

diese Lösungen nehmen dabei, innerhalb einiger Stunden, die Orangerfarbe der einsäurigen Salze an.

Ebenso, wie dieses beim Azobenzol früher beobachtet wurde, bringt der Eintritt einer Sulfogruppe die Wirksamkeit einer Haftstelle zum Verschwinden.

Um richtige Resultate zu erhalten, ist es daher notwendig, die Schwefelsäure auf 0° abzukühlen und die Messungen ohne Zeitverlust auszuführen.

Lausanne, Organisches Laboratorium der Universität.

---

### 51. Karl W. Rosenmund und F. Zetzsche: Über Katalysator-Beeinflussung und spezifisch wirkende Katalysatoren.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. November 1920.)

Trotz der Fortschritte, die die Anwendung von Katalysatoren bei der Durchführung chemischer Prozesse gemacht hat, darf man sich nicht der Einsicht verschließen, daß das Erreichte, gemessen an den ebenfalls auf katalytischer Grundlage beruhenden Leistungen von Tier und Pflanze, noch unzulänglich ist.

Die Wirksamkeit unserer gebräuchlichen Katalysatoren ist zu meist eine gegebene, der wir einflußlos gegenüberstehen. Eine Abstufung der Wirksamkeit nach Belieben des Experimentators ist nur in seltenen Fällen und dann hauptsächlich durch physikalische Maßnahmen, wie Änderung des Drucks, der Temperatur und der Katalysator-Beschaffenheit, möglich. Ihr sind naturgemäß enge Grenzen gesetzt.

Sind bei einem katalytisch beeinflussten Prozeß mehrere Reaktionen möglich, so ist man nicht imstande, willkürlich die Reaktion zu bestimmen, die vor sich gehen soll, sondern ist auf die Gnade und Ungnade des Katalysators angewiesen. Mittel und Wege zu finden, hierin Änderung zu schaffen und Katalysatoren von spezifischer Wirkung aufzubauen, ist daher eine der ersten Aufgaben, welche das Katalysatorproblem stellt.

Die zweite Aufgabe besteht darin, gegebene Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit sowohl in Richtung der Stärke als auch in Richtung des Reaktionsverlaufes zu beeinflussen, eine Aufgabe, die in ihren letzten Konsequenzen zu dem Problem führt, aus an und für sich unwirksamen Stoffen Katalysatoren synthetisch darzustellen. Die Möglichkeit hierzu wird sich aus den späteren Betrachtungen ergeben.

Die bekannteste Beeinflussung eines Katalysators ist seine Vergiftung durch Fremdstoffe, wodurch er jeder Einwirkung auf den

Prozeß entzogen wird. Indem diese Tatsache auf enge Beziehungen zwischen dem Katalysator und dem Zusatzstoff hinweist, gibt sie den Boden ab, von dem der erste Schritt in das Gebiet der Katalysator-Beeinflussung getan werden kann.

Bevor dieses Thema behandelt wird, sollen einige allgemeine Betrachtungen über Katalyse, welche uns bei der Bearbeitung der genannten Probleme geleitet und erfolgreiche Dienste geleistet haben, kurz wiedergegeben werden.

### 1. Theorie der Katalysator-Beeinflussung.

Vorbedingung jeder chemischen Reaktion ist eine Annäherung der reagierenden Komponenten — Reaktoren — in die gegenseitige Wirkungssphäre. Ist der Prozeß durch einen Katalysator beeinflusst, so muß auch dieser in die Wirkungssphäre einbezogen sein <sup>1)</sup>.

Diese Anordnung aller beteiligten Komponenten hinsichtlich ihrer gegenseitigen Lage und der zwischen ihnen gültigen Kräfteverteilung soll »Komplex« genannt werden. Da unserer Ansicht nach zwischen Adsorptionsverbindungen und chemischen Verbindungen nur graduelle Unterschiede bestehen und auch jenseits der Adsorptionsverbindungen Wirkungen zwischen Molekülen weit lockerer Art denkbar sind, so ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten der Art und Form des Komplexes, der ja im Grunde auf einer Wechselwirkung zwischen den Komponenten beruht, die alle Stadien der Intensität in sich begreifen kann.

Zwischen der durch Molekular- und andere Kräfte bedingten Zusammendrängung aller beteiligten Stoffe auf engem Raum mit der durch die gegebenen Verhältnisse bedingten Anordnung der Innermolekular- und Affinitätskräfte einerseits, dem chemisch wohl definierten Zwischenprodukt andererseits liegen die Grenzen, in denen der Komplex in Erscheinung treten kann.

