

los ein kleiner Teil der Säure noch tiefer greifend reduziert wurde, denn vom Platin selbst konnte dieser Wasserstoffüberschuß nicht fixiert worden sein, da es nur eine kleine Menge Wasserstoff aufzunehmen vermag.

Das Reduktionsprodukt wurde in der schon angegebenen Weise in fast quantitativer Ausbeute erhalten und zeigte nach der Krystallisation aus Wasser den Schmp. 47—48° der Hydrozimsäure.

XI. Die bei vorstehendem Versuch nach beendigter Reduktion durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällte und gut ausgewaschene Adsorptionsverbindung von Platinhydrosol mit freier Protalbinsäure wurde in Wasser suspendiert und durch ein paar Tropfen sehr verdünnter Natronlauge wieder in kolloidale Lösung gebracht (l. c.). Zu dem so erhaltenen flüssigen Platinhydrosol gaben wir 0.3 g Zimtsäure als Natriumsalz, verdünnten die Lösung auf 10 ccm und saugten sie in eine, 64.8 ccm Wasserstoff (15°, 738 mm) enthaltende Gasbürette ein. Innerhalb 25 Stunden waren nur 11.6 ccm Wasserstoff (unkorr.) verschwunden. Es wurden daher nochmals 0.054 g des ursprünglichen Platinpräparats (= 0.03 g Pt) abgewogen, und, in 5 ccm Wasser gelöst, in die Bürette gebracht. In 4 Tagen waren 14.8 ccm Gas (unkorr.), also im ganzen 26.4 ccm Wasserstoff absorbiert worden. Da 0.3 g Zimtsäure 48.3 ccm Wasserstoff zur Überführung in Hydrozimsäure erfordert, ist also in 5 Tagen nur etwa die Hälfte der Säure reduziert worden. Das schon einmal gebrauchte Platinhydrosol hat beim vorhergehenden Versuch eine beträchtliche Schwächung seiner katalytischen Wirkung erfahren, die auch durch den Zusatz von frischem Platinhydrosol nicht mehr paralyisiert werden konnte.

Wie die beiden letzten Versuche (X und XI) lehren, zeigt das kolloidale Platin, seinem geringeren Adsorptionsvermögen für Wasserstoff entsprechend, im Vergleich zum Palladium eine viel schwächere katalytische Wirkung, die deutlich in dem langsamen Verlauf des Reduktionsprozesses zum Ausdruck kommt.

---

**388. C. Paal und Karl Roth: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. — IV. Reduktionskatalysen mit kolloidalem Palladium.**

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]  
(Eingeg. am 10. Juni 1908; mitget. i. d. Sitzung am 15. Juni von Hrn. O. Diels.)

In der vorstehenden Mitteilung wurde über die Reduktion einiger ungesättigter Säuren durch kolloidalen Palladiumwasserstoff berichtet. Im Anschlusse hieran haben wir auch die hochmolekulare, ungesättigte Ölsäure und einige Gemische von Glycerinestern gesättigter und ungesättigter, aliphatischer Säuren, wie sie in pflanzlichen und tierischen Fetten vorliegen, in den Kreis der Untersuchung gezogen.

## Reduktion der Ölsäure.

Ölsäure,  $C_{18}H_{34}O_2$ , wird durch die gebräuchlichen Reduktionsmittel gar nicht oder nur schwierig reduziert. Nur durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei  $200^\circ$  läßt sie sich in die gesättigte Stearinsäure,  $C_{18}H_{36}O_2$ , überführen. Wie in neuerer Zeit gefunden wurde, gelingt diese Umwandlung auch durch kathodische Hydrierung<sup>1)</sup> unter Anwendung platinierter oder mit Palladiumschwarz präparierter Kathoden, doch scheinen der Verlauf des Prozesses und die Ausbeuten an Stearinsäure nach Versuchen von J. Petersen<sup>2)</sup> und S. Fokin<sup>3)</sup>, welche Kathoden aus verschiedenen Metallen verwendeten, sehr von den Versuchsbedingungen abhängig zu sein. Ferner erhielt S. Fokin<sup>4)</sup> durch Einleiten von Wasserstoff in eine mit Palladium- oder Platinschwarz versetzte ätherische Lösung von Ölsäure bis zu 90% Ausbeute an roher Stearinsäure. In neuester Zeit wendete auch R. Willstätter<sup>5)</sup> dieses Verfahren mit sehr gutem Erfolg zur Reduktion einer Anzahl ungesättigter Verbindungen, u. a. auch des Ölsäureesters an. Er benutzte dazu ein nach der Methode von O. Löw<sup>6)</sup> dargestelltes Platinschwarz, dessen große Wirksamkeit offenbar auf die Anwesenheit von festem Platinhydrosol in dem Präparat zurückzuführen sein dürfte, denn Löw gibt an, daß der Platinschwarz-niederschlag, nachdem die Elektrolyte ausgewaschen sind, auf weiteren Zusatz von Wasser als »tief-schwarze Flüssigkeit« durch das Filter geht.

