

**396. Paul Levy: Zur Kenntnis der Abietinsäure.**

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August 1931.)

Nachdem ich<sup>1)</sup> vor langer Zeit durch Darstellung einer Tetraoxyabietinsäure,  $C_{20}H_{34}O_8$  (Schmp. 250—251°), bei der Oxydation von Abietinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung das Vorkommen von 2 Doppelbindungen in dieser am gründlichsten untersuchten Coniferen-Harzsäure mit Sicherheit nachgewiesen habe, ist von mir<sup>2)</sup> auch zuerst das Verhalten von Bromwasserstoff-Eisessig gegenüber Abietinsäure studiert worden. Die hierbei entstehende Dihydro-dibrom-abietinsäure,  $C_{20}H_{32}Br_2O_2$ , die ebenfalls für das Vorliegen von 2 Äthylen-Bindungen in der Abietinsäure spricht, ist weniger beständig als die entsprechende Chlorverbindung  $C_{20}H_{32}Cl_2O_2$ , die später von Rau und Simonsen<sup>3)</sup> erhalten worden ist und sich unersetzt aus wasser-freien Lösungsmitteln, wie Benzol oder Essigester, umkrystallisieren läßt, was bei dem Bromprodukt nicht der Fall ist. Beiläufig sei bemerkt, daß auch das Anlagerungsprodukt von Bromwasserstoff an Pinabietinsäure, welches dem oben erwähnten Bromderivat der Abietinsäure isomer ist und ganz neuerdings von Aschan<sup>4)</sup> zur Darstellung von „Pin-iso-silvinsäure“ benutzt wurde, nicht unersetzt umkrystallisierbar ist, was deutlich aus den bei der Analyse erhaltenen Bromwerten erhellt.

Gleiches — zu niedrige Bromwerte — beobachtete ich in Gemeinschaft mit A. Merckens bei den Halogenwasserstoff-Additionsprodukten der „Pyro-abietinsäuren“, über welche in einer besonderen Mitteilung berichtet werden soll. Diese Resultate stehen in guter Übereinstimmung mit den Jodzahlen der Pyro-abietinsäuren, die von uns nach Hübl und Hanus bestimmt worden waren und gleichfalls zu niedrige Werte ergeben hatten. Im Gegensatz hierzu wurden bei der Jodzahl-Bestimmung der Abietinsäure nach Hübl mit der Theorie gut übereinstimmende Werte gefunden. Die jüngst von uns angestellten Versuche — Einwirkung von Bromwasserstoff- bzw. Chlorwasserstoff-Eisessig auf Abietinsäure-äthyl- und -methylester — lieferten Additionsprodukte, die wiederum eine Bestätigung für das Vorkommen von 2 Doppelbindungen in der Abietinsäure geben und insbesondere bezüglich der Chlorwasserstoff-Derivate durch großes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind. Sie sind sehr reaktionsfähig, wie auch die bereits angeführte Dihydro-dichlor-abietinsäure von Rau und Simonsen<sup>3)</sup>, welche beim Erwärmen mit Methanol 1 Mol. Salzsäure abspalten und Monohydro-monochlor-abietinsäure,  $C_{20}H_{31}ClO_2$ , liefern soll, was uns aber nicht gelungen ist, da bei den Analysen stets zu wenig Chlor gefunden wurde. Unter Verwendung von Eisessig, mit welchem das Dihydrochlorid der Abietinsäure kurze Zeit erwärmt wurde, vermochten wir jedoch einwandfrei zu der Monohydro-monochlor-abietinsäure zu gelangen, die durch längeres Kochen mit Silberoxyd Monohydro-monooxyabietinsäure lieferte. Diese für die Aufklärung der Konstitution der Abietinsäure nicht unwichtige Verbindung,  $C_{20}H_{32}O_3$ , war bereits früher von Rau und Simonsen<sup>3)</sup> durch Kochen von Dihydro-dichlor-abietinsäure

<sup>1)</sup> B. 42, 4305 [1909].<sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. 81, 148 [1913].<sup>3)</sup> Indian Forest Records 11, 211 [1924].<sup>4)</sup> A. 483, 124 [1930].<sup>5)</sup> Indian Forest Records 11, 213 [1924].

mit Alkalibicarbonat erhalten worden. Mit Eisessig gelang es uns, auch aus den Dihydro-dichlor-abietinsäure-estern 1 Mol. Salzsäure abzuspalten. Die so gewonnenen Produkte stellen gleichfalls gut krystallisierende Verbindungen dar.

