

## 76. Otto Neunhoeffer und Willibald Pelz: Katalytische Hydrierung organischer Verbindungen mit Kohlenoxyd.

[Aus dem Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Breslau.  
(Eingegangen am 24. Januar 1939.)

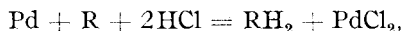
Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf feinverteiltes Palladium ist schon wiederholt untersucht worden. Zuerst stellten Hoppe-Seyler<sup>1)</sup> und kurz darauf Traube<sup>2)</sup> fest, daß Kohlenoxyd und Sauerstoff am Palladiumkatalysator in einer gekoppelten Reaktion Kohlendioxyd und „aktiven“ Sauerstoff geben. Wieland<sup>3)</sup> ließ Kohlenoxyd unter völligem Ausschluß von Sauerstoff in Gegenwart von Wasser auf Palladiumschwarz einwirken und fand bis zu einer gewissen Sättigung des Palladiums eine Umwandlung in Kohlendioxyd und Wasserstoff. Dabei wurde als Zwischenprodukt Ameisensäure festgestellt, die durch das Palladium in Kohlendioxyd und Wasserstoff zerlegt werden soll.

Wenn die Anschauung Wielands in allem den Tatsachen gerecht werden würde, so müßte die Hydrierung einer beliebigen Menge eines geeigneten Wasserstoffacceptors mit Hilfe von Kohlenoxyd und Wasser am Palladiumkontakt möglich sein, wenn man nur für dauernde Wegführung des Kohlendioxyds sorgt. Dies entspricht jedoch durchaus nicht allgemein den Tatsachen. Vielmehr besteht nach unseren Versuchen eine starke Einschränkung in der Auswahl der Acceptoren, und zwar sind gerade solche beim Arbeiten mit Kohlenoxyd besonders geeignet, die sich bei derselben Versuchsanordnung, jedoch unter Verwendung von Wasserstoff als gänzlich ungeeignet erweisen.

Weiter müßten sich Ameisensäure und Wasserstoffacceptor am Palladiumkontakt in Hydroprodukt und CO<sub>2</sub> umsetzen, was mit den von uns verwendeten Katalysatoren jedoch durchaus nicht der Fall ist. Hier besteht jedoch ein prinzipieller Unterschied zwischen unseren Katalysatoren und denen Wielands. Nitrobenzol und Ameisensäure setzen sich mit dem Wielandschen Palladiummohr sehr heftig zu Anilin und CO<sub>2</sub> um, während unser Palladium-Aktivkohle-Katalysator in diesem Fall völlig wirkungslos ist. Ebenso zersetzt unser Katalysator Ameisensäure nicht, während dies der Wielandsche, wenn auch langsam, tut. Eine Deutung dieser Tatsachen soll jedoch erst nach der Besprechung der weiteren Versuchsergebnisse gegeben werden. Da diese jedoch auf den ersten Blick als zusammenhangslos erscheinen könnten, seien einige Erwägungen grundsätzlicher Natur vorausgeschickt.

Palladiumkatalysatoren hydrieren im allgemeinen nur aliphatische Doppelbindungen und Nitroverbindungen, nicht aber aromatische Systeme und Ketone oder Aldehyde. Bei letzteren machen diejenigen eine Ausnahme, die die Aldehyd- bzw. Ketogruppe in direkter Nachbarschaft eines Benzolkerns haben. Sie werden zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduziert. Die Hydrierungen gehen nach unserer Erfahrung in saurer, insbesondere salzsaure Lösung besser als in neutraler oder gar alkalischer.