Meist wird dieser außerordentlich labil sein und sein Dasein einer blitzschnellen, günstigen Konstellation im Flusse der lebhaften Molekelbewegung verdanken. Kaum gebildet, ist er bereits zerfallen. In der Art, wie dieser Zerfall geschieht, äußert sich die spezifische Wirkung des Katalysators.

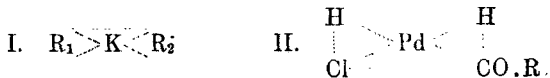
Treffen sich die Moleküle der Reaktoren allein und ist die Spannung zwischen den den Molekelzusammenhalt bedingenden und

<sup>1)</sup> Es würde zu weit führen, alle hier in Betracht kommenden Literaturhinweise anzuführen. Stützen der hier entwickelten Anschauung finden sich zahlreich insbesondere: Liebig, A. 30, 280 [1839]; Mitscherlich, A. 44, 200 [1842]; Bunsen, Gasometr. Methoden [1857], S. 267; Hüfner, Z. 10, 148 [1879]; Prins, J. pr. [2] 89, 414 [1914].

den nach außen wirkenden Affinitätskräften nicht groß genug, um eine chemische Reaktion hervorzurufen, so wird der gebildete Komplex in die Ausgangsstoffe zerfallen; der Effekt ist gleich null.

Bildet sich jedoch der Komplex unter Einschluß des Katalysators, so wird die Anordnung der Kräfte nach Stärke und Richtung durch die Mitwirkung dieses neuen Gliedes geändert, und zwar derart, daß der Zerfall nicht unter Rückbildung der Ausgangsstoffe, sondern in Richtung von Neubildungen erfolgt. Diese Anschauung deutet darauf hin, daß ein Katalysator auch Reaktionen in Gang bringen kann, die ohne ihn nicht stattfinden, eine Folgerung, die im Gegensatz zu der herrschenden Ansicht steht.

Die Komplexbildung kann durch das Schema I, wo  $R_1$  und  $R_2$  die reagierenden Substrate, K den Katalysator darstellt, angedeutet



werden. In dem später behandelten Fall der Reduktion der Säurechloride hätten wir den Komplex II, bestehend aus  $H_2$ , Pd, R.COCl.

Dieses Schema soll im allgemeinen nichts über die räumliche Anordnung der Komponenten aussagen, sondern vielmehr die vorhandenen Möglichkeiten der Gruppierung der Kräfte, nach denen die verschiedenen Glieder in Wechselwirkung treten können, veranschaulichen.

Zerfällt der Komplex in die durch die senkrechten Reihen angedeuteten Reaktionsprodukte HCl, Pd und R.CHO, so ist der Katalysator wirksam, erfolgt der Zerfall in Richtung der Horizontalreihen, also unter Rückbildung der Ausgangsprodukte, so ist der Katalysator unwirksam. Man kann annehmen, besonders bei sehr langsam verlaufenden Reaktionen, daß der Zerfall in der letzterwähnten Richtung die erstere überwiegt und nur bei einem kleinen Prozentsatz der Molekelaggregation eine günstige Konstellation eintritt.

Zur Erklärung der Unwirksamkeit des Katalysators wäre auch der Fall denkbar, daß der Katalysator überhaupt unfähig ist, mit den Reaktoren einen Komplex zu bilden.

Zweifellos wird die Komplexbildung erleichtert, wenn ein oder mehrere Komponenten infolge ihrer inneren Beschaffenheit, etwa durch Betätigung von Partialvalenzen, zur Bildung von Anlagerungsverbindungen neigen, z. B. bei Vorhandensein von  $C=O$ -,  $>C=C<$ -Gruppen oder bei Ring Kohlenwasserstoffen mit den Nebenvalenzen des Gesamt-moleküls. Diese Gruppen bieten zugleich den Angriffspunkt für die Katalysatorwirkung.

Man kann nunmehr die Frage aufwerfen. Was wird geschehen, wenn einem katalytischen System Verbindungen zugefügt werden, die ebenfalls Nebenvalenzen usw. betätigen können? Diese Frage erhält Bedeutung, wenn man sich entschließt, einen katalytischen Prozeß vom gasförmigen auf das flüssige Medium zu übertragen, denn sofort fügt man mit dem Lösungsmittel zu den bisherigen Komponenten eine neue hinzu. Soweit Beobachtungen vorliegen, hat sich ein Einfluß des Lösungsmittels sehr wohl erkennen lassen<sup>1)</sup>.

Insbesondere veranlassen Benzol-Kohlenwasserstoffe zuweilen eine so heftige Störung der Hydrierungsprozesse, daß man von einer »Vergiftung« zu sprechen pflegt. Meist haben sich diese Vergiftungserscheinungen auf Verunreinigungen des Lösungsmittels zurückführen lassen. Bei Verfolg dieser Vorgänge hat man immer wieder feststellen können, daß hauptsächlich solche Verbindungen den Katalysator ungünstig beeinflussen, die wie Schwefel, Stickstoff, Arsen, Quecksilber, Cyan Nebenvalenzen betätigen können.

