

Über die katalytische Wirkung von „Platinmohr“ und „Platinoxyd“ bei der Hydrierung

Von

Fritz Sigmund

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

In ihrer grundlegenden Untersuchung über die Abhängigkeit der katalytischen Hydrierung von der Gegenwart des Sauerstoffes haben Willstätter und Waldschmidt-Leitz dargelegt¹, daß sauerstoffhaltiger und sauerstofffreier Platinmohr als zwei verschiedene Katalysatoren zu betrachten sind und die Übertragung von Wasserstoff auf ungesättigte oder reduzierbare Verbindungen nur die sauerstoffbeladenen Platinmetalle katalytisch zu beschleunigen vermögen. Durch die in vielen Hydrierungsversuchen bestätigten Ergebnisse dieser Arbeit angeregt, ist es R. Adams und R. L. Shriner gelungen, durch Schmelzen von Platinchlorwasserstoffsäure mit Natriumnitrat ein Platindioxyd der Zusammensetzung $PtO_2 \cdot H_2O$ herzustellen und in ihm einen Katalysator für die Hydrierung zu finden, der Platinmohr und andere Platinoxide an Wirksamkeit übertrifft². Da ich Gelegenheit hatte, bei einer Anzahl von Hydrierungen verschiedenartiger organischer Verbindungen über die vorzügliche Wirksamkeit von Platinmohr einige Erfahrungen zu sammeln, schien es mir von Interesse, die Wirkungsweise von Platinmohr und Platindioxyd unter vergleichbaren Bedingungen gegeneinander abzumessen. Als Gegenstand der vergleichenden Versuche wählte ich aus mehrfachen Gründen die Kernhydrierung fettaromatischer Aldehyde in Form ihrer Azetale. Einerseits dienten mir die Ergebnisse einer früheren Untersuchung über die Hydrierung von Phenylazetaldehyddimethylazetal insofern als geeignete Grundlage des Vergleiches, als ich bei Hydrierung mit Eisessig als Lösungsmittel und Anwendung von etwa 30% Platinmohr vom Gewichte des Azetals stets die befriedigende Geschwindigkeit von 100–150 cm^3 Wasserstoff in 15 Minuten erreichen konnte und mir damit die optimale Wirksamkeit von Platinmohr unter diesen Bedingungen bekannt war³. Überdies erwies sich die Azetalisierung als guter Schutz der Aldehydgruppe auch unter den wirksamen Bedingungen der Kernhydrierung, so daß störende

¹ R. Willstätter und D. Jaquet, Ber. D. ch. G. 51, S. 767; R. Willstätter und Waldschmidt-Leitz, Ber. D. ch. G. 54, S. 113.

² V. Voorhees und R. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, S. 1397; R. Adams und R. L. Shriner, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, S. 2171.

³ F. Sigmund, Monatsh. Chem. 49, 1923, S. 271, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 271.

Nebenreaktionen nicht zu fürchten waren. Für die Hydrierung von Benzolderivaten sprach andererseits die Überlegung, daß diese zu den mäßig rasch hydrierbaren Körpern zählen und hier der Einfluß der Wirksamkeit des Katalysators — gemessen an der Hydrierungsgeschwindigkeit — eher meßbar sein mußte, als etwa bei Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen, auf die auch von wenig aktiven Katalysatoren der Wasserstoff rasch übertragen wird.

Die Arbeitsbedingungen waren durch die Anwendung der Hydrierungsapparatur nach Willstätter gegeben⁴, die Rücksicht auf die Vergleichbarkeit der Versuche sowie andere im experimentellen Teile ausgeführte Gründe veranlaßten mich, von der Anwendung eines Überdruckes, wie ihn Adams und seine Mitarbeiter bevorzugen, abzusehen.

Die Herstellung von Platinmohr ist in der obgenannten früheren Mitteilung, die Gewinnung von Platindioxyd im experimentellen Teil näher beschrieben. Die diesbezüglichen genauen Angaben von Adams und Shriner über die bei dem Schmelzprozesse einzuhaltenden Bedingungen, haben sich bestens bewährt.

Bezüglich des Verhaltens von Platindioxyd beim Schütteln mit Wasserstoff und der Wahl des Lösungsmittels für den zu hydrierenden Stoff kam ich indessen zu anderen Ergebnissen als die genannten Forscher. Nach ihren Angaben⁵ wird das braune $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beim Schütteln mit Wasserstoff in ein schwarzes, vermutlich niederes Platinoxid umgewandelt, wobei schwache Erwärmung auftritt und eine Wasserstoffmenge verbraucht wird, über deren Größe nichts angegeben ist. Es wird nur bemerkt, daß die Geschwindigkeit, mit der sich diese Reduktion vollzieht, ein Maßstab für die Wirksamkeit des Katalysators bei der Hydrierung ist. Die aktivsten Präparate, deren Zusammensetzung überdies der Formel $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ am nächsten kommt, sind unter einem Druck von 2—3 Atmosphären in etwa 1 Minute umgewandelt. Ich habe nun in besonderen Versuchen festgestellt, daß sich ohne Anwendung von Überdruck die bei der Hydrierung wirksamen Präparate in etwa 5 Minuten umwandeln. Dabei wird, gleichgültig, ob Eisessig oder Alkohol zugegen ist, stets ein Wasserstoffvolumen verbraucht, welches 2 Atomen Sauerstoff nahezu genau entspricht. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß der durch Umwandlung entstandene und bei der Hydrierung wirksame schwarze Katalysator kein niederes Platinoxid, sondern Platin darstellt, welches gleicherweise wie Platinmohr seine Wirksamkeit bei der Hydrierung einem Gehalt an absorbiertem oder chemisch gebundenem Sauerstoff verdankt. Dieser bei der Hydrierung wirksame Restsauerstoff verbraucht, wie Willstätter gezeigt hat und ich es selbst erfahren habe, bei seiner