### Beschreibung der Versuche.

(Experimentell durchgeführt von Dipl.-Ing. H. Tillmanns.)

I. Darstellung von Dihydro-dihalogen-abietinsäuren:

a) von Dihydro-dibrom-abietinsäure,  $C_{20}H_{32}Br_2O_2$ . Sie erfolgte nach den von mir<sup>2)</sup> früher gemachten Angaben, jedoch mit dem Unterschiede, daß gegenüber den damaligen Versuchen eine höher konzentrierte Eisessig-Abietinsäure-Lösung der Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff ausgesetzt wurde, wodurch nicht nur die Dauer der Umsetzung, verkürzt, sondern auch die Ausbeute an Reaktionsprodukt wesentlich erhöht wurde. 25 g Abietinsäure (Schmp. 164–166°,  $[\alpha]_D^{25} = -85.6^\circ$ ) wurden in techn. Eisessig bei 110° gelöst. Die Lösung ließ man ganz langsam abkühlen, um eine Abscheidung der Abietinsäure zu verhindern. Die gelöste Abietinsäure wurde alsdann in eine Stöpselflasche gefüllt und mit 100 g Eisessig-Bromwasserstoff versetzt. Sogleich erfolgte die Abscheidung eines dunkelbraunen Öls, welches sich am Boden der Flasche absetzte und nach 1/2 Stde. erstarrt war. Die Ausbeute betrug 28 g = 72.9% d. Th. Die Substanz schmolz bei 164° und zeigte einen Gehalt an 32.38% Brom gegenüber dem theoret. Werte von 34.46%. Um die Substanz ganz rein zu erhalten — sie konnte wegen der leichten Abspaltung von Bromwasserstoff nicht umkrystallisiert werden —, wurde sie 3-mal mit der ca. 30-fachen Menge trockenem Essigester übergossen und jeweils 24 Stdn. gut verschlossen im Dunkeln stehen gelassen. Das so erhaltene Produkt, welches bei 175–176° schmolz, gab bei der Brombestimmung mit der Theorie gut übereinstimmende Werte.

0.1453 g Sbst.: 0.1168 g AgBr. — 0.2300 g Sbst.: 0.1839 g AgBr. — 0.2494 g Sbst.: 0.2005 g AgBr. — 0.1995 g Sbst.: 0.1610 g AgBr.

$C_{20}H_{32}Br_2O_2$ . Ber. Br 34.46. Gef. Br 34.21, 34.02, 34.21, 34.34.

b) von Dihydro-dichlor-abietinsäure,  $C_{20}H_{32}Cl_2O_2$ . 100 g Abietinsäure vom Schmp. 164–166° wurden in 600 ccm techn. Eisessig bei 110° gelöst. In die erkaltete Lösung wurde dann während 1/2 Stde. bei Zimmer-Temperatur und dann bei –10° während 4 Stdn. gut getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach etwa 8–10-tägigem Stehen, zuerst im Eisschrank und dann bei Zimmer-Temperatur, war Abscheidung von Krystallen erfolgt. Die nach 20 Tagen reichlich gebildete feste Substanz wurde abgesaugt, mit 50 ccm Eisessig und 100 ccm Methanol gut ausgewaschen und zur völligen Entfernung von Salz- und Essigsäure auf dem Filter mit reichlichen Mengen Wasser nachbehandelt. Nach mehrtägigem Stehen im Vakuum lag der Schmp. der Substanz bei 180–182°.

0.2388 g Sbst.: 0.1668 g AgCl. — 0.1846 g Sbst.: 0.1295 g AgCl.

$C_{20}H_{32}Cl_2O_2$ . Ber. Cl 18.92. Gef. Cl 17.28, 17.36.

Zur Reinigung des Produktes wurde aus trockenem Essigester umkrystallisiert. Der Schmp. des so gereinigten Produktes, welches feinste, schnee-weiße Nadelchen bildete, lag zwischen 190–192°, bei langsamem Erhitzen. Beim Schmelzen zeigte sich eine sehr lebhaft Gasabspaltung.