Unter Anwendung des nach dem Verfahren von Paal und Amberger<sup>7)</sup> dargestellten kolloidalen Palladiums läßt sich Ölsäure ebenso wie die einfacher konstituierten, ungesättigten Säuren (s. die vorstehende Mitteilung) bei gewöhnlicher Temperatur reduzieren und liefert dabei in guter Ausbeute Stearinsäure.

Versuch I. Da das Natriumsalz der Ölsäure in Wasser schwer löslich ist, wandten wir für die Reduktion das leichter lösliche Kaliumsalz an. 0.5 g reine Ölsäure (von C. A. F. Kahlbaum bezogen) wurde mit der berechneten Menge *n*-Kalilauge in das Salz übergeführt und die Lösung mit Wasser auf 10 ccm verdünnt. Als Katalysator diente bei diesem und allen folgenden Versuchen ein Palladiumpräparat mit 61.16% Pd-Hydrosol. Zur Lösung des ölsäuren Kalis wurden 0.081 g des Palladiumpräparats (= 0.05 g Pd), in 8 ccm Wasser gelöst, gegeben, die Mischung in die 67 ccm Wasserstoff ( $18.5^\circ$ , 733 mm)

<sup>1)</sup> Boehringer, D. R. P. 187 788 und 189 322; Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1287; **1908**, I, 185. <sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. **1905**, II, 304.

<sup>3)</sup> Chem. Zentralbl. **1906**, II, 758.

<sup>4)</sup> l. c. und Chem. Zentralbl. **1907**, I, 324; II, 1324. Die Originalabhandlungen im Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. sind uns leider nicht zugänglich.

<sup>5)</sup> Diese Berichte **41**, 1475 [1908]. <sup>6)</sup> Diese Berichte **23**, 289 [1890].

<sup>7)</sup> Diese Berichte **37**, 124 [1904]; **38**, 1398 [1905].

enthaltende Gasbürette<sup>1)</sup> eingesaugt und von Zeit zu Zeit der adsorbierte Wasserstoff abgelesen.

Zeit in Minuten: 5, 10, 20, 32, 87, 147, 207, 327, 387, 627, 867.  
Absorb. H. in ccm: 2.2, 4, 6.8, 16.5, 19.8, 21.6, 26.8, 32.6, 34.4, 38.2, 40.6<sup>2)</sup>.

Das Wasserstoff-Vol. am Beginn des Versuches betrug 59.05 ccm (0°, 760 mm), am Ende desselben 24.4 ccm (17°, 722 mm) = 23.05 ccm (0°, 760 mm), so daß also 36 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht worden sind. Es wurde dann nochmals Wasserstoff in die Bürette eingefüllt, in 5 Stunden aber nur mehr 1.2 ccm (0°, 760 mm) davon adsorbiert. Die Gesamtmenge des aufgenommenen Wasserstoffs beträgt somit 37.2 ccm.

0.5 g Ölsäure erfordern theoretisch 39.4 ccm H. Es sind demnach 94% der theoretischen Menge an Wasserstoff katalytisch auf die Ölsäure übertragen worden.