⁴ R. Willstätter und D. Hatt, bzw. V. L. King, Ber. D. ch. G. 45, S. 1471; 46, S. 527.

⁵ Journ. Amer. Chem. Soc. 44, S. 1397; 45, S. 2171.

völligen Aufzehrung durch 30 Stunden langes Schütteln mit Wasserstoff keine meßbare Menge von diesem Gas. Die, wie später gezeigt wird, etwa dreimal größere Wirksamkeit des Platinschwarz aus Platindioxyd gegenüber dem Platinmohr nach Willstätter ist vermutlich auf einen höheren Gehalt an aktivem Sauerstoff zurückzuführen, über dessen Nachweis auf anderem Wege ich Versuche begonnen habe, oder aber mit einer gleichmäßigeren Verteilung des Sauerstoffes an der Oberfläche des Platins zu erklären.

Während für Hydrierungen mit Platinmohr und kolloidalem Platin Essigsäure in verschiedenen Konzentrationen als geeignetstes und vielfach unentbehrliches Lösungsmittel angesehen wird⁶, ziehen Adams und seine Mitarbeiter auch für Kernhydrierungen 97%igen Äthylalkohol vor. Ich konnte bald feststellen, daß mit diesem Lösungsmittel — zumindest ohne Anwendung von Überdruck — die Kernhydrierung rasch zum Stillstande kommt und erst durch Zugabe von Eisessig wieder angeregt wird, wobei sich über die erforderliche Menge an Eisessig schon bei den ersten Hydrierungsversuchen mit Phenylazetaldehyd-dipropylazetal Erfahrungen ergaben.

Dieses Azetal wurde zunächst in äthylalkoholischer Lösung mit etwa 6% PtO₂-Katalysator hydriert, die Wasserstoffabsorption kam nach kurzer Zeit trotz Regenerierens mit Luft bald fast zum Stillstand. Nach Zusatz des halben Volumens Eisessig vom Volumen des Alkohols mit insgesamt 10% PtO₂ vom Gewicht des Azetals war jedoch auf die Dauer der ganzen Hydrierung dieselbe und gleichmäßige Wasserstoffaufnahme von etwa 450 cm³ pro Stunde zu erzielen, wie sie früher mit 30% Platinmohr in Eisessig erreicht wurde. In einem zweiten Versuche bestätigte sich diese Beobachtung, überdies zeigte sich, daß geringe Zugaben von Eisessig die Hydrierung wohl beschleunigen, die optimale Absorption von etwa 100 cm³ in 15 Minuten jedoch erst erreicht wird, wenn 10% Platindioxyd verwendet werden und die Mengen Eisessig zu Alkohol mindestens im Verhältnis 1:2 vorhanden sind. Das insgesamt aufgenommene Wasserstoffvolumen entsprach dem für die Kernhydrierung des Azetals berechneten, wodurch wieder der Schutz der Aldehydgruppe durch Azetalisierung bewiesen erscheint. Das Endprodukt der Hydrierung war das noch nicht beschriebene Hexahydro-Phenylazetaldehyd-dipropylazetal vom K. P. 122—126° (10 mm), das durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und das Semikarbazon des aus ihm gewonnenen Hexahydro-Phenylazetaldehyds identifiziert wurde.

Als nächstes wurde Zimtaldehyd-diäthylazetal in Hexahydro-Hydrozimtaldehyd-diäthylazetal umgewandelt. Da sich bei Versuchen ergeben hatte, daß Zimtaldehyd in Eisessiglösung

⁶ R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz, Ber. D. ch. G. 54, S. 137; F. Sigmund, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 277, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II B) 137, 1928, S. 277.