Den Vorgang der Vergiftung wird man sich so vorstellen können, daß — abgesehen von einer Vergiftung, die auf grob physikalischen Ursachen beruht, wie Abscheidung von Stoffen auf dem festen Katalysator — das Gift durch völlige Blockierung des Katalysators diesen unfähig macht, mit den Komponenten einen Komplex zu bilden. Der Katalysator K bildet mit dem vergiftenden Stoff G das System  $[K, G]$ . Die Totalvergiftung stellt aber offenbar das Extrem der Beeinflussung eines Katalysators durch einen Fremdstoff dar. Es ist denkbar, daß bei Zusatz geeigneter Stoffe nicht jede Wirksamkeit des Katalysators aufgehoben wird, etwa so, daß von mehreren möglichen Reaktionen nur einige ausfallen. Durch sorgfältige Bemessung der Menge und Art des Zusatzstoffes müßte es zu erreichen sein, daß die Wirksamkeit in weiten Grenzen sich regeln läßt.

Der wesentliche Punkt bei der weiteren Betrachtung dieses Vorganges wird der bleiben, daß man es nach Zusatz einer solchen Verbindung nicht mehr mit dem natürlichen Katalysator — K — zu tun hat, sondern jetzt das System Katalysator  $\times$  Zusatz  $[K \cdot Z]$  als eigentliches katalytisches System zu betrachten ist<sup>2)</sup>.

Der neue Katalysator  $[K \cdot Z]$  kann nun neue von dem ursprünglichen abweichende Eigenschaften entwickeln, was sich dadurch zu

<sup>1)</sup> z. B. Menshutkin, C. r. 105, 1016 [1887]; Ph. Ch. 1, 611 [1887]; 2, 159 [1888]; 6, 41 [1890].

<sup>2)</sup> Es ist auch möglich, daß der Zusatzstoff mit einer der reagierenden Komponenten ein neues Substrat bildet, so daß dieses an Stelle der einfachen Komponente in den Komplex treten muß.

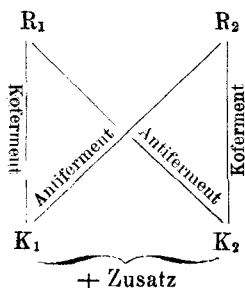
erkennen geben kann, daß die Angriffsrichtung geändert wird, falls Konkurrenz mehrerer Reaktionen vorliegt, oder daß andere mögliche Reaktionen zurückgedrängt werden, zugunsten einer einzigen. Es läßt sich also Auftreten neuer Reaktionen, Unterdrückung von Nebenreaktionen und auch die Kombination beider Möglichkeiten voraussehen. Über die Differenzierung gelangt man so zur spezifischen Wirkung.

Aber nicht nur eine Reaktionsauslese, sondern auch eine Katalysatorauslese kann die Folge der Zusatzwirkung sein. Es wird beispielsweise eine Reaktion durch eine ganze Reihe von Stoffen katalytisch beeinflusst. Nach Zusatz einer geeigneten Komponente kann unter Umständen nur ein einziger Katalysator wirksam bleiben.

Endlich ist der Fall denkbar, daß nicht wirksame oder kaum wirksame Stoffe in Verbindung mit dem Zusatz zum kräftigen Katalysator werden. Dies wird im Lichte der »Komplextheorie« dann eintreten, wenn ein zur Komplexbildung ungeeigneter Stoff durch Kombination mit dem Zusatzkörper zur Komplexbildung befähigt wird. Es erscheint wahrscheinlich, daß auch Fermente nach diesem Prinzip aufgebaut sind. Nochmals sei darauf hingewiesen, daß im »Komplex« in erster Linie die die Reaktion begünstigende Anordnung der in Frage kommenden Energien, erst in zweiter Linie die räumliche Anordnung der Komponenten das wesentliche ist.

Nach dem im Vorausgehenden Gesagten kann ein Zusatzstoff gleichzeitig in verschiedener Richtung und in bezug auf mehrere Katalysatoren in entgegengesetztem Sinne wirken.

Er hemmt einen Vorgang in der einen, begünstigt ihn in der anderen Richtung, er hebt die Wirkung dieses Katalysators und vergiftet jenen, er wirkt gleichzeitig sozusagen als Ko- und Antiferment.