0.1767 g Sbst.: 0.1352 g AgCl. — 0.2683 g Sbst.: 0.2047 g AgCl.

$C_{20}H_{32}Cl_2O_2$ . Ber. Cl 18.92. Gef. Cl 18.93, 18.87.

## II. Umsetzungen der Dihydro-dihalogen-abietinsäuren:

a) der Dihydro-dibrom-abietinsäure mit alkohol. Kalilauge. Der Versuch wurde genau nach den Angaben von Aschan<sup>4)</sup>, welcher bei der Einwirkung von alkohol. Kalilauge auf das Dihydrobromid der Pin-abietinsäure „Pin-iso-silvinsäure“ erhalten hatte, ausgeführt. 2 g 3-mal mit Essigester behandelte Dihydro-dibrom-abietinsäure (Br 32.05%) wurden unter Durchleiten von Stickstoff mit der berechneten Menge Ätzkali, gelöst in 200 ccm Methanol, 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Methylalkohol im Vakuum abgedunstet und der mit Wasser aufgenommene Rückstand mit verd. Schwefelsäure versetzt. Die ausgefallene Säure wurde mit Äther aufgenommen. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende, krystalline Masse wurde aus Methanol umgelöst. Die Substanz schmolz nicht scharf bis 154°.

4.877 mg Sbst.: 13.370 mg CO<sub>2</sub>, 4.42 mg H<sub>2</sub>O. — 5.172 mg Sbst.: 14.22 g CO<sub>2</sub>, 4.59 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.00, H 10.00. Gef. C 74.80, 75.00, H 10.14, 9.93.

Meinem Erachten nach liegt hier eine Monohydro-monooxy-abietinsäure vor, die aber nicht mit der eingangs beschriebenen Verbindung von Rau und Simonsen<sup>5)</sup> identisch zu sein scheint. Näheres wird in der demnächst erscheinenden Dissertation von H. Tillmanns ausgeführt werden.

b) Der Dihydro-dichlor-abietinsäure mit Eisessig. Nachdem wir uns vergeblich bemüht hatten, nach den Angaben von Rau und Simonsen<sup>6)</sup> durch Erhitzen des Dihydrochlorids der Abietinsäure mit Methanol das Monohydrochlorid durch Abspaltung von 1 Mol. Salzsäure in reiner Form zu erhalten, benutzten wir zu diesem Zwecke reinsten Eisessig, der sich als sehr geeignet erwies. 2 g Dihydrochlorid wurden mit ca. 20 ccm reinen Eisessigs kurze Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung wurde der Eisessig unter vermindertem Druck entfernt und der feste Rückstand mehrmals aus Essigester umkrystallisiert. Die erhaltenen derben Krystalle deuteten schon rein äußerlich darauf hin, daß kein Ausgangsprodukt mehr vorlag. Schmp. der Substanz (schnell erhitzt) bei 192—195°; Rau und Simonsen gaben 197° an.

3.241 mg Sbst.: 0.346 mg Cl. — 3.508 mg Sbst.: 0.370 mg Cl.

C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>ClO<sub>2</sub>. Ber. Cl 10.47. Gef. Cl 10.68, 10.54.

c) der Dihydro-dichlor-abietinsäure durch längeres Erhitzen über den Schmelzpunkt. 5 g Dihydrochlorid wurden 3 Stdn. im Nitritbade auf 200° erhitzt, wobei sich lebhaft Salzsäure abspaltete. Der glasig erstarrte Rückstand wurde mit absol. Methanol aufgenommen, mehrmals von mechanischen Verunreinigungen filtriert und die Methanol-Lösung bis zum Auftreten von krystallinischen Ausscheidungen eingedunstet. Die 4-mal aus Methanol umkrystallisierte Substanz schmolz scharf bei 181—182°. Die Analysen ließen auf reinste Abietinsäure schließen.