hydriert, vermutlich infolge der Doppelbindung, die sich zum Teil der Hydrierung entzieht, in ein polymeres kernhydriertes Produkt übergeht⁷, zog ich es vor, die Hydrierung in zwei Stufen vorzunehmen und das Hydrozimaldehyd-diäthylazetal zu isolieren. Seine Darstellung aus Zimaldehyd-diäthylazetal durch Absättigung der Doppelbindung in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Platinmohr (6–10%) gelang glatt und mit großer Geschwindigkeit. An analysenreiner Substanz erhielt ich 88% der berechneten Ausbeute. Die weitere Hydrierung des Benzolkernes nahm ich zum Zwecke eines neuerlichen Vergleiches sowohl mit Platinmohr in Eisessiglösung als auch mit PtO₂-Katalysator zunächst in alkoholischer Lösung, dann mit steigendem Zusatz von Eisessig vor. Es ergab sich eine volle Bestätigung des in den ersten Versuchen ermittelten erforderlichen Verhältnisses von Eisessig zu Alkohol und der etwa dreimal größeren Wirksamkeit des Platinschwarz aus Platindioxyd gegenüber der des Platinmohr, gemessen an gleicher Hydrierungsgeschwindigkeit. Als Reduktionsprodukt erhielt ich in allen Versuchen das noch nicht bekannte Hexahydro-Hydrozimaldehyd-diäthylazetal. Über seine Spaltung in Hexahydro- β -Phenylpropionaldehyd, über das Trimere dieses Aldehyds sowie über das Verhalten des Aldehyds bei der Einwirkung von ultravioletten Strahlen ist an anderer Stelle berichtet worden⁸.

Der nächste Hydrierungsversuch von Benzaldehyd-diäthylazetal zeigte, daß in diesem Falle, vermutlich infolge der unmittelbaren Nachbarschaft der Phenylgruppe, die Azetalisierung keinen hinreichenden Schutz der Aldehydgruppe vor weitgehender Reduktion bedeutet. Das Benzaldehyd-diäthylazetal nahm in Eisessiglösung bei Gegenwart von Platinmohr mit üblicher Geschwindigkeit etwa $\frac{1}{7}$ der für Kernhydrierung und Reduktion zum Kohlenwasserstoff berechneten Menge Wasserstoff auf. Als Reduktionsprodukte fand ich Hexahydrotoluol und allem Anscheine nach ein Gemisch von Hexahydrobenzyläthyläther und Hexahydrobenzylalkohol. Das Ergebnis dieses Versuches steht im Einklang mit Beobachtungen Skitas⁹, welcher die weitgehende Reduzierbarkeit von Benzaldehyd, seinem Azetat, ferner von Benzylalkohol, Benzylazetat und auch Benzyläthyläther nachweisen konnte. Dieselbe Beobachtung über den Einfluß des Benzolkernes auf das Verhalten der Carbonylgruppe machten auch T. Karijone und Y. Kimura¹⁰ bei den zum Vergleiche durchgeführten Reduktionen von Azetalen des Benzaldehyds, Anisaldehyds und *p*-Tolylaldehyds gegenüber den Azetalen des Zimaldehyds, Isovaleraldehyds und anderer Aldehyde. Dem Referat über ihre Untersuchungen ist bloß zu entnehmen, daß die

⁷ Dissertation Fritz Haas, Universität Wien, 1927.

⁸ F. Sigmund, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 357, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928.

⁹ A. Skita, Ber. D. ch. G. 48, S. 1685–1698.

¹⁰ Chem. Centr. 1, 1927, S. 1825.

„CHO-Gruppe der erstgenannten Aldehyde zur Methylgruppe reduziert werden kann, die der anderen nicht.“

Die in der vorliegenden Arbeit zunächst auf rein empirischem Wege gewonnenen Erfahrungen über das ungefähre Ausmaß der höheren Wirksamkeit des Platinschwarz aus Platindioxyd haben mich zu Untersuchungen über etwa bestehende einfache Beziehungen zwischen der Aktivität des Katalysators und seiner oxydierenden Wirkung gegenüber Jodwasserstoffsäure veranlaßt. Über ihr Ergebnis wird nach dem Abschluß der Versuche berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Katalysatoren.

Platinmohr. Die Herstellung von Platinmohr erfolgte gemäß den in einer früheren Untersuchung gemachten Angaben¹¹ durch Einhaltung der von Löw gewählten Konzentration an Alkali bei der von Willstätter und Waldschmidt-Leitz beschriebenen Arbeitsweise. Die gute Wirksamkeit eines so bereiteten Katalysators hat sich neuerlich bewiesen. Nach mehr als sechsmonatigem Aufbewahren hatte ein solches Präparat noch die Hälfte der Wirksamkeit eines frischbereiteten.

Platindioxyd. Bei der Darstellung dieses Katalysators hielt ich mich genau an die von Adams und Shriner vorzüglich ermittelten optimalen Bedingungen für Gewinnung eines wirksamen Präparates¹².

8.5 g Platin wurden nach der für die Herstellung von Platinchlorwasserstoffsäure als Reagens gebräuchlichen Vorschrift behandelt und die Lösung auf 100 cm³ verdünnt¹³.

20 cm³ dieser Lösung wurden in einem großen Tiegel aus Berliner Porzellan zusammen mit 40 g Natriumnitrat (Merck p. a.) zur Trockne eingedampft und sodann in folgender Weise mit einem guten Brenner vorsichtig erhitzt, wobei mit einem Quarzrohr, das ein Thermoelement enthielt, ständig umgerührt wurde; die Temperatur stieg

in 10 Minuten bis 400° (starke NO₂-Entwicklung),

in weiteren 5 Minuten bis 500° (Aufhören der Gasentwicklung),

durch weitere 25 Minuten blieb die Temperatur zwischen 500 und 540° konstant.