In nebenstehendem Schema haben wir z. B. zwei Reaktionswege  $R_1$  und  $R_2$  und zwei Katalysatoren  $K_1$  und  $K_2$ . Der gleiche Zusatz wirkt auf  $K_1$  in Richtung von  $R_1$  als Koferment, in Richtung auf  $R_2$  als Antiferment, bei  $K_2$  ist der entgegengesetzte Einfluß vorhanden.

Beispiele dieser Art werden in einer späteren Arbeit beschrieben werden.

Fassen wir die in Vorstehendem dargelegten Betrachtungen über Katalyse kurz zusammen, so ergeben sich folgende Punkte:

1. Der Katalysator tritt mit allen an der Reaktion beteiligten Komponenten in Wechselwirkung, wobei eine, hinsichtlich der Energie- und Molekelverteilung charakterisierte Anordnung, der »Komplex« entsteht.

2. Der »Komplex« ist ein labiles, physikalisches oder chemisches Gebilde. Für seinen Zerfall und die dabei entstehenden Produkte ist die vom Katalysator mitbestimmte Anordnung der Kräfte, mit denen die Komplextglieder in Wechselwirkung treten, maßgebend.

Diese beiden Sätze enthalten den Mechanismus der Katalyse in allgemeiner Form, die, soweit übersehen werden kann, weder mit den physikalischen noch mit den chemischen Theorien in Widerspruch steht. Hiernach liegen den katalytischen Erscheinungen je nach den gegebenen Verhältnissen physikalische oder chemische Vorgänge zugrunde. In weiterem Ausbau der obigen Anschauung ergibt sich die Theorie der Katalysator-Beeinflussung wie folgt:

1. Katalysatoren können in ihrer Wirkung durch Zusatzstoffe beeinflusst werden.

2. Die Beeinflussung kann liegen:

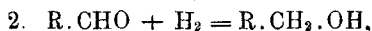
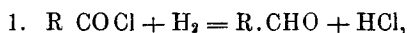
- a) in Richtung einer Stärkung oder Schwächung des Katalysators, wodurch die Möglichkeit einer Katalysatorauslese,
- b) in Richtung der Art der Wirkung, wodurch die Möglichkeit der Reaktionsauslese gegeben ist.

Kombination von a + b führt zur Darstellung spezifischer Katalysatoren

3. Ein an und für sich schwach oder nicht wirkender Stoff kann durch Zusatz anderer geeigneter Stoffe Katalysatoren-Eigenschaft erlangen

## 2. Die katalytische Reduktion von Säurechloriden zu Aldehyden mittels spezifischer Katalysatoren.

Die katalytische Reduktion von Säurechloriden läßt folgenden Reaktionsverlauf voraussehen:



Über die erste Reaktion haben wir vor einiger Zeit bereits berichtet<sup>1)</sup>. Ihre Ausführung geschieht derart, daß man das Säurechlorid in einem Benzol-Kohlenwasserstoff löst, Palladium in fein verteilter Form zugibt und in das erhitze Gemisch Wasserstoff einleitet. Die Ausbeuten an Aldehyd, welche hierbei erreicht wurden, waren so gut, daß das Verfahren als Darstellungsmethode für Aldehyde empfohlen werden konnte. Es sind von uns sowie von anderer Seite<sup>2)</sup> auf diese Weise Aldehyde gewonnen worden, deren Darstellung auf anderem Wege nicht möglich oder sehr umständlich war.

<sup>1)</sup> B 51, 585, 594 [1918].

<sup>2)</sup> Späth, M. 40, 831 [1918], Mauthner, J. pr. 100, 176 [1919,20]; J. pr. 101, 93 [1920/21].

Bereits bei der Veröffentlichung der erwähnten Aldehyd-Synthese war auf die merkwürdige Tatsache hingewiesen worden, daß trotz eines Überschusses von Wasserstoff und längerer Versuchsdauer die Reaktion beim Aldehyd stehen blieb. Zur Erklärung war die von Willstätter beobachtete Tatsache herangezogen worden, daß auch reinstes Benzol, also solches, welches selbst der Hydrierung zugänglich war, den Katalysator schwächt; denn Gegenwart desselben bei einer Versuchsanordnung, deren katalytischer Effekt bekannt war, verlangsamte die Hydrierung merklich. Unter Berücksichtigung dessen war der Reaktionsverlauf dahin erklärt worden, daß das Palladium durch den Benzol-Kohlenwasserstoff soweit vergiftet sei, daß er zwar die Reaktion über die erste Stufe hinwegzubringen vermochte, aber zu schwach war, auf den gebildeten Aldehyd weiter hydrierend zu wirken.

