

Ueber die Einwirkung des vom Palladium absorbirten Wasserstoffes auf einige organische Verbindungen;

von

Dr. Michael Saytzeff.

Im Jahre 1866 beobachtete Graham die merkwürdige Eigenschaft des Palladiums, grosse Quantitäten Wasserstoff zu absorbiren. Durch Untersuchung der Eigenschaften und zwar vorzüglich der Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität und des magnetischen Verhaltens des mit Wasserstoff gesättigten Palladiums gelangte Graham zu dem Resultate, dass das Wasserstoffgas sich den metallischen Elementen anreihet und dass die metallische Natur ganz besonders scharf bei diesem verdichteten Wasserstoff hervortrete. Diesen von Palladium condensirten Wasserstoff nannte Graham zum Unterschiede von dem gewöhnlichen Wasserstoffgas Hydrogenium. Dem Scharfblicke Graham's ist aber auch die grössere chemische Leistungsfähigkeit des vom Palladium absorbirten Wasserstoffes, gegenüber dem freien, nicht entgangen. Es sei mir erlaubt, mich hier seiner eigenen Worte zu bedienen: „Der in Palladium-Schwamm oder Palladium-Folie condensirte Wasserstoff zeigt sich mit gesteigerten chemischen Verwandtschaften begabt. Als solches Palladium in verdünnten Lösungen der folgenden Substanzen 24 Stunden lang im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur sich befand, war die Wirkung des eingeschlossenen Wasserstoffes zu beobachten. Eisenoxydsalze wurden zu Eisenoxydulsalzen, Ferridecyanalium zu Ferrocyanalium, in Wasser absorbirtes Chlor zu Chlorwasserstoff, in Wasser gelöstes Jod zu Jodwasserstoff.“¹⁾

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 57.

Nach Graham hat auch Böttcher die Umwandlung des rothen Blutlaugensalzes in gelbes durch Palladiumwasserstoff beobachtet.¹⁾

Später hat sich meines Wissens kein Chemiker weiter mit der Erforschung der chemischen Wirkungen des Palladiumwasserstoffs beschäftigt, woran vielleicht der hohe Preis und die Seltenheit jenes Metalles die Hauptschuld trägt. Durch die Güte meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Kolbe, erhielt ich einige Gramme metallischen Palladiums zu freier Disposition und beschloss auf seine Anregung, eine Anzahl organischer Verbindungen auf ihr Verhalten gegen Palladiumwasserstoff zu studiren.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche wurden mannigfach variirt. So habe ich bald die mit Palladiummohr innig vermengten trocknen Substanzen im Strome von Wasserstoff erwärmt, bald die Dämpfe der flüchtigen Substanzen über mit Wasserstoff gesättigten Palladiummohr geleitet, bald habe ich in wässerige oder alkoholische Lösungen der Substanzen Palladiumplatten eingesenkt, welche zuvor mit Wasserstoff beladen waren in der Art, dass sie als negative Elektroden in einer galvanischen Kette dienten. Von den so behandelten Verbindungen nenne ich zunächst Essigsäure, Benzoësäure, Diglycolsäure, Milchsäure, Oxalsäureaether, Phenol und Trinitrophenol. — Die beiden erst genannten Säuren hoffte ich in die zugehörigen Aldehyde oder gar Alkohole umwandeln zu können, die Diglycolsäure in Essigsäure, die Milchsäure zu Propionsäure, die Oxalsäure zu Glycolsäure oder Essigsäure, das Phenol zu Benzol zu reduciren.

Alle diese und andere Versuche haben nicht zu dem gewünschten Resultate geführt. Ich bemerke, dass ich bei der Behandlung von Oxalsäure mit Palladiumwasserstoff ein wenig Ameisensäure erhielt; da dieselbe aber durch das blosses Erwärmen aus Oxalsäure entstanden sein kann, so bleibt es unerörtert, ob sie sich durch Zersetzung oder

¹⁾ Ber. Berl. Chem. Ges. 1871, S. 809.
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 6.