Während der Reduktion wurde die Seifenlösung mit zunehmender Bildung des stearinsäuren Kaliums immer dickflüssiger. Wir spülten sie mit Wasser aus der Gasbürette heraus, erwärmten, um sie dünnflüssig zu machen, und säuerten mit verdünnter Schwefelsäure an, wodurch die Stearinsäure und die Adsorptionsverbindung des Palladiumhydrosols mit freier Protalbinsäure in durch Palladium schwarz gefärbten, krystallinischen Massen ausfallen, die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen getrocknet und danu mit Chloroform, das nur die Stearinsäure löst, mehrmals ausgekocht wurden.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb das Reduktionsprodukt als spröde, weiße, strahlig-krystallinische Masse, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bei 65—67° schmolz. Ihre Menge betrug 0.446 g. Nach der 2. Krystallisation zeigte die Substanz den Schmp. 69.2° der reinen Stearinsäure.

II. Es kamen 2 g Ölsäure als Kaliumsalz und wieder 0.081 g kolloidales Palladium (= 0.05 g Pd), zusammen in 22 ccm Wasser gelöst, in das mit der Gasbürette verbundene und mit Wasserstoff gefüllte »Schüttelrohr«, welches während des Versuchs mit Hilfe der schon beschriebenen Schüttelvorrichtung (l. c.) in regelmäßige Bewegung gesetzt wurde. Die Adsorption des Wasserstoffs wurde an der Gasbürette abgelesen.

Zu Beginn des Versuchs war die Adsorption infolge der durch Schütteln vergrößerten adsorbierenden Flüssigkeitsoberfläche eine sehr lebhafte, wie aus folgenden Daten ersichtlich ist:

Das Anfangsvolumen in der Bürette betrug 86 ccm H (15°, 729 mm.)

Zeit in Minuten: 4, 6, 9, 12, 15, 21, 30, 43.

Absorb. H. in ccm: 12.4, 27.4, 38.4, 44, 48.8, 58.4, 69.8, 78.

In der Bürette waren noch 8 ccm H (15°, 729 mm) vorhanden. Es waren somit 78 ccm = 69.45 ccm H (0°, 760 mm) verbraucht worden. Die Bürette füllten wir dann wieder mit Gas, worauf innerhalb 2½ Stunden noch 21 ccm

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 805 [1908].

<sup>2)</sup> Die einzelnen abgelesenen Gasmengen sind in allen Versuchen nicht auf Normalvolumina reduziert, sondern nur die am Anfang und Ende des Versuchs vorhandenen Wasserstoffvolumina.

(unkorr.) aufgenommen wurden. Dann trat plötzlich Ausflockung des Kolloids und damit Stillstand der Adsorption ein. Wir ließen daher noch 0.05 g kolloidales Palladium (= 0.03 g Pd), in 5 ccm Wasser gelöst, in das Schüttelrohr eintreten, worauf innerhalb 12 Stunden eine weitere Abnahme des Gasvolumens um 38 ccm (unkorr.) stattfand. Dann trat wieder Ausflockung des Palladiums ein, worauf der Versuch abgebrochen wurde. Die 21 + 38 ccm H betragen, auf Normalvolumina reduziert, 44.1 ccm, somit im ganzen 113.55 ccm Wasserstoff, während zur Vollendung des Prozesses theoretisch 157.6 ccm erforderlich gewesen wären. Das Reduktionsprodukt isolierten wir in der bei Versuch I angegebenen Weise. Es wog nach der 1. Krystallisation 1.7 g. Die Ausbeute an reiner Stearinsäure vom Schmp. 69.2° betrug ca. 60% der Theorie. Für die Analyse wurde die Substanz zuerst in vacuo, dann bei 90—95° getrocknet.

0.2444 g Sbst.: 0.68 g CO<sub>2</sub>, 0.2793 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.05, H 12.68.

Gef. » 75.88, » 12.69.

### Die Reduktion der Fette.

Die Fette tierischen und pflanzlichen Ursprungs sind bekanntlich Gemische von Glycerinestern gesättigter und ungesättigter Fettsäuren; manche enthalten auch dazu noch die Glycerinester ungesättigter Oxyfettsäuren. Das Mischungsverhältnis, in welchem sich die Glycerinester in den einzelnen Fetten finden, ist nur relativ konstant, es schwankt innerhalb gewisser Grenzen. Alle Fette ohne Ausnahme enthalten neben den Glyceriden der gesättigten auch solche der ungesättigten Fettsäuren. Die Menge der in einem Fett vorhandenen Glyceride ungesättigter Säuren wird auf Grund ihres Additionsvermögens für Jod resp. Chlorjod bestimmt.