Nach dem Abkühlen wurde die erstarrte Schmelze in der Wärme mit Wasser ausgelaugt, wiederholt durch ein Filter mit heißem Wasser dekantiert und schließlich der braune Niederschlag bis zum Verschwinden der Reaktion auf Nitrat und Nitrit am Filter ausgewaschen. In diesem reinen Zustande ging ein geringer Teil des Niederschlages in kolloidale Lösung. Das Platindioxyd wurde hierauf im Vakuumexsikkator erst über Chlorkalzium, dann über Phosphorpentoxyd bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Die Ausbeuten waren stets nahezu quantitativ, so erhielt ich z. B. statt der berechneten 2.13 g in zwei Versuchen 2.09 g und 2.12 g.

¹¹ F. Sigmund, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 276, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 276.

¹² R. Adams und R. L. Shriner, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, S. 2171.

¹³ Treadwell, Qualitative Analyse, 11. Auflage, S. 271.

Von den vier auf gleiche Weise gewonnenen Präparaten waren drei dunkelschokoladebraun, eines hellbraun. Dieses zeigte bei den Hydrierungsversuchen etwas geringere, die anderen höhere und untereinander gleiche Wirksamkeit, was im Einklang mit den Beobachtungen von Adams und Shriner steht.

Reduktion des $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zum wirksamen Katalysator.

Präparat I (dunkelbraun).

0.1030 g, mit 10 cm^3 Eisessig versetzt, wurden in der Hydrierungsbirne in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt.

Verbraucht wurden: in der 1. Minute	5 cm^3
" " 2. "	5 cm^3
" " 3. "	5 cm^3
" " 4. "	5 cm^3
" " 5. "	3 cm^3 Summe 23 cm^3

In weiteren 15 Minuten blieb das Wasserstoffvolumen konstant. Während der Umwandlung ist eine schwache Wärmeentwicklung eingetreten, der schwarze Katalysator setzt sich in Flocken ab.

Für die Reduktion von 0.1030 g $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu PtO berechnen sich 10.8 cm^3 Wasserstoff; für die Reduktion von 0.1030 g $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu Pt berechnen sich 21.6 cm^3 Wasserstoff; bei $t = 26^\circ$, $b = 745 \text{ mm}$ ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 25 \text{ mm}$).

Präparat II (dunkelbraun).

0.1039 g mit 10 cm^3 Eisessig versetzt und auf gleiche Weise wie früher behandelt.

Verbraucht wurden: in der 1. Minute	7 cm^3
" " 2. "	5 cm^3
" " 3. "	5 cm^3
" " 4. "	5 cm^3 Summe 22 cm^3

In weiteren 15 Minuten konnte kein Wasserstoffverbrauch abgelesen werden.

Berechnet für die Reduktion zu Pt 21.8 cm^3 .

Präparat I (dunkelbraun).

0.1109 g, mit 10 cm^3 absolutem Alkohol versetzt und wie oben behandelt. In den ersten zwei Minuten wurden je 7 cm^3 , in der dritten 4 cm^3 , in der vierten 2 cm^3 Wasserstoff verbraucht. Zusammen 20 cm^3 .

Berechnet für die Reduktion zu Pt 23.4 cm^3

($t = 24^\circ$, $b = 739.5 \text{ mm}$).

Ich habe mich wiederholt davon überzeugt, daß unter denselben Bedingungen in derselben Apparatur von Platinmohr nach Willstätter kein Wasserstoff verbraucht wird.

Über die Arbeitsweise bei den Hydrierungen.

Die Durchführung der Versuche erfolgte in der von Willstätter empfohlenen Apparatur¹⁴, bestehend aus einer Schüttel-

¹⁴ R. Willstätter und D. Hatt, Ber. D. ch. G. 45, S. 1471; R. Willstätter und V. L. King, Ber. D. ch. G. 46, S. 527; R. Willstätter und D. Jaquet, Ber. D. ch. G. 51, S. 767; F. Sigmund und G. Marchart, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 276, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 276.

birne, die durch einen paraffinierten Gummischlauch mit einem einfachen, aus einer Mensur gefertigten Gasometer verbunden ist, welcher mit einem beweglichen Niveaugefäß kommuniziert. Ein eingeschaltetes T-Stück mit 3 Glashähnen vermittelt alle erforderlichen Verbindungsmöglichkeiten zum Zwecke des Evakuierens, Regenerierens des Katalysators und Nachfüllens von Wasserstoff während der Hydrierung. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, das Wasserstoffvolumen bei gleichem Niveau (Atmosphärendruck) abgelesen. R. Adams und seine Mitarbeiter hydrieren bei einem Überdruck von 1–3 Atmosphären. Ich sah auch bei Verwendung des Platindioxydkatalysators von der Anwendung eines solchen Wasserstoffüberdruckes ab, im Interesse der Vergleichbarkeit mit der Arbeitsweise nach Willstätter, da sich bei dieser nur ein unwesentlicher Überdruck aus dem Höhenunterschied des Wasserspiegels im Niveaugefäß und im Gasometer (etwa 40 cm) ergibt. Es sollte die durch den Katalysator bewirkte Hydrierungsgeschwindigkeit ohne Zuhilfenahme eines Überdruckes festgestellt werden. Aus der Beschreibung der von Adams und seinen Mitarbeitern eingehaltenen Versuchsbedingungen geht hervor, daß der Überdruck mit fortschreitender Hydrierung abnimmt, wodurch die Ablesung des Volumens und die Umrechnung auf Atmosphärendruck erschwert wird. Die Vermeidung eines Überdruckes schien mir deshalb auch vorteilhaft im Hinblick auf die möglichst genaue Ablesung des Wasserstoffvolumens zur Erzielung brauchbarer Vergleichswerte. In den Mitteilungen der amerikanischen Forscher finden sich hauptsächlich Angaben über den zeitlichen Verlauf der Hydrierung und nur wenig Bemerkungen über das verbrauchte Wasserstoffvolumen.