Wie wir jedoch inzwischen feststellten, ist der beschriebene Reaktionsverlauf unter den angegebenen Bedingungen nicht in jedem Falle gewährleistet. Die Aldehydausbeute schwankt und ist zuweilen kaum feststellbar. Nach zahlreichen Versuchen kamen wir zu der Überzeugung, daß in unseren Lösungsmitteln, die wir früher benutzt hatten, doch noch Stoffe vorhanden waren, die den Katalysator in bestimmter Richtung beeinflussen hatten. Es ist lediglich ein Zufall, daß käufliches gereinigtes Benzol, Toluol usw. diese Stoffe in richtiger Menge und Art enthalten. Die Darstellung von Aldehyden wird daher zuweilen glücken, zuweilen aber mißlingen.

Unsere Versuche, diesen Zufall auszuschalten und die Reaktion handhabungssicher zu gestalten, gestatteten gleichzeitig, die Theorie der Partialvergiftung zu prüfen. Mit Hilfe von Versuchsanordnungen, welche jede Änderung der Bedingungen zu kontrollieren gestatten und über den erreichten Effekt genauen Aufschluß geben, haben wir systematisch die Beeinflussung des zur Reduktion benutzten Palladiums durch Fremdstoffe untersucht.

Größtmögliche Aldehydausbeute, also Verwirklichung der Reaktion I., war unser Ziel.

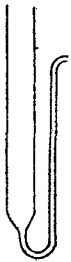
Das Problem der Partialvergiftung von Katalysatoren war ebenso neu wie schwierig. Die einzigen Anhaltspunkte für unsere Versuche bildete die bekannte Tatsache der Totalvergiftung und die Kenntnis einiger weniger Stoffe, welche solche bewirken konnten. Wir waren uns bewußt, daß eine außerordentlich große Zahl von Versuchen notwendig sein würde, um Einblick in die maßgebenden Verhältnisse zu erhalten. Wer jemals katalytisch gearbeitet hat, weiß, daß zahlreiche Faktoren beim Gelingen des Versuchs mitsprechen, und daß genaue Reproduktionen nicht leicht sind. Unsere Versuche mußten aber sehr genau reproduzierbar sein, um ein Entscheiden zu gestatten,

ob geringe Änderung der Aldehydausbeute lediglich auf den Einfluß der zugesetzten Stoffe oder auf andere Faktoren zurückzuführen waren.

Wir führten die Versuche mit völlig gleichem Material, in gleicher Apparatur und unter Bedingungen aus, bei denen jede erdenkliche Vorsicht angewandt wurde, um sie gleich zu halten.

Als Ausgangsmaterial wählten wir Benzoylchlorid, von dem eine größere Menge sorgfältig fraktioniert und sofort in kleinen Mengen in Glasgefäße eingeschmolzen wurde.

Für die Reaktion benutzten wir einen Apparat nebenstehender Zeichnung, der von dem früher beschriebenen insofern abwich, als das Einleitungsrohr nicht von oben in das Reaktionsgefäß eingeführt wurde, sondern am Boden desselben angefügt war. Wir benutzten hierzu ein Bombenrohr von 18 mm lichter Weite, das einseitig zu einer langen, 2 mm weiten Röhre ausgezogen war, die entsprechend umgebogen wurde.



Kork- und Schlauchmaterial war für alle Versuche das gleiche.

Da unsere Versuche in der quantitativen Bestimmung des gebildeten Benzaldehyds gipfelten, so prüften wir die von uns benutzte Methode auf ihre Brauchbarkeit. 2 g frisch destillierter Benzaldehyd wurden in 25 ccm Äther gelöst, mit 10 ccm frisch hergestellter 40-proz. Natriumbisulfit-Lösung geschüttelt und die nach 20 Stdn. abgeschiedene Bisulfitverbindung gewogen.

3 Versuche gaben folgendes Resultat:

1.	3.75 g Bisulfitverbindung entspr.	94.0 %
2.	3.71 »	» 93.7 »
3.	3.6 »	» 90.9 »

im Mittel 92.8 %.

Aus den filtrierten Mutterlaugen ließ sich mittels Phenylhydrazins noch etwas Benzaldehyd abscheiden, dessen Menge im Durchschnitt 3.2 % der angewandten Menge entsprach, so daß 96 % wiedergefunden wurden. Dies genügte unseren Ansprüchen.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß 2 g Benzoylchlorid in 10 ccm des Lösungsmittels gelöst und nach Zugabe von 0.7 g des Katalysators, entspr. 14 mg Pd, und des zu prüfenden Fremdstoffes mit Wasserstoff behandelt wurden. Hierbei wurde das Reaktionsgefäß im Ölbad so weit erhitzt, daß das Lösungsmittel in deutliches Sieden geriet.