Die »Hüblsche Jodzahl«, die in Prozenten die Menge des von einem Fett unter bestimmten Versuchsbedingungen addierten Jods angibt und die in der Nahrungsmittelchemie zur Identifizierung von Fetten und zum Nachweis ihrer Verfälschungen eine wichtige Rolle spielt, ist für die einzelnen Fette innerhalb gewisser Grenzen konstant. Je nach der Menge der in einem Fett enthaltenen Glyceride ungesättigter Säuren beträgt die Jodzahl bei den verschiedenen Fetten zwischen 8 und 180%.

Während die Fette, ihrem Gehalt an Glycerinestern ungesättigter Säuren entsprechend, mit Leichtigkeit die Halogene addieren, verhalten sie sich gegen naszierenden Wasserstoff indifferent. Die Anwendung alkalischer und saurer Reduktionsmittel erscheint mit Rücksicht auf deren verseifende Wirkung ausgeschlossen. Neutrale Reduktionsmittel, wie z. B. Aluminium-Amalgam sind, wie wir uns durch einen

Versuch überzeugt haben, auf alkohollösliche Fette, auch bei wochenlanger Versuchsdauer unter zeitweiligem Zusatz von etwas Wasser, wirkungslos. Die Hydrierung der Fette hätte auch technische Bedeutung, falls es gelingen sollte, auf einfache und zugleich billige Weise geringwertige, flüssige Fette, deren Konsistenz durch die Glyceride der Ölsäure und noch ungesättigter Säuren bedingt ist, zu reduzieren, wodurch diese flüssigen ungesättigten Ester in das feste Tristearin übergeführt würden. Solche hydrierte Fette, die ausschließlich aus Glyceriden gesättigter Säuren bestehen, sind in der chemischen Literatur noch nicht beschrieben. Nur in der Patentliteratur ist durch Leprince und Sieveke<sup>1)</sup> ein Verfahren zur Hydrierung ungesättigter Fettsäuren und Fette bekannt gegeben worden, nach welchem, in Anlehnung an die Methode von Sabatier und Senderens, in die zu reduzierenden, im Ölbad erhitzten und mit Nickelpulver versetzten Fette Wasserstoff eingeleitet wird. Auf diese Weise soll z. B. aus Olivenöl eine talgartige Masse entstehen. Doch fehlen Angaben darüber, ob die Reduktion eine vollständige ist.

Die vorstehend beschriebene Überführung der Ölsäure in Stearinsäure veranlaßte uns, die Versuche auch auf die Fette auszudehnen. Wir wählten als Ausgangsmaterialien vorerst zwei pflanzliche Fette — Ricinusöl und Olivenöl und ein tierisches — Lebertran, die hohe Jodzahlen zeigen, also reich an Glyceriden ungesättigter Säuren sind. Nach dem bei der Ölsäure angewandten Verfahren gelang es denn auch, diese Fette so gut wie vollständig zu hydrieren und sie dadurch in hochschmelzende, krystallinische, talgähnliche Massen zu verwandeln. Durch Messung des adsorbierten Wasserstoffs und durch Bestimmung der Jodzahl der reduzierten Fette nach dem in der Nahrungsmittel-Chemie üblichen Verfahren konnten wir den Fortschritt der Hydrierung und das Ende des Prozesses feststellen.

#### Ricinusöl.

Es gehört zu den wenigen, auch in absolutem Alkohol löslichen Fetten und wir haben daher versucht, es in dieser Lösung zu reduzieren, was möglich erschien, da unser kolloidales Palladiumpräparat in konzentrierter, wäßriger Lösung sich weitgehend mit absolutem Alkohol verdünnen ließ ohne auszufallen, demnach nicht nur die Eigenschaften eines Hydrosols, sondern auch die eines Alkosols besaß. Dabei zeigte es sich, daß aus konzentrierten, alkoholischen Lösungen des Ricinusöls schon durch geringe Wasserzusätze, wie sie zum Lösen des festen Palladiumpräparates nötig waren, das Öl partiell ausge-

<sup>1)</sup> D. R. P. 141029; Chem. Zentralbl. 1903, I, 1199.

schieden wird. Dem konnten wir jedoch durch Zusatz von etwas Äther begegnen, dessen Menge jedoch ebenfalls vorsichtig zu bemessen ist, da bei Ätherüberschuß das Palladium gefällt wird.