Um eine möglichst einheitliche Zusammensetzung des jeweils in der Birne befindlichen Gases zu erreichen, wurde bei einem Gaswechsel stets zweimal bis auf ca. 15 mm evakuiert und das andere Gas einströmen lassen, bevor die Ablesung durchgeführt und mit dem Hydrieren bzw. Regenerieren begonnen wurde.

Als Lösungsmittel kamen Eisessig und absoluter Äthylalkohol in Betracht. Der Eisessig (Merk p. a.) wurde wiederholt ausgefroren und der kristallisierte Anteil, nach Abpressen auf der Nutsche, unter Feuchtigkeitsverschluß destilliert. Durch Anwendung der trockenen Lösungsmittel wurde ein Verseifen der Azetale während der Hydrierung vermieden.

Kernhydrierung des Phenylazetaldehyd-di-*n*-propylazetals.

Das Phenylazetaldehyd-di-*n*-propylazetal wurde nach der Methode von E. Fischer, wie an anderer Stelle näher beschrieben ist, dargestellt¹⁵. Zur Entfernung der letzten Reste

¹⁵ F. Sigmund und G. Marchart, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 285, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 285.

von Aldehyd wurde das Azetal vor jeder Hydrierung etwa drei Stunden im Vakuum über wasserfreier Pottasche gekocht und dann abdestilliert. Es geht von 132—133° bei 12 mm über.

1. Versuch: 9.8 g Azetal wurden in 30 cm³ absolutem Alkohol gelöst und nach Zugabe von 0.6 g PtO₂-Katalysator (dunkelbraun) in einer Hydrierungsbirne nach Willstätter in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die von Adams und Shriner beschriebene Umwandlung des braunen PtO₂ in den schwarzen Katalysator erfolgte sofort nach Beginn der Hydrierung, wobei in den ersten 5 Minuten 105 cm³ Wasserstoff absorbiert wurden. Die Wasserstoffaufnahme sank jedoch auf 65 cm³ in den nächsten 30 Minuten und trotz Regenerierens des Katalysators mit Luft auf 60 cm³ in den folgenden 60 Minuten. Nach Zugabe von 15 cm³ Eisessig stieg die Wasserstoffaufnahme auf 60 cm³ in 15 Minuten, nach Zusatz von weiteren 0.4 g PtO₂ (nun insgesamt ca. 10% Katalysator von der angewandten Azetalmenge) betrug sie in den folgenden 6 Stunden mit auffallender Regelmäßigkeit 440 bis 450 cm³ pro Stunde. Nach Aufnahme von 3360 cm³ Wasserstoff (das für die Reduktion des PtO₂ verbrauchte Volumen eingerechnet) kam die Absorption zum völligen Stillstand. Für die angewandte Azetalmenge berechnet sich ein Wasserstoffverbrauch von 3150 cm³ ($b = 764$, $t = 16^\circ$ durchschnittlich).

2. Versuch: 12.65 g Azetal; 1 g PtO₂ (hellbraun); 20 cm³ absoluten Alkohol.

Zur Feststellung, ob etwa schon geringe Mengen Eisessig die Hydrierung beschleunigen, wurden zunächst nur 1.5 cm³ Eisessig zugegeben. Die Umwandlung des braunen in den schwarzen Katalysator erfolgte langsamer als beim ersten Versuch, in den ersten 20 Minuten wurden 270 cm³ Wasserstoff absorbiert. Die Wasserstoffaufnahme sank in den nächsten 10 Minuten auf 10 cm³, in weiteren 20 Minuten auf 5 cm³ und kam dann zum Stillstand. Nach Zugabe von 5 cm³ Eisessig stieg die Wasserstoffaufnahme auf 60 cm³ in 20 Minuten, mit weiteren 5 cm³ Eisessig auf 70 cm³ in 15 Minuten. Nach einer Stunde trat ein Abfall auf 45 cm³ in 15 Minuten ein, worauf weitere 0.3 g PtO₂ zugegeben und 10 Minuten regeneriert wurde. In den folgenden 3 Stunden betrug die Absorption 400 cm³ in 60 Minuten, um in der 4. Stunde auf 280 cm³ zu sinken. Nach Zugabe von weiteren 0.2 g PtO₂ und kurzem Regenerieren wurde die Hydrierung mit einer Durchschnittsaufnahme von 100 cm³ Wasserstoff in 15 Minuten zu Ende geführt. Die Aufnahme der letzten 300 cm³ erforderte 5 Stunden. Gesamtverbrauch: 4360 cm³; für die Azetalmenge berechnete Aufnahme: 4260 cm³ ($b = 731$, $t = 16^\circ$).