Man kann die Hydrierung mit Palladiumkatalysatoren in der Weise zu erklären versuchen, daß eine Reduktion mit Metall und Säure stattfindet:



wobei das gebildete Palladiumchlorür immer wieder durch den Wasserstoff in bekannter Weise zum Metall reduziert würde. Wir hätten es mit einer

<sup>1)</sup> B. 16, 117 [1883]

<sup>2)</sup> B. 16, 123 [1883]

<sup>3)</sup> B. 45, 679 [1912].

gekoppelten Reaktion zu tun, bei der die durch die Hydrierung freiwerdende Energie denjenigen Energiebedarf deckt, der durch die Umsetzung des Palladiums mit der Säure zu Palladiumsalz und Wasserstoff entsteht. Unter der Voraussetzung, daß das Palladiumsalz als Komplexverbindung, z. B.  $H_2PdCl_4$ , vorliegt, verbraucht die Entwicklung molekularen Wasserstoffs aus dem Metall etwa 31 kcal pro Mol<sup>4)</sup>. Dies ist etwas weniger als bei der Hydrierung aliphatischer Doppelbindungen frei wird, so daß dieser Prozeß ohne weiteres auf diese Weise erklärt werden könnte. Noch günstiger würden die Verhältnisse bei der Reduktion der Nitroverbindungen liegen; hier werden pro Mol umgesetzten Wasserstoffs etwa 43 kcal frei. Schwieriger wäre schon die Hydrierung hydroaromatischer Verbindungen, z. B. des Cyclohexens, zu erklären, da die freiwerdende Wärmemenge nur etwa 23 kcal beträgt; jedoch wäre dabei ein Festhalten an dem genannten Reaktionsmechanismus noch vertretbar, da die Überlegungen ja nur Überschlagswerte geben. Sehr einleuchtend erscheint es dagegen, daß durch Palladiumkatalysatoren Wasserstoff nicht auf aromatische Systeme übertragen wird, da hierbei pro Mol umgesetzten Wasserstoffs weniger als 18 kcal frei werden. Unerklärlich bleibt die Reduktion des Acetophenons zum Äthylbenzol, die pro Mol Wasserstoff nur 15 kcal liefert. Wenn trotz dieses offensichtlichen Mangels die Versuchsergebnisse vorläufig an Hand dieser Überlegungen weiter besprochen werden, so geschieht es deshalb, weil sie infolge ihrer Einfachheit eine leichte Einordnung der Resultate ermöglichen und das Aufsuchen weiterer Gesichtspunkte nicht einengen.

Unsere Anschauung würde fordern, daß die mit Wasserstoff am Palladiumkontakt hydrierbaren Verbindungen an demselben Katalysator auch mit Kohlenoxyd und Wasser bzw. Säure, hydrierbar sind, da ja das Kohlenoxyd aus Palladiumsalzlösungen ebenfalls Metall abscheidet. Andererseits dürfte die Hydrierung mit Kohlenoxyd nur mit Palladiumkatalysatoren einwandfrei möglich sein, da dieses das einzige Metall ist, das durch Kohlenoxyd aus seinen Salzlösungen ohne Schwierigkeiten abgeschieden wird. Diese letztere Beschränkung gilt mit gewissen Einschränkungen tatsächlich, soweit es das Arbeiten bei Zimmertemperatur betrifft. Bei Verwendung von Platin gelingen die unten angegebenen Reaktionen nur, wenn eine ganz ungewöhnlich hohe Katalysatorkonzentration angewendet wird. Nickel versagt vollständig.

Die Hydrierung mit Kohlenoxyd kann jedoch durchaus nicht auf sämtliche mittels Wasserstoffs hydrierbare Substanzen übertragen werden. Zwar wird *p*-Nitro-benzoesäure — wenn auch sehr langsam — zur *p*-Amino-benzoesäure reduziert, jedoch schon beim Nitrobenzol versagt die Hydrierung mit Kohlenoxyd. Auch Cyclohexen konnte bei Anwendung von Kohlenoxyd nicht hydriert werden. Dagegen gelang es, in den Chinonen sehr geeignete Acceptoren für die Hydrierung mit Kohlenoxyd zu finden. Am raschesten wird Benzochinon hydriert. Es folgen dann mit abnehmender Geschwindigkeit Toluochinon, Thymochinon, Phenanthrenchinon und 2.5-Dioxychinon. Anthrachinon gibt keine verwertbaren Ergebnisse mehr, während 2-Oxy-naphthochinon überhaupt nicht angegriffen wird.

