

0.1451 g Subst.: 0.3883 g CO₂, 0.0706 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₄ (294.11). Ber. C 73.44, H 4.79.

Gef. » 72.99, » 5.45.

0.1141 g Substanz brauchten 7.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, statt berechnet 7.76 ccm.

Zur sicheren Feststellung der Konstitution wurde die Säure oxydiert und zwar in Natriumcarbonat gelöst und mit soviel 1-prozent. Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die rote Farbe längere Zeit bestehen blieb. Der Braunstein wurde mit schwefliger Säure zur Lösung gebracht und die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert. Der Äther hinterließ eine feste Säure, die mit Essigsäureanhydrid in das bei 217° schmelzende Anhydrid verwandelt wurde. Das Anhydrid ließ sich wieder mit Alkali zu einer bei 228—229° schmelzenden Säure verseifen. Beide Schmelzpunkte stimmen genau auf Diphensäure bzw. deren Anhydrid.

Versuche, aus der Diphenyl-diacrylsäure mittels Destillation bei gewöhnlichem oder unter vermindertem Druck, in Form der Säure oder des Calciumsalzes, ferner unter Zusatz von Kalk oder Bleioxyd oder gar mit Zinkstaub Pyren zu erhalten, sind resultatlos verlaufen. Es wurde gewöhnlich eine ölige Substanz erhalten, die in äußerst geringer Menge eine krystallinische Ausscheidung fallen ließ, welche mit Pikrinsäure ein bei etwa 140° schmelzendes Pikrat lieferte. Bei den geringen Mengen mußte eine weitere Untersuchung dieses Körpers unterbleiben.

295. N. Zelinsky und N. Glinka:

Über gleichzeitige Reduktions- und Oxydationskatalyse.

[Aus dem Laboratorium für organische und analytische Chemie an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

Den seltenen Fall einer gleichzeitig verlaufenden Reduktions- und Oxydationskatalyse beobachteten wir bei der Einwirkung von Palladiumschwarz und Wasserstoff auf den Tetrahydro-terephthalsäureester.

Der eigentliche Zweck unserer Arbeit war, einen neuen Modus zur Darstellung bedeutender Mengen der *cis*-Hexahydro-terephthalsäure zu finden, welche uns als Ausgangsmaterial für weitere Forschungen dienen sollte¹⁾. Die bekannte Methode Baeyers²⁾ zur Dar-

¹⁾ B. 34, 3801 [1901].

²⁾ A. 245, 168, 172 [1888].

stellung dieser Säure ist sehr umständlich, besonders aber gibt sie geringe Ausbeuten wegen des leichten Überganges der labilen *cis*- in die *trans*-Form. In Anbetracht dessen gingen wir an den Versuch, den Tetrahydro-terephthalsäureester in Anwesenheit von Palladiumschwarz als Katalysator zu reduzieren. Schon längst ist von dem einen¹⁾ von uns auf den glatten Verlauf von Reduktionsreaktionen in Anwesenheit von Palladiumschwarz als Wasserstoffüberträger hingewiesen worden. Die Umwandlung von Acetylen und Äthylen in Äthan unter der Einwirkung von Platinschwarz und Wasserstoff hat als erster Wilde²⁾ beobachtet. In den letzten Jahren bedienten sich Fokin³⁾ und Willstätter⁴⁾ des Platinschwarz und Wasserstoffes zur Reduktion ungesättigter Verbindungen, während Paal⁵⁾ und seine Mitarbeiter zu gleichem Zwecke mit Erfolg kolloidales Palladium verwendeten.

Gleich die ersten Versuche der katalytischen Reduktion des Tetrahydro-terephthalsäureesters ergaben ein positives Resultat, allein es komplizierte sich durch eine parallel verlaufende Nebenreaktion, und zwar eine Oxydationsreaktion. So erhielten wir denn schließlich zwei ganz bestimmte Verbindungen: den Hexahydro-terephthalsäureester als das erwartete Reduktionsprodukt und den Terephthalsäureester als Oxydationsprodukt, welcher sich unerwarteter Weise unter Umständen gebildet hatte, die doch eine Reduktionskatalyse besonders begünstigen sollten.

Bezüglich der Ausbeuten an beiden, bei der Katalyse entstehenden Verbindungen muß bemerkt werden, daß sie nicht gleich sind. Die Ausbeute an Terephthalsäureester ist etwa 2—3 Mal geringer als die an Hexahydroester. Wie sollte nun der Mechanismus der Oxydationsreaktion in unserem Falle zu erklären sein? Diese Frage schien in theoretischer Hinsicht besonders interessant.