Das bei diesem Versuche verwendete hellbraune PtO₂ zeigte gegenüber dem im ersten Versuche verwendeten dunkelbraunen Präparat eine etwas geringere Wirksamkeit.

Die vom Katalysator abgesaugten, alkoholisch essigsäuren Lösungen der beiden Hydrierungsversuche wurden mit Natronlauge neutralisiert, mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und über

K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Nach der dritten Destillation gingen 15 g einer farblosen, mittelleicht beweglichen Flüssigkeit von angenehm süßlichem Geruch von 122—126° bei 10 mm über; von der Hauptmenge vom K. P. 124° wurde ein Anteil zur Analyse verwendet.

0·2412 g Substanz gaben 0·6520 g CO_2 , entsprechend C 73·72 %
 0·2412 g „ „ 0·2626 g H_2O „ „ H 12·18 %.
 Ber. für $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (OC_3H_7)_2$ ($C_{14}H_{28}O_2$): C 73·61 %
 H 12·36 %.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0·8986 g Substanz, in 21·67 g Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunkts-erniedrigung von 0·929°. $M = 227·6$; Berechnet für $C_{14}H_{28}O_2$: $M = 228·2$.

Zur weiteren Bestätigung des erhaltenen, bisher noch nicht beschriebenen Hexahydrophenylazetaldehyd-dipropylazetals wurden 6·7 g davon mit 60 cm^3 2 n. Schwefelsäure und 10 cm^3 Äthylalkohol im CO_2 -Strom 3 Stunden gekocht und erkalten gelassen. Nach Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert und mit $CaCl_2$ getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbliebene Rückstand destillierte zunächst von 182—190° über. Bei der zweiten Destillation erhielt ich 2·5 g vom Kochpunkt 180—182° als Hexahydrophenylazetaldehyd. Er wurde durch sein aus verdünntem Alkohol kristallisierendes Semikarbazon vom Schmelzpunkt 162° in Übereinstimmung mit einer früheren Beobachtung identifiziert¹⁶.

Reduktion des Zimtaldehyd-diäthylazetals zu Hydrozimtaldehyd-diäthylazetal.

Zimtaldehyd-diäthylazetal wurde, wie an anderer Stelle näher beschrieben ist, nach der Angabe Claisens aus Zimtaldehyd mit Anwendung von Orthoameisensäureäthylester hergestellt¹⁷. Vor jeder Hydrierung wurde das Azetal vom K. P. 135—137·5° (10 mm) etwa 2 Stunden über Pottasche gekocht und abdestilliert. Es wurden dann 34·5 g Azetal in 2 Portionen in absolut äthylalkoholischer Lösung mit Platinmohr als Katalysator hydriert.

1. Hydrierung: 17·5 g Azetal; 25 cm^3 absoluten Äthylalkohol; 1 g Platinmohr (5·7% von der Azetalmenge).

In den ersten Stunden wurden regelmäßig 300—320 cm^3 Wasserstoff pro Stunde aufgenommen, gegen Schluß der Hydrierung 100 cm^3 pro Stunde. Nach Aufnahme von 2150 cm^3 Wasserstoff trat Stillstand der Absorption ein. Berechneter Wasserstoffverbrauch: 2114 cm^3 ($b = 733$ mm, $t = 16^\circ$ im Durchschnitt).

¹⁶ F. Sigmund, Monatsh. Chem. 43, 1923, S. 281, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1923, S. 281.

¹⁷ L. Claisen, Ber. D. ch. G. 31, S. 1016; F. Sigmund und G. Marchart, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 287, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 287.

Die Reduktion der zweiten Portion des Azetals (17 g) wurde mit dem durch Schütteln mit Luft regenerierten Platinkatalysator von dem ersten Versuch zunächst mit guter Geschwindigkeit begonnen. Nach Abnahme der Wasserstoffabsorption auf 30 cm^3 in 15 Minuten wurde in zwei Portionen 0.75 g Platinmohr zugegeben und mit diesen insgesamt 10% Katalysator vom Gewichte des Azetals eine stündliche Wasserstoffaufnahme von 500–600 cm^3 erzielt. Gesamtverbrauch 2090 cm^3 . Berechnete Menge: 2054 cm^3 .

Aus den vom Platin abfiltrierten vereinigten alkoholischen Lösungen beider Versuche wurde etwa die Hälfte des Äthylalkohols mit einem Fraktionieraufsatz abdestilliert, der Rückstand nach Verdünnen mit Wasser ausgeäthert und getrocknet. Bei der Vakuumdestillation gingen 30.6 g bei 9 mm Druck von 121–124° über, die Hauptmenge davon von 122–123°. Diese Fraktion bestand aus reinem Hydrozimaldehyd-diäthylazetal. (Ausbeute 88%.)