Nach orientierenden Vorversuchen erwies es sich als zweckmäßig, in der Weise zu arbeiten, daß das Kohlenoxyd während der Hydrierung ständig

<sup>4)</sup> Sämtliche Zahlen sind aus den Angaben in den Tafeln von Landolt-Börnstein-Roth errechnet.

durch eine Umlaufpumpe durch ein Absorptionsgefäß mit starker Kalilauge gedrückt wurde, um das bei der Reaktion gebildete Kohlendioxyd zu absorbieren, denn schon geringe Mengen Kohlendioxyd hemmen die Reaktion merklich.

Die Abhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration entspricht bei der Verwendung von Kohlenoxyd unseren Überlegungen durchaus. Die besten Ergebnisse werden bei einer Salzsäurekonzentration zwischen 3 und 10% erzielt. In rein wäßriger Lösung betrug dagegen die Geschwindigkeit der Hydrierung nur etwa  $\frac{1}{4}$  von derjenigen in saurer Lösung. In stärkerer Säure erleidet das verwendete Chinon sekundäre Veränderungen.

Meist setzt der Kohlenoxydverbrauch erst nach einer gewissen Zeit ein. Dies rührt wohl davon her, daß der Katalysator zu Anfang einer Umformung unterworfen ist. Die Kohlenoxyd-Hydrierung mit Platinkatalysatoren gibt dafür einige Anhaltspunkte. Wenn man einen Platinkatalysator verwendet, der durch Reduktion von Platinoxyd dargestellt ist, so erweist er sich für die Kohlenoxydhydrierung als kaum wirksam, wenn die Reduktion des Oxyds mit Wasserstoff vorgenommen wurde. Eine viel höhere Wirksamkeit erzielt man dagegen durch Reduktion des Platinoxyds mit Kohlenoxyd.

Bei dem Versuch, die Hydrierungsgeschwindigkeiten bei der Anwendung von Kohlenoxyd einerseits und von Wasserstoff andererseits zu vergleichen, wurde das ganz unerwartete Ergebnis erhalten, daß Palladiumkatalysatoren nicht in der Lage sind, molekularen Wasserstoff auf Benzochinon zu übertragen. Dabei kann es sich durchaus nicht um ein zufälliges Versagen, das bei katalytischen Hydrierungen bisweilen beobachtet wird, gehandelt haben, da der Versuch häufig wiederholt wurde. Wenn bei einem derartigen Ansatz der Wasserstoff aus dem Versuchsgefäß abgepumpt und ohne irgend eine anderweitige Änderung durch Kohlenoxyd ersetzt wurde, konnte in jedem Fall die Hydrierung glatt zu Ende geführt werden. Aus einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff wurde daher zur Hydrierung von Chinon nur das Kohlenoxyd verbraucht.

Unsere Katalysatoren waren im allgemeinen in der Weise dargestellt, daß das Palladium aus einer reinen Chlorürlösung mit Hilfe von Wasserstoff auf einer Trägersubstanz ausgefällt wurde. Dabei hat sich am besten Aktivkohle bewährt. Es wurde jedoch mit ähnlichem Erfolg auch Bariumsulfat und Zuckerkohle verwendet, so daß es ausgeschlossen erscheint, daß irgendwelche Aschenbestandteile der Aktivkohle bei der Reaktion mitwirken. Auch absichtlich dem Katalysator zugesetzte Fremdstoffe beeinflussten die katalytische Wirksamkeit nicht. Ein Katalysator, bei dem das Palladium aus alkalischer Lösung durch Reduktion mit Formaldehyd auf Bariumsulfat gefällt war, lieferte dasselbe Ergebnis. Auch der Katalysator nach Wieland vermag Wasserstoff auf Benzochinon nicht zu übertragen.