130 Saytzeff: Ueber die Einwirkung des vom Palladium

Reduction gebildet hat. Ebenso bemerkte ich am Trinitrophenol bei ähnlicher Behandlung eine Veränderung; die Producte dieser Reaction waren indess schmierige Massen, welche zu reinigen und deren chemische Natur zu bestimmen mir nicht gelang. Bessere Erfolge hatten meine Versuche mit Chlorbenzoyl, Nitrobenzol, Nitrophenol und Nitrocarbol, die ich nachstehend beschreiben werde.

1. Einwirkung des vom Palladium absorbirten Wasserstoffes auf Benzoylchlorid.

Das Benzoylchlorid wurde durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Benzoësäure bereitet und zum Versuche der bei 199° übergehende Theil benutzt. Der Versuch wurde folgendermassen angestellt:

Eine kleine Retorte wurde mit einer in beistehender



Form gebogenen, engen Verbrennungsröhre verbunden; das nach unten gebogene Ende der Röhre wurde an einen kleinen Liebig'schen Kühler gesetzt, dessen unteres Ende in eine tubulirte Vorlage mündete, aus deren Tubulus zur Ableitung der gebildeten Chlorwasserstoffsäure und des überflüssigen Wasserstoffs eine Röhre in einen Dampfzug führte. In den Tubulus der Retorte war ein zweimal durchbohrter Kork eingesetzt, in dessen eine Oeffnung ein Trichterrohr mit Heber eingefügt war, während durch die andere eine Röhre fast bis zum Boden der Retorte ging. Letztere Röhre diente dazu, um Wasserstoffgas aus einem Kipp'schen Kugelapparat, über Schwefelsäure getrocknet, durchzuleiten. In die mit der Retorte verbundene, gebogene Röhre wurde Palladiummohr gelegt, während die Röhre selbst, so lange die Operation dauerte, in einem Metallbade erhitzt wurde. (Zu diesem Bade benutzte ich eine leicht schmelzbare Legirung von Zinn und Blei.)

Nachdem auf diese Weise der Apparat zusammen gestellt war, liess ich einen Wasserstoffstrom so lange über den Palladiumrohr streichen, bis alles Wasser, welches sich auf Kosten des vom Palladiumrohr beim Liegen an der Luft absorbirten Sauerstoffs gebildet hatte, aus der Röhre vollständig vertrieben war. Darauf wurde die Röhre mit Palladiumrohr bis 220—230° erhitzt und nun erst liess ich durch das Trichterrohr Benzoylchlorid in die Retorte hineinfließen, worauf auch die Retorte allmählich erwärmt wurde. Der Wasserstoffstrom nahm das Benzoylchlorid mit sich fort und führte es in die mit Palladium gefüllte Röhre. Hier wurde es zersetzt, was man daran bemerkte, dass aus der in die Vorlage eingefügten Ableitungsröhre ausser dem unabsorbirten Wasserstoffgas sich Ströme von Salzsäuregas entwickelten, während sich gleichzeitig in der Vorlage flüssige Producte ansammelten.

Nach Beendigung der Operation wurde die in der Vorlage aufgefangene Flüssigkeit wiederholt mit einer verdünnten Lösung von kaustischem Natron geschüttelt, um das unzersetzt gebliebene Benzoylchlorid zu zerstören, das abgeschiedene Oel aber mit Wasser destillirt. Aus dem Destillat wurde das Oel vom Wasser getrennt und mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron durchschüttelt. Es löste sich vollständig darin auf und das Ganze erstarrte alsbald zu einem Krystallbrei. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, zwischen Fliesspapier abgepresst, und nach Zersetzung mit einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Natron der Destillation unterworfen. Im Destillat wurde ein Oel erhalten, welches den Geruch von Bittermandelöl besass. Es wurde vom Wasser getrennt und noch einmal destillirt.