Versuch I. 0.5 g Ricinusöl wurde in 13 ccm absolutem Alkohol gelöst, dazu 0.081 g kolloidales Palladium (= 0.05 g Pd) in 6 ccm Wasser und 6 ccm reiner Äther gegeben und in eine 49.6 ccm Wasserstoff (18°, 735 mm) = 43.96 ccm (0°, 760 mm) enthaltende Gasbürette eingesaugt. Infolge der Tension der Alkohol-Äther-Wassermischung dehnte sich das Gas auf 64.8 ccm aus, worauf aber eine stetige Abnahme des Gasvolumens durch Adsorption stattfand.

Zeit in Minuten . . . . .	3	6	10	15	35	120	240	240	360
Absorb. Wasserstoff in ccm	4.8	16	21.8	24.8	30.8	42.2	43.8	46	50.5

Das Endvolumen betrug 144 ccm (9°, 735 mm).

Die Umrechnung auf Normalvolumen Wasserstoff geschieht unter Zugrundelegung der Partialdrucke von Äther-Alkohol- und Wasserdampf in dem angewandten Mischungsverhältnis der 3 Lösungsmittel. So ergaben sich 11.6 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm). Es waren 32.86 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) für die Reduktion verbraucht worden. Das angewandte Ricinusöl besaß die Jodzahl 84.4, aus der sich die zur Reduktion erforderliche Wasserstoffmenge (für 1 Atom Jod 1 Atom Wasserstoff) zu 36.8 ccm berechnet. Schon während der Reduktion hatte sich ein Teil des hydrierten Fettes an den Wänden der Gasbürette in festen, durch Palladium schwarz gefärbten Krusten abgeschieden. Nachdem die alkoholisch-ätherische Lösung aus der Bürette herausgedrückt worden war, wurden die festhaftenden Krusten durch warmes Chloroform in Lösung gebracht, die vereinigten Flüssigkeiten verdunstet, der schwarze, feste Rückstand mehrmals mit Chloroform ausgekocht, das Lösungsmittel abdestilliert und der krystallinische, schwach gelb gefärbte Talg in vacuo völlig vom Chloroform befreit.

Die Ausbeute war quantitativ.

Das hydrierte Fett beginnt bei 69° zu erweichen und ist bei 77° geschmolzen. Es ist schwer löslich in heißem Alkohol, etwas leichter in Äther, leicht löslich in Chloroform und noch mehr in Schwefelkohlenstoff. Bei langsamer Ausscheidung aus Alkohol ließen sich 3 verschiedene Krystallfraktionen beobachten. Die Bestimmung der Jodzahl ergab den Wert 1.9. Es hat somit eine fast vollständige Hydrierung des Fettes stattgefunden.

Versuch II. Bei diesem Versuche wurde, ohne Zusatz von Äther, 1 g Ricinusöl in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und dazu 0.081 g kolloidales Palladium (= 0.05 g Pd) in 4 ccm Wasser gegeben.

Es fand nur eine ganz geringfügige Ausscheidung von Öl statt. An Stelle der Gasbürette verwendeten wir diesmal das mit dieser verbundene, mit Wasserstoff gefüllte »Schüttelrohr«, in welches die Fett-Palladiumlösung eingesaugt und dann der Schüttelapparat in Bewegung gesetzt wurde. Innerhalb 12 Minuten waren 50 ccm Wasserstoff (unkorr.) adsorbiert, worauf wir die Bürette wieder mit Gas füllten und mit dem Schüttelrohr verbanden. Die

Adsorption ging nun immer langsamer vor sich, bis sie nach etwa 30 Stunden zum Stillstand kam. Im ganzen waren 80.94 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht worden, während 1 g unseres Ricinusöls 73.7 ccm Wasserstoff zur vollständigen Hydrierung erfordert.