0.3124 g Substanz gaben 0.8572 g CO_2 , entsprechend C 74.83 %
 0.3124 g " " 0.2606 g H_2O " H 9.34 %.
 Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$): C 74.94 %.
 H 9.68 %.

Kernhydrierung des Hydrozimaldehyd- diäthylazetals.

Vor der Hydrierung wurde das Azetal durch mehrstündiges Kochen im Vakuum über Pottasche von den letzten Resten Aldehyds befreit.

Im ersten Versuch begann ich die Hydrierung von 11.27 g Azetal in 20 cm^3 absolutem Alkohol mit 1 g Platindioxydkatalysator (dunkelbraun). Die Umwandlung in Platinschwarz erfolgte in sehr kurzer Zeit, in den ersten 5 Minuten wurden 180 cm^3 Wasserstoff absorbiert. Die Hydrierung kam jedoch in alkoholischer Lösung wieder innerhalb einer Stunde zum Stillstand. Die portionenweise Zugabe von 1.5 und 2 cm^3 Eisessig vermochte die Absorption nur auf 15 cm^3 in 10 Minuten zu steigern. Nach Zufügen von insgesamt 10 cm^3 Eisessig (der Hälfte vom Volumen des Alkohols) erhöhte sich die Wasserstoffaufnahme auf 60 cm^3 in 15 Minuten, mit insgesamt 1.2 g Platinoxid (ca. 10% vom Azetalgewicht) auf eine durch 7 Stunden gleichmäßige Wasserstoffabsorption von 80–95 cm^3 in 15 Minuten. Gegen Ende der Hydrierung sank das stündlich aufgenommene Volumen bedeutend, nach Absorption von 4155 cm^3 trat Stillstand ein. Berechneter Wasserstoffverbrauch: 4060 cm^3 ($b = 742$, $t = 17^\circ$ im Durchschnitt).

In zwei weiteren Versuchen hydrierte ich vergleichsweise einerseits 4.8 g Hydrozimaldehyd-diäthylazetal mit Platinmohr in Eisessig, andererseits 4.95 g Azetal in einem Gemisch von absolutem Alkohol und Eisessig mit Platindioxyd. Es zeigte sich neuerlich, daß in beiden Fällen gleiche und regelmäßige Wasser-

stoffabsorption erreicht wird, wenn die Katalysatormenge an Platinmohr 30%, an Platindioxyd 10—12% von der Menge des angewandten Azetals beträgt und das Verhältnis der Volumina von Eisessig und absolutem Alkohol bei der Platindioxydhydrierung wie 1 : 2 ist.

Nach Beendigung der Hydrierungen wurden die einzelnen Versuche wie vorne näher beschrieben aufgearbeitet, die aus den getrockneten ätherischen Lösungen erhaltenen Reduktionsprodukte vereinigt und im Vakuum destilliert. Es bedurfte dreimaliger Rektifikation, um die letzten Reste Äthylalkohol zu entfernen, schließlich gingen 16 g einer farblosen, etwas öligen Substanz von angenehm anhaftendem Geruch von 130—132° bei 12 bis 13 mm Druck über. Die Analyse ergab richtige Werte für Hexahydro-Hydrozimaldehyd-diäthylazetal, das bisher noch nicht beschrieben ist.

0.3290 g	Substanz	gaben	0.8773 g	CO ₂ ,	entsprechend	C	72.73 %.
0.3290 g	„	„	0.3571 g	H ₂ O	„	H	12.14 %.
0.3237 g	„	„	0.8650 g	CO ₂	„	C	72.88 %.
0.3237 g	„	„	0.3478 g	H ₂ O	„	H	12.02 %.
	Ber. für	C ₆ H ₁₁ .CH ₂ .CH ₂ CH	(OC ₂ H ₅) ₂	(C ₁₃ H ₂₆ O ₂)		C	72.83 %.
						H	12.24 %.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann.

0.3769 g Substanz, in 21.67 g Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunktniedrigung von 0.417°. 0.4981 g Substanz in 21.67 g Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunktniedrigung von 0.555°.

Gef.: $M = 212.7 : 211.2$.

Ber. für C₁₃H₂₆O₂: $M = 214.21$.

Über die Verseifung dieses Hexahydro-β-Phenylpropionaldehyd-diäthylazetals zum Hexahydro-Hydrozimaldehyd, welcher durch sein Semikarbazon identifiziert wurde, ferner über das Trimere dieses Aldehyds und sein Verhalten bei der Einwirkung von ultravioletten Strahlen wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet¹⁸.

Hydrierungsversuch mit Benzaldehyd-diäthylazetal.

Benzaldehyd-diäthylazetal wurde nach der vorzüglichen Vorschrift von Claisen mit Anwendung von Orthoameisensäureäthylester aus sorgfältig im CO₂-Strom destilliertem Benzaldehyd gewonnen¹⁹. Zur Hydrierung wurde der von 219—222° übergehende Anteil verwendet.

10.5 g Azetal, in 35 cm³ Eisessig gelöst, wurden zunächst mit 2 g Platinmohr hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug durchschnittlich 400—420 cm³ in der Stunde. Nach Absorption von

¹⁸ F. Sigmund, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 357, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928.