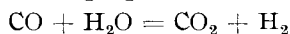
Durch Platinkatalysatoren und Wasserstoff wird Benzochinon dagegen glatt und außerordentlich rasch hydriert; jedoch konnte kein deutlicher Haltepunkt bei der Stufe des Hydrochinons wahrgenommen werden, vielmehr ging die Hydrierung unter Eliminierung einer Hydroxylgruppe mit ziemlich gleichmäßiger Geschwindigkeit bis zum Cyclohexanol.

Ebenso wie beim Benzochinon gelang es nicht, Toluchinon mit Wasserstoff und Palladiumkatalysatoren in Toluhydrochinon überzuführen. Thymochinon nahm sehr langsam und unvollständig Wasserstoff auf, besser

2.5-Dioxy-chinon, Anthrachinon und Phenanthrenchinon, so daß sich bei der Wasserstoffhydrierung ziemlich genau die umgekehrte Reihenfolge der Hydrierbarkeit ergibt, wie bei der Kohlenoxydhydrierung.

Die scheinbar widersprechenden Ergebnisse lassen sich unter folgenden Gesichtspunkten zusammenfassen: Die Hydrierung des Chinons ist eine Reaktion an einem idealreversiblen System. Nitroverbindungen setzen sich zwar nach Connant<sup>5)</sup> mit einer Reihe von reduzierten Phasen reversibler Systeme um und ergeben so ein „scheinbares“ Potential; trotzdem ist ihre Reduktion durchaus nicht als reversibel zu betrachten. Man kann ihnen höchstens eine Zwischenstellung zwischen idealreversiblen und völlig irreversiblen Systemen einräumen. Die Hydrierung einfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist bei Zimmertemperatur zweifellos irreversibel. Man könnte sich nicht denken, daß ein gesättigter Kohlenwasserstoff einer Elektrode gegenüber potentialbildend wirkt. Es ist nun offensichtlich so, daß die Kohlenoxydhydrierung die reversiblen Systeme bevorzugt, die Wasserstoffhydrierung dagegen die irreversiblen. Auch die Abstufung der Hydrierbarkeit könnte einer Abstufung der Reversibilität entsprechen, die bei der Potentialbildung an der stromlosen Elektrode nicht zum Ausdruck kommt. Die Tatsache, daß reversible Systeme mit Wasserstoff und Palladium nicht hydrierbar sind, läßt sich so erklären, daß der Wasserstoff am Palladiumkatalysator mit einer außerordentlich geringen Menge „aktiven Wasserstoffs“ im Gleichgewicht steht. Dieser aktive Wasserstoff soll diejenige Substanz sein, die bei der Hydrierung in irgend einer Weise angelagert wird. Deren Menge im Katalysator muß, da eine Hydrierung nicht stattfindet, kleiner sein, als dem Hydrierungs-Dehydrierungs-Gleichgewicht des Systems Chinon-Hydrochinon entspricht. Das ist zwar nach den Berechnungen von Gillespie<sup>6)</sup> eine außerordentlich geringe Menge; irreversibile Systeme sind aber dennoch in der Lage, dem Katalysator auch diese geringen Mengen zu entziehen, die dann entweder durch Wiederherstellung des Gleichgewichtszustandes oder auf einem anderen Weg wieder nachgeliefert werden müssen. Daß es sich dabei tatsächlich meist um ein anderes Reaktionsschema als die Einstellung des Gleichgewichts handelt, machen die Ergebnisse der Kohlenoxydhydrierung wahrscheinlich.