Schon bald nach Beginn der Wasserstoffadsorption hatte sich ein Teil des reduzierten Fettes infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol in kristallinen Körnchen und Krusten ausgeschieden, die wesentlich aus dem Glycerid der Oxystearinsäure bestehen werden, da der Glycerinester einer Oxyölsäure einen Hauptbestandteil dieses Pflanzenfettes ausmacht.

Die Isolierung des hydrierten Fettes geschah in der bei Versuch I angegebenen Weise. Es bildete eine fast weiße, harte, kristallinische Masse, die bei 77° sintert und bei 81° geschmolzen ist. Die Jodzahl betrug 0.65, kann also = 0 gesetzt werden, da obiger Wert innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegt.

Es ist also vollständige Hydrierung des Fettes eingetreten. Aus 1 g Ricinusöl wurden 1.02 g Reduktionsprodukt erhalten.

#### Olivenöl.

Versuche, dieses Fett wie das Ricinusöl in Lösung zu reduzieren, ergaben bisher kein befriedigendes Ergebnis, da beim Mischen der Lösungen des Olivenöls in Aceton oder Pyridin mit der wäßrig-alkoholischen Palladiumlösung früher oder später eine Abscheidung entweder des Kolloids oder des Öls stattfand und die Reduktion nie ganz zu Ende geführt werden konnte. Eine so gut wie vollständige Hydrierung des Olivenöls gelang uns erst, als wir es in Form einer wäßrigen Emulsion anwandten.

III. 1 g Olivenöl wurde mit 0.5 g gepulvertem, arabischem Gummi und 0.75 g Wasser emulgiert. Die so erhaltene Mischung ließ sich beliebig mit Wasser verdünnen und auch erwärmen, ohne daß hierbei ein Zusammenfließen der feinsten Öltröpfchen stattfand. Für den Versuch wurde die Emulsion mit 15 ccm Wasser verdünnt, mit einer Lösung von 0.81 g kolloidalem Palladium (= 0.05 g Pd) in 8 ccm Wasser gemischt, in das mit Wasserstoff gefüllte Schüttelrohr eingesaugt und dieses während des ganzen Versuchs regelmäßig geschüttelt. Die Wasserstoffadsorption begann sofort und wurde an der Abnahme des Wasserstoffvolumens in der mit dem Schüttelrohr verbundenen Gasbürette gemessen. Es zeigte sich, daß das Fett in emulgiertem Zustande weit langsamer reduziert wird wie in wirklicher Lösung (s. Ricinusöl), was verständlich ist, da das Öl auch in der feinsten Emulsion dem Katalysator eine weit geringere Oberfläche darbietet wie in Lösung. In zwei Stunden waren erst ca. 30 ccm Wasserstoff verschwunden, worauf die Absorption fast ganz aufhörte. Wir versuchten nun durch Erhöhung des Gasdrucks im Schüttelrohr die Adsorption wieder in Gang zu bringen, indem wir durch Heben des mit Quecksilber gefüllten Niveaurohrs das Gas in Bürette und Schüttelrohr komprimierten und so ungefähr  $\frac{1}{3}$  Atm. Überdruck erzeugten.