¹⁹ L. Claisen, Ber. D. ch. G. 20, S. 1003; 40, S. 3906.

3900 cm^3 wurden weitere 0.5 g Platinmohr zugesetzt, worauf die Hydrierung mit gleicher Geschwindigkeit fortging. Nach Aufnahme von 6025 cm^3 Wasserstoff — die letzten 100 cm^3 erforderten 2 Stunden — kam die Absorption zum Stillstand, sie konnte auch durch weitere 0.5 g Platin nicht angeregt werden. (Dauer 21 Stunden.)

Berechneter Wasserstoffverbrauch: für die Kernhydrierung des Azetals 4235 cm^3 (17°, 757 mm), für die Reduktion zu $C_6H_5 \cdot CH_3$ und Kernhydrierung zu $C_6H_{11} \cdot CH_3$: 7000 cm^3 (17°, 763 mm).

Da die Menge des aufgenommenen Wasserstoffes die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffes voraussehen ließ, wurde das Reduktionsprodukt zur Vermeidung von Verlusten an leicht flüchtigen Bestandteilen anders als sonst aufgearbeitet. Die Eisessiglösung wurde unter starker Kühlung vom Platin abgesaugt und mit Natronlauge neutralisiert. Das nach längerem Stehen als leichte Schichte abgeschiedene Öl wurde abgetrennt und mit K_2CO_3 getrocknet (I).

Von der wässrigen Lösung wurde hierauf etwa die Hälfte abdestilliert, die ersten Anteile waren trüb, schließlich ging nur noch Wasser klar über. Der trübe Anteil des Destillats schied beim Aussalzen mit K_2CO_3 eine Schichte von starkem Geruch nach Kohlenwasserstoff aus, welche abgetrennt wurde (II). Ein Ätherauszug der restlichen wässrigen Lösung hinterließ nach dem Abdampfen des getrockneten Äthers nur einen unwesentlichen Rückstand.

Vom Anteil I gingen bei der ersten Destillation 3.4 g von 75—100° über. Nach längerem Stehen über Chlorkalzium wurde nochmals über Natrium destilliert. Die Hauptmenge ging nun von 100—105° über, sie scheint im Hinblick auf den Siedepunkt, den Geruch und die Beständigkeit gegenüber Natrium einen Kohlenwasserstoff — vermutlich Hexahydrotholuol — darzustellen.

Vom Anteil II destillierten zunächst 2.47 g von 190—225° über. (Im Kolben verblieb ca. 1 g eines hochsiedenden Rückstandes.) Es gelang nicht, das Destillat durch Rektifizieren im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck in einheitliche Fraktionen zu zerlegen, es ging niedriger als das erstmal, aber stets innerhalb 15—20° über. Es wurden zwei Anteile aufgefangen und untersucht.

I. 175—185°; II. 185—196° (Hauptmenge 193—196).

Äthoxylbestimmung:

Fraktion I:	0.1641 g	Substanz	gaben	0.2118 g	AgJ	entsprechend	24.76 %	OC_2H_5 .
"	II:	0.1276 g	"	"	0.1338 g	AgJ	"	20.12 % OC_2H_5 .
"		0.2022 g	"	"	0.2147 g	AgJ	"	20.37 % OC_2H_5 .
	Ber. für	$C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot (OC_2H_5)_2$:						48.38 % OC_2H_5 .
	Ber. für	$C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$:						31.7 % OC_2H_5 .

Versuche zu einer weiteren Trennung in einheitliche Anteile erschienen aussichtslos, weil die Siedepunkte der in Be-

tracht kommenden Substanzen (Äther, Alkohol und Azetal) verhältnismäßig nahe aneinanderliegen. Es konnte nur noch untersucht werden, ob der Äthoxylgehalt der Fraktionen dem Hexahydro-Benzyläthyläther oder etwa geringen Mengen des kernhydrierten Azetals entstammt, in welchem Falle durch Einwirkung von verdünnter Mineralsäure Aldehyd entstehen müßte.

Der Rest der zwei Fraktionen wurde vereinigt, mit 13 cm^3 2 n. Schwefelsäure vier Stunden im CO_2 -Strom unter Rückflußkühlung gekocht, nach dem Erkalten von der Schwefelsäure abgetrennt und bei gewöhnlichem Druck destilliert. 0.7 g gingen von 175–190° über. Dieser Anteil bildete mit Semikarbazidchlorhydrat und Natriumazetat kein Semikarbazon.

Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Azetalen ist im Benzaldehyd-diäthylazetal die Azetalisierung kein wirksamer Schutz der Aldehydgruppe vor weitgehender Reduktion. Der große Wasserstoffmehrerverbrauch gegenüber dem für die Kernhydrierung des Azetals berechneten ließ weitgehend reduzierte und im Kerne hydrierte Derivate voraussehen. Von den erhaltenen Reduktionsprodukten scheint in dem Anteil vom Kochpunkt 100–105° Methylzyklohexan vorzuliegen, die höher-siedenden Fraktionen dürften dem Siedepunkt und ihrem Äthoxylgehalte nach ein Gemisch von Hexahydro-Benzyläthyläther und Hexahydrobenzylalkohol sein.