Die mit den reinen »Ursubstanzen« angestellten Versuche lieferten kaum wägbare Mengen Benzaldehyd, gleichgültig, ob die Reaktion bei Temperatur des siedenden Benzols, Toluols



oder Cumols ausgeführt wurde. Ein Einfluß der Katalysatormenge, der Steigerung oder Verringerung des Partialdrucks des Wasserstoffs sowie der Geschwindigkeit des Gasstroms auf die Aldehydbildung war nicht erkennbar.

Nachdem so festgestellt war, daß mit reinen Lösungsmitteln und Substanzen kein Aldehyd gebildet wurde, verwendeten wir Lösungsmittel geringeren Reinheitsgrades und konnten hierbei zwar schwankende aber z. T. erhebliche Aldehydbildung beobachten. Der Beweis, daß Fremdstoffe an dem Vorgange beteiligt waren, war damit erbracht.

Es wurde nun eine große Anzahl von Stoffen hinsichtlich der Beeinflussung des Katalysators in Richtung der Reaktion untersucht. Nach manchem negativen Ergebnis gelang es schließlich, Stoffe zu finden, die, in richtiger Menge zugesetzt, 20, 30, 35 % Aldehyd geben. Dann war das richtige Prinzip erkannt und schnell wurden die Ausbeuten verbessert.

Die Tabelle auf S. 434 gibt einige unserer Versuche wieder.

Der Verlauf der katalytischen Reduktion der Säurechloride, der sich durch Bestimmung der in der Zeiteinheit entwickelten Salzsäure leicht verfolgen läßt, ist ein sehr regelmäßiger. Die Geschwindigkeit der Salzsäure-Abspaltung ist im allgemeinen während der ersten  $\frac{3}{4}$  des Umsatzes unverändert. Zum Schluß wird sie wohl infolge der geringer werdenden Konzentration des Chlorids schwächer.

Als spezielles Ergebnis unserer Versuche haben wir den Befund, daß die katalytische Reduktion von Säurechloriden, die unter normalen Verhältnissen über den Aldehyd zum Alkohol, von diesem zum Kohlenwasserstoff verläuft, beim Aldehyd festgehalten werden kann, mit Hilfe der eingangs erwähnten Prinzipien.

Es ist somit gelungen, einen spezifischen Katalysator künstlich zu erzeugen durch Beifügung eines chemisch wohl definierten Körpers.

Die Spezifität des genannten Katalysators, welche ihm gestattet, unter mehreren Vorgängen einen einzigen auszuwählen, geht aber noch weiter, als das eingangs erwähnte Reduktionsschema der Säurechloride zeigt. Unterwirft man beispielsweise *o*-Chlor-benzoylchlorid der Reduktion, so kann als weiterer Vorgang der Ersatz des Kernhalogens durch Wasserstoff, der nach unseren früheren Beobachtungen<sup>1)</sup> unschwer gelingt, erwartet werden. Diese Reaktion bleibt jedoch aus, so daß lediglich *o*-Chlor-benzaldehyd entsteht. Noch weiter: Bekanntlich sind Nitro-benzaldehyde sehr empfindlich gegen Reduktionsmittel. Was geschieht, wenn man Nitro-benzoyl-

<sup>1)</sup> B. 51, 578 [1918].

chlorid auf die beschriebene Weise behandelt? Reines Palladium liefert undefinierte, gefärbte Produkte, die z. T. in Salzsäure löslich sind und wohl Aminogruppen enthalten. Der spezifische Katalysator gibt hingegen über 90% Nitro-benzaldehyd.

2 g Benzoylchlorid, 10 cem Xylol, 0.7 g Katalysator, Ölbad 150/5°.

1	Thiophenbromid	1 mg 11.9 % 4 Stdn.	10 mg 26.5 % 4 1/2 Stdn.	200 mg 61.3 % 3 1/4 Stdn.	400 mg 48 % 3 1/2 Stdn.
2	Chinolin, destilliert	0.1 mg 0 % 5 Stdn.	1 mg 15.6 % 3 Stdn.		
3	Chinolin, roh	2.5 mg 38.5 % 4 Stdn.	5 mg 23 % 5 Stdn.		
4	Chinolin, geschwefelt	0.1 mg 23 % 3 Stdn.	1 mg 74 % 3 1/2 Stdn.	10 mg 80 % 4 Stdn.	50 mg 78 % 3 1/4 Stdn.
5	Chinolin, geschwefelt; Katalysator bereits gebraucht	5 mg 88 % 5 1/4 Stdn.	50 mg 80 % 5 1/4 Stdn.		
6	Thiochinanthren	1 mg 78 % 3 3/4 Stdn.	10 mg 66 % 6 Stdn.		
7	Chinia	1 mg 47 % 3 Stdn.	25 mg 49 % 4 Stdn.	3 mg 50 % 4 Stdn.	
8	Hydrojodchinin	2 mg 33 % 3 Stdn.	5 mg 24 % 6 1/4 Stdn.	10 mg 3 % 3 1/4 Stdn.	
9	Dimethylanilin	10 mg 45 % 3 Stdn.	20 mg 70 % 3 1/2 Stdn.		
10	Penthiazin	10 mg 61 % 3 Stdn.			
11	Phenylsenföl	1 mg 60 % 3 1/2 Stdn.	10 mg 74 % 4 1/4 Stdn.		
12	Diphenylsulfid	10 mg 26 % 3 Stdn.			
13	Nebenprodukte der Diphenylsulfid-Darstellung	10 mg 63 % 3 Stdn.	30 mg 73 % 3 1/4 Stdn.		