Der zweite Hahn des Schüttelrohrs an der Verbindung desselben mit der Gasbürette wurde dann geschlossen und in der Bürette dann wieder der gewöhnliche Druck hergestellt. Trotz des nun im Schüttelrohr vorhandenen Überdrucks war die Adsorption auch jetzt nur gering. Erst als wir das Schüttelrohr einige Zeit in warmes Wasser (60—70°) stellten und dabei schüttelten, trat lebhafte Adsorption ein und in kurzer Zeit war eine beträchtliche Menge Wasserstoff verschluckt worden. Eine Erklärung für das Ansteigen der Adsorption beim Erwärmen fand sich in der Beobachtung, daß die Fettröpfchen der Emulsion infolge fortschreitender Reduktion bald bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarren und dadurch eine Übertragung des Wasserstoffs vom Palladiumhydrosol auf das Fett verhindern. Erst die beim Erwärmen eintretende Verflüssigung ermöglicht dann wieder das Fortschreiten der Hydrierung. Auf diese Weise wurden bei einem Gasüberdruck von  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  Atm. unter zeitweiligem Erwärmen und beständigem Schütteln im Lauf von ca. 9 Stunden 224 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht, worauf keine merkliche Adsorption mehr stattfand. Beim Erkalten waren die ursprünglichen Fettröpfchen in der Flüssigkeit zum Teil zu harten Klümpchen, zum Teil zu feinsten Körnchen, die Palladium einschlossen, erstarrt. Die Flüssigkeit wurde dann aus dem Schüttelrohr herausgespült und die an den Wänden des Rohrs haftenden Krusten mit heißem Alkohol und Chloroform in Lösung gebracht. Um das reduzierte Fett von der schlecht filtrierbaren Gummilösung zu trennen und das Kolloid auszufällen, säuerten wir mit etwas Salzsäure an und erwärmten auf dem Wasserbade, wobei die einzelnen Palladium- und Fettpartikelchen allmählich an die Oberfläche stiegen, sich zu größeren Tropfen vereinigten, die beim Erkalten erstarrten und nun leicht durch Filtration von der Gummilösung zu trennen waren.

Zur Isolierung des Reduktionsproduktes kochten wir nach dem Trocknen im Exsiccator den Filterrückstand mit Chloroform aus, welches nach dem Abdestillieren das hydrierte Fett als weißen, krystallinischen Talg hinterließ, der bei 43° weich wurde und bei 47° geschmolzen war. Er löste sich schwer in heißem Alkohol und Äther, leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus Alkohol-Chloroform krystallisierte das Fett in radiaalfaserigen Kügelchen. Die Ausbeute war quantitativ. Die Jodzahl des hydrierten Fetts war 9; es hatte somit eine sehr weitgehende, aber doch keine ganz vollständige Reduktion stattgefunden, was um so überraschender ist, als 1 g Olivenöl, dessen mittlere Jodzahl 81—82 beträgt, theoretisch nur 71.8 ccm Wasserstoff zur vollständigen Reduktion erfordert. Tatsächlich wurden aber, wie schon angegeben, 224 ccm Wasserstoff, also das Dreifache der Theorie, adsorbiert.

Wir vermuteten, daß infolge des Überdrucks während der Reaktion Wasserstoff aus dem Apparat entwichen sei. Er erwies sich aber als gasdicht. Auch die Annahme, daß das zugesetzte Gummi mit dem Fett zugleich reduziert worden sei, war nicht haltbar, denn als wir auf 0.5 g des Gummis und 0.081 g des Palladiumpräparats unter den oben angegebenen Versuchsbe-

dingungen Wasserstoff einwirken ließen, wurden nur 9.6 ccm des Gases adsorbiert. Es wäre denkbar, wenn auch wenig wahrscheinlich, daß im Olivenöl ungesättigte Glyceride enthalten sind, die Jod nicht zu addieren vermögen und daß aus diesem Grunde die aus der Jodzahl berechnete Menge Wasserstoff zu niedrig ausfällt. Wir hoffen durch eine eingehende Untersuchung des hydrierten Olivenöls Aufklärung darüber zu erhalten.

Daß der abnorm hohe Verbrauch an Wasserstoff auch nicht auf eine zufällige Verunreinigung des Öls zurückzuführen sei, geht daraus hervor, daß bei einem Hydrierungsversuch mit Olivenöl anderer Herkunft das gleiche Resultat erhalten wurde.

### Lebertran.

In derselben Art wie Olivenöl wurde auch Lebertran der Reduktion unterworfen.

IV. 2 g des Fettes wurden mit 1 g arabischem Gummi und 1.5 g Wasser emulgiert, die Emulsion mit Wasser verdünnt und 0.081 g kolloidales Palladium in wäßriger Lösung dazugegeben. Das Volumen der Flüssigkeit betrug 40 ccm.

Sie wurde in schon beschriebener Art im Schüttelrohr hydriert:

Zeit in Minuten:	8,	18,	23,	28,	30.
Absorb. Wasserstoff in ccm:	30,	65,	80,	83,	85.2.