4.670 mg Sbst.: 13.590 mg CO<sub>2</sub>, 4.18 mg H<sub>2</sub>O. — 4.581 mg Sbst.: 13.320 mg CO<sub>2</sub>, 4.1 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.41, H 10.11. Gef. C 79.40, 79.34, H 10.02, 10.02.

d) der Dihydro-dichlor-abietinsäure durch Kochen mit Chinolin. 4 g des Dihydrochlorids wurden, entsprechend den Angaben von Ruzicka<sup>7)</sup>, mit 10 g frisch destilliertem Chinolin unter gleichzeitigem Durch-

<sup>4)</sup> Indian Forest Records 11, 212 [1924]. <sup>7)</sup> Helv. chim. Acta 5, 344 [1922].

leiten von Kohlensäure längere Zeit auf  $240^{\circ}$  erhitzt. Die erkaltete, dunkelrot gefärbte Reaktionsflüssigkeit wurde mit Äther aufgenommen und mehrmals mit verd. Salzsäure durchgeschüttelt. Sodann wusch man mit Wasser und trocknete die Äther-Lösung durch Stehenlassen über geglühtem Glaubersalz. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand aus Methanol umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz,  $[\alpha]_D^{15} = -73.17^{\circ}$ , schmolz bei  $187^{\circ}$  und erwies sich als ein Produkt von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{30}O_2$ .

4.549 mg Sbst.: 13.250 mg  $CO_2$ , 4.11 mg  $H_2O$ . — 4.537 mg Sbst.: 13.240 mg  $CO_2$ , 4.13 mg  $H_2O$ .

$C_{20}H_{30}O_2$ . Ber. C 79.41, H 10.11. Gef. C 79.44, 79.64, H 10.11, 10.19.

### III. Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Monohydro-monochlor-abietinsäure.

Dieser Versuch wurde behufs Gewinnung von Monohydro-monooxy-abietinsäure ausgeführt, um die Substanz, die wir bereits nach den Angaben von Rau und Simonsen<sup>5)</sup> durch Erhitzen von Dihydro-dichlor-abietinsäure mit Alkalibicarbonat erhalten hatten, in besserer Ausbeute zu gewinnen. Weiterhin konnte durch diese einfache Umsetzung eine Erklärung für die Versuche von Rau und Simonsen<sup>5)</sup> zur Darstellung von Monohydro-monooxy-abietinsäure gegeben werden. Monohydro-monochlor-abietinsäure wurde mit dem 3-fachen der berechneten Menge Silberoxyds innig verrieben und einer ziemlichen Menge 50-proz. Methanols längere Zeit am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom überschüssigen Silberoxyd abfiltriert und das Methanol im Vakuum abdestilliert. Die wäßrige Lösung, in welcher sich ein weißer Niederschlag abgeschieden hatte, wurde mit Äther geschüttelt und auf diese Weise von dem Reaktionsprodukt befreit. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb eine glasige Masse, die beim Versetzen mit Aceton krystallin wurde. Abgesaugt und noch mehrfach aus Aceton umkrystallisiert, wurde ein Produkt erhalten, welches langsam erhitzt bei  $225-227^{\circ}$  schmolz. Der Schmelzpunkt, welcher nach Simonsen und Rau bei  $230^{\circ}$  liegen soll, ließ schon vermuten, daß Monohydro-monooxy-abietinsäure vorlag, was die Analyse bestätigte.

4.780 mg Sbst.: 13.120 mg  $CO_2$ , 4.25 mg  $H_2O$ . — 2.710 g Sbst.: 7.430 mg  $CO_2$ , 2.46 mg  $H_2O$ .

$C_{20}H_{32}O_3$ . Ber. C 75.00, H 10.00. Gef. C 74.89, 74.79, H 9.95, 10.16.

### IV. Darstellung von Dihydro-dibrom-abietinsäure-methyl- und -äthylester.

a) Methylester,  $C_{21}H_{34}Br_2O_2$ : Der benötigte Abietinsäure-methylester, der in reinster Form bereits früher von mir<sup>8)</sup> erhalten worden war, wurde für den beabsichtigten Zweck nach Ruzicka<sup>9)</sup> durch Umsetzen von Kaliumabietinat mit Dimethylsulfat hergestellt. Sdp.<sub>0.5</sub>  $173^{\circ}$ . Ausbeute 87% d. Th. Zur Anlagerung von Bromwasserstoff wurden 52 g Abietinsäure-methylester in 156 ccm techn. Eisessig gelöst und mit 200 g Bromwasserstoff-Eisessig versetzt. Bereits nach 2 Tagen war die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt, der abgesaugt wurde. Zu seiner Reinigung wurde zunächst mit Eisessig und dann mit Methanol nachgewaschen. Da die Analyse des gut getrockneten Produktes mehr Brom als berechnet ergab,

<sup>8)</sup> Ztschr. angew. Chem. 18, 1741 [1905].