1. In erster Linie schien die Vermutung nicht ausgeschlossen, daß die Oxydation auf Kosten des Sauerstoffes der niederen Oxydationsstufen des Palladiums stattfinden konnte. Mond⁶⁾, Ramsay und Shields haben den Sauerstoffgehalt des bei 100° getrockneten Palladiumschwarz zu 1.65 % gefunden. Diese Sauerstoffmenge wäre im Falle unserer Reaktion zureichend zur Bildung nachweisbarer Mengen Terephthalsäureesters, falls die Oxydationsreaktion selbständig und unabhängig von dem Reduktionsprozeß verlaufen würde. - Jedoch lehrte ein Versuch, daß unter der Einwirkung des Palladiumschwarz

¹⁾ B. 31, 3203 [1898].

²⁾ B. 7, 354 [1874].

³⁾ *J.* 38, 416 [1906]; 39, 608 [1907].

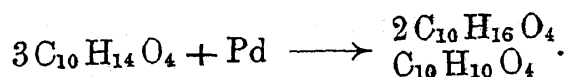
⁴⁾ B. 41, 1475, 2199 [1908].

⁵⁾ B. 38, 1406 [1905]; 40, 2209 [1907]; 41, 2273 [1908]; 42, 1541, 2239, 3930 [1909].

⁶⁾ Z. a. Ch. 16, 325 [1898].

bei Abwesenheit von Wasserstoff eine Oxydationsreaktion nicht stattfindet. Wir behandelten im Schüttelapparat 3 g Tetrahydro-terephthalsäure-methylester in konzentrierter ätherischer Lösung mit 2 g eines sehr aktiven Palladiumschwarz-Präparates im Laufe von 5 Stunden, konnten aber die Bildung von Terephthalsäureester nicht nachweisen. Der Oxydationsreaktion, welche zur Bildung des Terephthalsäureesters führt, wäre somit keine selbständige Bedeutung zuzuschreiben, und scheinbar ist sie unabhängig von dem Sauerstoffgehalt des Katalysators, zumal da letzterer unter den Versuchsbedingungen, wie weiter unten beschrieben werden wird, der beständigen Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt ist und sauerstofffrei sein dürfte. Die Oxydationsreaktion verläuft folglich gleichzeitig mit der Reduktion und wird durch sie beeinflusst.

2. Die Umwandlung des Tetrahydro-terephthalsäureesters in den Ester der Terephthalsäure kann man sich einerseits als Dehydrogenisationsprozeß unter der Einwirkung des Palladiums vorstellen. Den Beginn der Reaktion leitet der Palladiumwasserstoff ein, welcher den Tetrahydro- zum Hexahydroester reduziert; den verlorenen Wasserstoff ersetzt er aber nicht auf Kosten des ununterbrochen dem Reaktionsgemisch zugeführten Wasserstoffes, sondern auf Kosten des chemisch gebundenen, gespannten Wasserstoffes des Tetrahydroesters. Ein solches Verhalten des Katalysators erinnert an die anaeroben Fermente, welche zu ihrer Lebenstätigkeit den chemisch gebundenen Sauerstoff dem freien Luftsauerstoff vorziehen. Der Palladiumwasserstoff gibt also nur den Anstoß zur Reaktion, während des weiteren die Rolle des Palladiums als Katalysator in der Umgruppierung der Wasserstoffatome dreier Moleküle des Tetrahydro-terephthalsäureesters besteht. Letzterer verschwindet als intermediäre Hydroverbindung, indem er zwei neue Körper bildet: den Hexahydro-terephthalsäure- und den Terephthalsäureester:



3. Ferner mag zur Aufklärung des Mechanismus der gleichzeitigen Reduktions- und Oxydationskatalyse eine unlängst von Bach¹⁾ ausgesprochene Hypothese herangezogen werden. Zur Erklärung der Wasserspaltung im System Hypophosphit-Palladium glaubt Bach eine wichtige Bedeutung dem Palladiumwasserstoff zuschreiben zu können, indem er voraussetzt, daß das Wasser durch Bildung eines sehr labilen, noch unbekannten Oxyperhydrides — OH_4 — den Zerfall des Palladiumperhydrids unterstützen könnte. Diesem Oxyperhydrid dürfte

¹⁾ B. 42, 4470 [1909].