In der ersten Spalte ist die Art der zugesetzten Substanz enthalten, in der folgenden jeweils die angewandte Menge, Ausbeute an Aldehyd und die Dauer des Versuchs. Die Angabe der letzteren macht keinen Anspruch auf Genauigkeit, da zuweilen ein Versuch ständig Salzsäuredämpfe abgab, auch wenn die Umsetzung beendet war. In diesem Falle hatten sich wohl im Kühler

geringe Wassermengen kondensiert, die den Chlorwasserstoff absorbierten und langsam verdunsteten.

Aus der Tabelle ist weiter der Einfluß der Giftmenge auf die Aldehydbildung ersichtlich. Bei den meisten Versuchen ist ein deutliches Optimum zu erkennen. Große Giftmengen drücken die Aldehydausbeute.

Besonders klar ergeben dies die Versuche der Spalte 8 mit Hydrojodchinin, wo die Ausbeuten mit steigender Giftmenge stark sinken.

Bei der Schwefelung von Chibolin entsteht als Hauptprodukt das Thiochinanthren. Dieses ist jedoch in gereinigtem Zustande weniger wirksam als das Reaktionsgemisch selbst, so daß man in diesem noch besser wirkende Stoffe annehmen muß. Daß verunreinigte Stoffe besser wirken als die reinen, wurde des öfteren beobachtet. Siehe auch Versuch 12 und 13 der Tabelle.

Mit Hilfe des Prinzips der Partialvergiftung von Katalysatoren werden allgemein Katalysatoren in Richtung der Art ihrer Wirkung und Stärke ihrer Wirkung beeinflusst werden können. Weitere Gebiete chemischer Prozesse sind damit der Katalyse erschlossen.

Auf die Theorie dieser Erscheinung ist bereits eingegangen worden, erwähnt sei noch folgendes:

Von manchen Seiten, welche die physikalische Auffassung der Katalyse vertreten, wird betont, daß bei Hydrierungen die Erscheinung der Okklusion von Wasserstoff eine maßgebende Rolle spielt, und die Anhänger der Theorie der Zwischenreaktionen haben die intermediäre Bildung von Metallwasserstoff, hier von Palladiumwasserstoff angenommen.

Es wäre also, wenn man den Katalysator in die Reaktion einbezieht, in den eingangs erwähnten Formeln an Stelle von Wasserstoff jedesmal  $\text{PdH}_2$  zu setzen und der Reaktionsverlauf etwa zu formulieren:



Das mitgebildete Pd verbindet sich wieder mit Wasserstoff und tritt aufs neue in die Reaktion ein.

Diese Vorstellungen führen aber zu Schwierigkeiten, wenn man sie auf das partiell vergiftete System anwenden will, denn sie lassen unerklärt, warum der Palladiumwasserstoff nur das Chlorid, nicht aber den Aldehyd reduziert, wenn ein Zusatzstoff (Thiochinanthren) zugegen ist.

Eine Erklärung ist dagegen leicht mit Hilfe der oben entwickelten Anschauung, so daß der Versuch eine wichtige Stütze der Komplextheorie bildet.

In Versuch 6 der Tabelle tritt das katalytische System Palladium-Thiochinanthren an Stelle des Palladium-Katalysators.

Gleich diesem ist es imstande, Wasserstoff wie Säurechlorid in den Bereich seiner Wirkungssphäre zu ziehen und einen labilen Komplex von einer solchen inneren Konstruktion zu bilden, daß beim Zerfall Aldehyd, Salzsäure und der Katalysator entstehen.

Dagegen ist das System Palladium-Thiochinanthren außerstande, Ähnliches mit dem Aldehyd zu tun. Dieser bleibt daher unverändert und bleibt als Endprodukt der Reaktion zurück.