Der Geruch und die Fähigkeit, sich mit saurem schwefligsaurem Natron zu verbinden, liess keinen Zweifel, dass das gebildete Oel Benzoësäure-Aldehyd war. Die Analyse bestätigte das:

132 Saytzeff: Ueber die Einwirkung des vom Palladium

0,2595 Gr. der Substanz gaben 0,749 Gr. CO₂ und 0,1460 Gr. Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
C ₇ =	84 - 79,24	78,72
H ₆ =	6 - 5,65	6,2
O =	16 - 15,11	
	<hr/> 106 100,00	

Der Gehalt an Kohlenstoff ist etwas zu gering gefunden, der an Wasserstoff etwas höher. Die Ursache davon liegt darin, dass die Substanz nicht vollkommen trocken war: die äusserst geringe Quantität derselben, welche mir zu Gebote stand, gestattete nicht, dieselbe über Chlorcalcium zu trocknen.

Da das Platin bekanntlich gleichfalls die Fähigkeit besitzt Wasserstoff zu absorbiren, obgleich nicht in dem hohen Grade, wie Palladium, so lag der Gedanke nahe, zu versuchen, ob nicht auch mit Hülfe von Platin Benzoylchlorid sich in Benzoësäure verwandeln lasse. Indess ergab der Versuch, welcher in gleicher Weise wie mit Palladium angestellt wurde, ein absolut negatives Resultat.

2. Einwirkung des mit Wasserstoff beladenen Palladiums auf Nitrobenzol.

Das zur Reaction benutzte Nitrobenzol wurde zunächst mit verdünnter Salzsäure gewaschen¹⁾ und dann durch fractionirte Destillation weiter gereinigt. Ich nahm den zwischen 204—206° übergehenden Theil in Arbeit, und bediente mich desselben Apparates, den ich zur Reduction von Benzoylchlorid gebrauchte, nur mit dem Unterschiede, dass die Röhre mit Palladium in einem Paraffinbade und nicht höher als auf 150° erhitzt wurde.

Das in der Vorlage aufgefangene Product wurde mit concentrirter Salzsäure geschüttelt und behufs Trennung von unzersetztem Nitrobenzol durch ein nasses Filter filtrirt. Das Filtrat wurde zur Entfernung von überschüssiger Säure abgedampft, und darauf mit einer Lösung von

*) Die Behandlung mit Salzsäure diente zur Entfernung des möglicherweise beigemischten Anilins.

kaustischem Natron destillirt. Das übergegangene Oel war allen seinen Eigenschaften nach Anilin, so gab es mit einem Gemenge von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine tief blaue Färbung, mit Bleichkalk eine purpurrothe, ferner in Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid einen Niederschlag von glänzenden gelben Nadeln des Doppelsalzes. Von diesem Doppelsalz wurde die Platinbestimmung ausgeführt.

Gewicht des Doppelsalzes = 0,1425, des Platins = 0,0459 Gr.,
 berechnet für die Formel: $2(C_6H_5H_2N.HCl)PtCl_4$, Pt = 32,9%,
 gefunden Pt = 32,21%.

3. Einwirkung des Palladiumwasserstoffes auf Nitrophenol.

Zur Reaction nahm ich die mit Wasserdämpfen flüchtige Modification des Nitrophenols.

In einen Kolben, der einerseits mit einem Kühler andererseits mit einem Wasserstoffapparat verbunden war, und in welchem sich Palladiummohr befand, wurde durch ein Trichterrohr eine alkoholische Lösung von Nitrophenol eingegossen, und darauf unter beständigem Durchleiten von Wasserstoffgas der ganze Alkohol abdestillirt. Das Nitrophenol gerieth bei der Abscheidung aus der Lösung in innige Berührung mit dem durch Wasserstoff gesättigten Palladium und liess dadurch besser auf sich einwirken. Das Wasserstoffgas wurde nach Abdestilliren des Alkohols noch mehrere Stunden lang durch den Apparat geleitet und der Kolben während der ganzen Zeit im Wasserbade erwärmt. Darauf wurde wieder Alkohol in den Kolben gegossen, um die gebildeten Producte zu lösen, und vom Palladium abfiltrirt. Nach Abdampfen des Filtrats blieb eine stark dunkelbraun gefärbte Masse zurück. Um dieselbe zu reinigen, liess ich sie in kleinen Portionen zwischen Uhrgläsern sublimiren.