<sup>9)</sup> Helv. chim. Acta 5, 330 [1922].

wurde das Reaktionsprodukt noch verschiedentlich mit Methanol verrieben, abgesaugt und getrocknet. Die nunmehr ausgeführten Brom-Bestimmungen zeigten, daß ein reines Produkt vorlag.

0.2024 g Sbst.: 0.1582 g AgBr. — 0.1956 g Sbst.: 0.1533 g AgBr.  
 $C_{21}H_{34}Br_2O_2$ . Ber. Br 33.42. Gef. Br 33.28, 33.36.

Eine geringe Menge des Produktes wurde aus Essigester umkrystallisiert; es wurden seidenglänzende Nadelchen vom Schmp.  $148^{\circ}$  erhalten, während der Schmp. der nicht umkrystallisierten Substanz bei  $137-139^{\circ}$  gelegen hatte.

0.2881 g umkrystallisierte Sbst.: 0.2271 g AgBr. — Ber. Br 33.42. Gef. Br 33.55.

b) Äthylester,  $C_{22}H_{36}Br_2O_2$ : Der Abietinsäure-äthylester war in der gleichen Weise wie das Methylabietinat hergestellt worden. Sdp.  $178^{\circ}$  bei 0.08 mm. Ausbeute 83% d. Th. Auch die Verarbeitung auf das Dihydrobromid geschah wie beim Methylabietinat. Der Schmp. des nicht umkrystallisierten Produkts lag bei  $138-140^{\circ}$ . Beim Schmelzen trat lebhaft Bromwasserstoff-Abspaltung ein.

0.1302 g Sbst.: 0.0986 g AgBr. — 0.1173 g Sbst.: 0.0882 g AgBr.  
 $C_{22}H_{36}Br_2O_2$ . Ber. Br 32.50. Gef. Br 32.23, 32.36.

#### V. Ester der Dihydro-dichlor-abietinsäure.

a) Methylester,  $C_{21}H_{34}Cl_2O_2$ : 8 g Methylabietinat wurden in 40 g techn. Eisessig gelöst und in diese Lösung gasförmige, trockne Salzsäure erst bei Zimmer-Temperatur, dann 4 Stdn. bei  $-10^{\circ}$  eingeleitet. Die Flasche blieb gut verschlossen bei Zimmer-Temperatur stehen. Nach 10 Tagen hatte sich ein weißes, krystallines Produkt abgeschieden, welches filtriert und mit 20 ccm Eisessig und 40 ccm Methanol nachgewaschen wurde. Das im Vakuum getrocknete Produkt schmolz bei  $163-164^{\circ}$ .

0.1479 g Sbst.: 0.1087 g AgCl. — 0.1328 g Sbst.: 0.1038 g AgCl.  
 $C_{21}H_{34}Cl_2O_2$ . Ber. Cl 18.24. Gef. Cl 18.19, 18.37.

b) Äthylester,  $C_{22}H_{36}Cl_2O_2$ : Der in der gleichen Weise wie das entsprechende Methylprodukt dargestellte Ester schmolz bei  $143-145^{\circ}$ .

0.2176 g Sbst.: 0.1556 g AgCl. —  $C_{22}H_{36}Cl_2O_2$ . Ber. Cl 17.58. Gef. Cl 17.76.

#### VI. Abspaltung von 1 Mol. Salzsäure aus den Dihydro-dichlor-abietinsäure-estern.

a) Darstellung des Monohydro-monochlor-methylabietinats,  $C_{21}H_{33}ClO_2$ : Nachdem von uns mit gutem Erfolg Eisessig zum Abspalten von 1 Mol. HCl aus der Dihydro-dichlor-abietinsäure benutzt worden war, ließen wir Eisessig auch auf Dihydro-dichlor-methylabietinat einwirken. Jedoch dauerte hier das Erhitzen nur ganz kurz, weil es sich als zweckmäßiger herausgestellt hat, neben dem Monoprodukt unverändertes Produkt zu erhalten als enthalogenisierten Ester. Dihydro-dichlor-methylabietinat wurde ganz kurz mit wasserfreier Essigsäure erhitzt, wobei deutlich Abspaltung von Salzsäure erfolgte. Nach dem Abkühlen schied sich der in Eisessig schwer lösliche unveränderte Dihydro-dichlor-ester aus, welcher durch Filtration getrennt wurde. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingengt und der feste Rückstand im Kolben mit absol. Methylalkohol herausgelöst. Das sich beim Abkühlen in krystalliner Form ausscheidende Produkt wurde noch mehrmals aus Methanol umkrystallisiert. Der Schmp. lag bei  $126^{\circ}$ .