### Versuche.

#### 1. Darstellung einer den Katalysator regulierenden Substanz.

Wirksamer als reine Stoffe haben sich gewöhnlich solche erwiesen, die durch Beimengungen von der Herstellung aus verunreinigt waren. Diese nicht krystallisierbaren Nebenprodukte wirken wahrscheinlich infolge ihres ungesättigten Charakters besonders komplexbildend. Ein für die meisten Versuche ausreichender Zusatzstoff entsteht, wenn man 6 Tle. Chinolin mit 1 Tl. Schwefel 5—7 Stdn. am Rückflußkühler kocht. Die schwarzbraune Flüssigkeit wird entsprechend mit Xylol verdünnt, so daß durch einfaches Abmessen die Menge des Zusatzes dosiert werden kann.

#### 2. *o*-Chlor-benzaldehyd.

3 g *o*-Chlor-benzoylchlorid, 20 ccm Toluol, 0.01 g geschwefeltes Chinolin und 0.5 g 2 proz. Palladiumkieselgur wurden in dem beschriebenen Apparat unter Durchleiten von Wasserstoff im Ölbad erwärmt. Bei 25° war bereits eine Chlorwasserstoff-Entwicklung zu beobachten, die mit dem Ansteigen der Temperatur lebhafter wurde.

Um den Verlauf der Reaktion verfolgen zu können, wurde der entweichende Gasstrom durch einen Absorptionsapparat mit 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge, die durch Methylorange gefärbt war, geleitet. Sobald die Kalilauge neutralisiert war, wurden abermals 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge vorgelegt und nach deren Verbrauch jeweils 10 ccm.

1. 50 ccm = 100 Min.	
2. 50 » = 100 »	
3. 10 » = 18 »	} 50 ccm = 99 Min.
4. 10 » = 21 »	
5. 10 » = 22 »	
6. 10 » = 19 »	
7. 10 » = 19 »	

Die Schwankungen in der Zeit bei den Versuchen 3—7 beruhen auf der Inkonstanz der Ölbad-Temperatur und wechselnder Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes.

Die Gesamtzeit, die für die Neutralisation der letzten 50 ccm verbraucht wurden, ist mit 99 Min. fast gleich den ersten beiden.

Dann nahm die Reaktionsgeschwindigkeit langsam ab. Der Versuch wurde nach Verbrauch von 162 ccm, ber. 171.5, abgebrochen, um ihn nicht zu lange gehen zu lassen.

Nach dem Filtrieren wurde die Lösung mit 15 ccm Äther verdünnt und mit 10 ccm 40-proz. Bisulfidlauge geschüttelt. Die Ausbeute an Aldehyd betrug über 70% der Theorie. Er wurde durch Darstellung des Oxims identifiziert.

Aus der Äther-Toluol-Lösung konnte noch etwas Säurechlorid und eine geringe Menge eines Öles isoliert werden, auf dessen Untersuchung wir zunächst verzichteten.

Über die Nebenprodukte der Reaktion sowie über eine Ablenkung der Säurechlorid-Reduktion in anderer Richtung wird an anderer Stelle berichtet werden.

### 3. *p*-Nitro-benzaldehyd.

3 g *p*-Nitro-benzoylchlorid, 16 ccm Xylol, 0.01 g geschwefeltes Chinolin, 0.5 g Kieselgur-Palladiumkatalysator. Ölbad-Temperatur 150°. Dauer 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. Nach Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung wurde der Apparat im Wasserstoffstrom abgekühlt, die Lösung filtriert und 20 Stdn. stehen gelassen. Von einem geringen gelben Bodensatz wird abgossen und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand erstarrte zu einer ziemlich festen Krystallmasse, die, auf Ton gestrichen, 2.2 g Rohprodukt (91%) vom Schmp. 103° gab. Nach dem Krystallisieren schmolz der Aldehyd bei 106°, sein Phenylhydrazon bei 156°.

Dieser Versuch bestätigt die spezifische Wirkung des Palladium-Thiochinanthren-Katalysators auf das deutlichste.

### 4. Phenyl-acetaldehyd.

2.3 g Phenyl-acetylchlorid, 8 ccm Toluol, 2 g Palladium-Bariumsulfat, 0.01 g Thiochinanthren. Badtemperatur 125°, Dauer 4 Stdn.

Ausbeute an Aldehyd 80% der Theorie.

Der gewöhnlich durch Säure leicht verharzende Phenyl-acetaldehyd wird unter den Versuchsbedingungen durch die entwickelte Salzsäure nicht verändert.

Der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (Leo-Gans-Stiftung), welche diese Untersuchungen durch Zuwendungen unterstützt hat, sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank.

Auch Hrn. cand. chem. Kittler, der eine große Anzahl der Versuche ausgeführt hat, danke ich an dieser Stelle ganz besonders.