stipendiums für den einen von uns (E. B.), das es ihm ermöglichte, an diesen Arbeiten tätigen Anteil zu nehmen.

¹⁸⁾ H. Grasshoff, Ztschr. physiol. Chem. 223, 251 (1934); L. Ruzicka, H. Brüngger, E. Eichenberger u. J. Meyer, Helv. chim. Acta 17, 1414 (1934).

¹⁹⁾ K. H. Slotta; H. Ruschig u. E. Blanke, Ber. 67, 1947 (1934).