Auf diese Weise erhielt ich dünne, rhombenförmige, perlmutterartig glänzende Schuppen. Gleichzeitig mit der

134 Saytzeff: Ueber die Einwirkung des vom Palladium

Krystallen sublimirte eine schwarze harzige Masse. Die Krystalle lösten sich leicht in Salzsäure und beim Abdampfen der Lösung blieben Nadeln zurück. Wenn zur salzsauren Lösung kohlen-saures Natron gegossen wurde, schieden sich dünne, glänzende Blättchen aus, die sich beim Stehen zersetzten und braun wurden. Alle diese Eigenschaften charakterisiren das Amidophenol. Um aber vollständig sicher zu sein, machte ich einen Gegenversuch, indem ich Amidophenol aus Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure bereitete und das erhaltene Product mit dem früher bekommenen verglich. Es stellte sich heraus, dass dieses Amidophenol vollständig dieselben Eigenschaften besass, wie das Product aus Nitrophenol und Palladiumwasserstoff.

Da es mir nicht gelang, das Amidophenol in vollkommen reinem Zustande darzustellen, so musste auch die Analyse unterbleiben.

4. Einwirkung des vom Palladium absorbirten Wasserstoffes auf Nitrocarbol.

Das Nitrocarbol (oder Nitromethan) CH_3NO_2 , wurde nach Professor Kolbe's Methode durch Destillation eines Gemenges einer concentrirten Lösung von monochlor-essigsäurem Kali mit salpetrigsaurem Kali dargestellt. Zum Versuch wurde der zwischen $99 - 101^\circ$ übergehende Theil genommen.

Der Palladiummohr wurde in einen Kolben gebracht, der einerseits mit einem kleinen Rückflusskühler, anderseits mit einem Wasserstoffapparat verbunden war. Das obere, nach unten umgebogene Ende des Kühlers war in ein kleines Kölbchen mit Salzsäure eingesenkt. Vor dem Eingiessen des Nitrocarbols leitete ich so lange einen Wasserstoffstrom durch den Apparat bei gleichzeitiger Erwärmung des Kolbens im Wasserbade, bis alles Wasser, welches sich durch den vom Palladium absorbirten Sauerstoff gebildet hatte, vertrieben war. Nachdem der Kolben mit

dem Palladium ganz mit Wasserstoff gefüllt und auf 60 bis 70° erhitzt war, wurde das Nitrocarbol durch ein Trichterrohr nach und nach eingegossen. Sofort entwickelte sich Gas mit ammoniakalischem Geruch, welches rothes Lackmuspapier bläute. Dieses Gas wurde durch die Salzsäure vollständig aufgenommen.

Nach Beandigung der Operation wurde die salzsaure Lösung zur Trockne abgedampft und die zurückgebliebene, schwach gelblich gefärbte krystallinische Masse in heissem, absolutem Alkohol aufgelöst. Nach dem Erkalten schieden sich aus der alkoholischen Lösung grosse, tafelförmige Krystalle aus. Diese wurden gesammelt, noch einmal in Alkohol gelöst und zur Lösung Platinchlorid zugefügt. Es bildete sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag, in dem das Platin bestimmt wurde.

Gewicht des Doppelsalzes: 1,4342. Gewicht des Platins: 0,5922.
Berechnet für die Formel $2(\text{CH}_3, \text{H}_2\text{N.HCl}) \text{PtCl}_4$ für Pt 41,6%;
gefunden 41,29%.

Die Fähigkeit, sich mit Säuren zu vereinigen, die Form des salzsauren Salzes, die Eigenschaft mit Platinchlorid ein Doppelsalz zu bilden und endlich die Platinbestimmung charakterisiren das aus Nitrocarbol durch Palladiumwasserstoff gewonnene Product als Methylamin.

Es bilden sich bei dieser Reaction keine weiteren Nebenproducte, die Einwirkung verläuft vollständig glatt.

Schliesslich sei es mir gestattet, bei dieser Gelegenheit Herrn Prof. Kolbe meinen wärmsten Dank öffentlich auszusprechen für die freundliche Unterstützung durch Rath und That, deren ich mich während meiner zweijährigen Beschäftigung in seinem Laboratorium zu erfreuen hatte.