8.740 mg Sbst.: 3.547 mg AgCl. — 6.559 mg Sbst.: 2.632 mg AgCl.  
 $C_{21}H_{33}ClO_2$ . Ber. Cl 10.05. Gef. Cl 10.04, 9.93.

b) Darstellung des Monohydrochlor-äthylabietinats,  $C_{22}H_{35}ClO_2$ : Der Schmp. der genau wie die Methylverbindung erhaltenen, in derben Nadeln auskrystallisierten Substanz lag bei  $82-84^{\circ}$ .

12.657 mg Sbst.: 4.843 mg AgCl. — 8.608 mg Sbst.: 3.376 mg AgCl. — 6.894 mg Sbst.: 2.665 mg AgCl.

$C_{22}H_{35}ClO_2$ . Be.. Cl 9.67. Gef. Cl 9.47, 9.68, 9.56.

Zur Ausführung der Arbeit standen uns von Seiten der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule Mittel zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

### 397. Hans Kautsky: Energie-Umwandlungen an Grenzflächen, III. Mitteil.: H. Kautsky und W. Baumeister: Der Einfluß der polaren Adsorption auf die Hydrierungsgeschwindigkeit von Farbstoffen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 3. August 1931.)

Die vorhergehende Mitteilung<sup>1)</sup> endete mit der Frage nach der Beweglichkeit polar adsorbierter, fluoreszierender Farbstoff-Moleküle und ihrer Zusammenstöße innerhalb einer Grenzfläche. Im Zusammenhang mit der Photoluminescenz interessiert uns diese Frage in Hinblick auf die Dauer der Anregungszustände der belichteten Farbstoffe und auf die möglichen Energie-Ausbeuten bei Energie-Umwandlungen an Grenzflächen. Um einen weiter reichenden Ausblick zu erlangen, untersuchen wir nicht das Verhalten der adsorbierten Farbstoff-Moleküle zueinander, sondern ihre Beziehung gegenüber festgelegten Orten derselben Grenzfläche, die den Farbstoff chemisch umzuwandeln vermögen. Die bestimmte experimentelle Fragestellung lautet: Wie verhält sich das an Kieselsäure-Gel adsorbierte, leicht hydrierbare Methylenblau in Gegenwart von Wasserstoff und Wasser gegenüber dem an derselben Grenzfläche fixierten, äußerst fein dispersen Platin? Durch Messung der Hydrierungsgeschwindigkeit unter verschiedenen Bedingungen soll sich ergeben, ob die Adsorption durch Bildung einer verdichteten, beweglichen Schicht von Farbstoff-Molekülen bzw. -Ionen eine Erhöhung der wirksamen Konzentration des Farbstoffes für die Hydrierungsgeschwindigkeit bedingt, oder ob durch eine örtliche Festlegung der adsorbierten Farbstoff-Moleküle gegenüber den Platin-Teilchen, die wirksame Konzentration so weit herabgesetzt sein kann, daß praktisch nur der in Lösung befindliche Anteil des Farbstoffes, der im Adsorptionsgleichgewicht mit der Oberfläche steht, für die Hydrierung in Betracht kommt. Bei letzterem wird selbstverständlich auch eine Wechselwirkung der adsorbierten Farbstoff-Moleküle untereinander in der Grenzfläche ausgeschaltet.

Die zu untersuchenden Katalysator-Adsorbat-Systeme werden folgendermaßen aufgebaut: An Kieselsäure-Gel werden  $[Pt(NH_3)_4]^{++}$ -Ionen durch polare Adsorption gebunden und das im Vakuum getrocknete Adsorbat mit Wasserstoff bei  $360^{\circ}$  reduziert. Durch diese Arbeitsweise soll ein Zu-

<sup>1)</sup> Photoluminescenz fluoreszierender Farbstoffe an Grenzflächen, B. 64, 2053 [1931].