In einer halben Stunde waren 77.41 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) adsorbiert worden. Dann begann die Ausscheidung fester Partikelchen und die Wasserstoffaufnahme verlangsamte sich. Nachdem die Bürette von neuem mit Wasserstoff gefüllt worden war, wurde im Schüttelrohr ein Gasüberdruck von ungefähr  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre hergestellt und der Apparat unter gleichzeitigem Schütteln in warmes Wasser gestellt. In  $1\frac{1}{2}$  Stunden waren weitere 70.73 ccm Wasserstoff (0°, 706 mm) verbraucht. Nach der 3. Füllung der Bürette wurden in 6 Stunden 67.7 ccm, nach der 4. in 20 Stunden 58.99 ccm und nach der 5. Füllung in 12 Stunden 38.85 ccm Wasserstoff unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen adsorbiert. Es waren somit **313.28** ccm Wasserstoff durch das kolloidale Palladium auf das Fett übertragen worden.

Der von uns verwendete Lebertran hatte die Jodzahl 135.8. Daraus berechnet sich der zur vollständigen Hydrierung nötige Wasserstoff für 2 g des Fettes zu 238 ccm. Es waren also in diesem Versuche 75 ccm Wasserstoff über die theoretische Menge hinaus verbraucht worden.

Die Isolierung des hydrierten Fettes geschah in der beim Olivenöl angegebenen Weise. Der hydrierte Lebertran bildete eine weiße, krystallinische Masse, die bei 43° zu schmelzen begann und bei 45° vollständig geschmolzen war. Das Fett löste sich sehr leicht in heißem Chloroform und kaltem Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Äther und krystallisierte aus Chloroform-Alkohol in weißen, zu Kügelchen vereinigten, feinen Nadeln.

Die Bestimmung der Jodzahl ergab den Wert 3. Es war also fast vollständige Hydrierung des Fettes eingetreten. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die charakteristischen Farbenreaktionen des Lebertrans mit konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure zeigt das reduzierte Fett nicht mehr, folglich sind auch die Träger dieser Farbenreaktionen, die sogenannten »Lipochrome« der Hydrierung anheimgefallen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

### 389. Fritz Ullmann und Meinrad Gschwind: Studien in der Stilbenreihe.

(Eingegangen am 13. Juni 1908.)

Vor einer Reihe von Jahren zeigte M. Schöpff<sup>1)</sup>, daß die Beweglichkeit des Halogens in den substituierten Halogen-benzol-derivaten von der Art und der Stellung des Substituenten abhängig ist. An Hand des vorhandenen Materials und auf Grund eigener Versuche wies er nach, daß die Fähigkeit, das Halogenatom des Benzolkerns durch andere Gruppen zu ersetzen, bei den monosubstituierten Verbindungen an das Vorhandensein von Nitrogruppen gebunden ist. Auch da erfolgt der Austausch nur, wenn diese entweder der *o*- oder der *p*-Reihe angehören. Durch die steigende Anzahl der Nitrogruppen wird auch die Reaktionsfähigkeit erhöht, und zwar können bei den disubstituierten Verbindungen eine Nitrogruppe durch andere saure Reste, wie die Sulfo-, Carboxyl- oder Aldehydgruppe ersetzt werden.

Es erschien uns interessant zu untersuchen, ob bei den negativ substituierten Toluolderivaten ähnliche Gesetzmäßigkeiten vorliegen. Zur Prüfung benutzten wir die schöne von J. Thiele und R. Escales<sup>2)</sup> aufgefundene Kondensation von 2.4-Dinitrotoluol mit Benzaldehyd, welche eine Ausbeute von 95% an Dinitrostilben liefert.

Wir ersetzten in dem 2.4-Dinitrotoluol abwechselnd eine der beiden Nitrogruppen durch die Carboxyl-, Sulfo- oder Cyangruppe. Alle diese Verbindungen ließen sich mit Benzaldehyd und Piperidin zu dem entsprechenden Stilbenderivat kondensieren. Auffallenderweise besaßen die Lösungen der durch Reduktion der *o*-Nitrostilben-derivate gewonnenen Aminoprodukte schöne Fluorescenz. Versuche, aus diesen Verbindungen durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumlösungen

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte **22**, 3281 [1889].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **34**, 2842 [1901].