Es ist wahrscheinlich, daß diejenigen Prozesse, die zur Bildung des Wasserstoffs aus dem Kohlenoxyd führen, ebenfalls reversibel sind, da ja die Zusammenfassung dieses Vorgangs:



nichts anderes als das sogenannte Wassergasgleichgewicht darstellt. Wenn aber die Zwischenstufen, über die die Einstellung dieses Wassergasgleichgewichts verläuft, alle reversibel sind, so ist nicht ohne weiteres zu entscheiden, auf welchem Wege nun tatsächlich der Wasserstoff gebildet wird. Denn wenn mehrere reversible Prozesse hierzu möglich sind, werden alle, wenn auch mit verschiedener Geschwindigkeit, zur Bildung des Wasserstoffs beitragen. Wir sind also durchaus berechtigt, mit der Anschauung, daß der Wasserstoff aus Metall und Wasserstoff-Ion gebildet wird, zu arbeiten. Der zweite Weg der Wasserstoffbildung, der über die Ameisensäure führt, scheint außer dem Palladium eines weiteren katalytischen Faktors zu bedürfen, und zwar ist anzunehmen, daß in dem Katalysator Wielands, bei dem die

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1083 [1927].

<sup>6)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 3969 [1931].

Wasserstoffbildung sicherlich in einem erheblichen Maß den Weg über die Ameisensäure einschlägt, geringe Spuren von Alkali sehr fest eingebaut sind, die diesen Effekt hervorrufen.

Da bei der Kohlenoxydhydrierung die reversiblen Systeme angegriffen werden, muß man annehmen, daß die Konzentration des „aktiven Wasserstoffs“ durch diejenigen Prozesse, die die Bildung des Wasserstoffs aus dem Kohlenoxyd bedingen, so hoch wird, daß sie den aus der Dehydrierung des Hydrochinons stammenden Wasserstoffdruck überwindet. Die Tatsache dagegen, daß die irreversiblen Systeme mit Kohlenoxyd nicht hydrierbar sind, läßt sich so erklären, daß die vorgelagerten Prozesse von einem gewissen Wasserstoffgehalt des Katalysators abhängig sind. Die Bildung von Wasserstoff in irgendeiner Form wäre dann eine Reaktionskette, die abbricht, wenn der Wasserstoffgehalt des Katalysators erschöpft ist, was natürlich sehr rasch der Fall ist, wenn ein irreversibler Acceptor zugegen ist, bei einem reversiblen dagegen nicht eintreten kann. Der Wielandsche Katalysator ist im Gemisch von Ameisensäure und Acceptor in der Lage, die Umsetzung zu Kohlendioxyd und Hydroprodukt sowohl für reversible wie für irreversible Systeme zu katalysieren. Vermutlich läßt in diesem Fall die außerordentlich hohe Konzentration des Wasserstoffdonators die oben erwähnte Reaktionskette nicht zum Abbrechen kommen.

Die Kohlenoxydhydrierung reversibler Systeme könnte nicht gelingen, wenn die Einstellung des Gleichgewichts zwischen „aktivem Wasserstoff“ und molekularem Wasserstoff sehr rasch erfolgen würde. Denn dann würde die aus den vorgelagerten Prozessen stammende hohe Konzentration an aktivem Wasserstoff sich so rasch vermindern müssen, daß Hydrierungen ebensowenig wie bei der direkten Zufuhr von Wasserstoff möglich wären. Wenn aber diese Gleichgewichtseinstellung langsam verläuft, so können Hydrierungen mit Wasserstoff nicht so zustande kommen, daß der Acceptor nur „aktiven Wasserstoff“ verbraucht, der immer wieder durch Gleichgewichtseinstellung aus dem molekularen nachgeliefert wird, denn dies würde mit der bisweilen hohen Hydrierungsgeschwindigkeit nicht in Einklang zu bringen sein.

Wir erklären daher den Ablauf einer Wasserstoffhydrierung in der folgenden Weise: Der „aktive Wasserstoff“ ist einatomig; er addiert sich als solcher, und zwar nur ein Atom an ein Molekül des Acceptors. Dieses nimmt hierdurch radikalartige Natur an. Auf dieses Radikal wirkt ein Molekül Wasserstoff in der Weise ein, daß sich ein Atom an das Radikal, das zweite jedoch an den Katalysator addiert, der dadurch wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückgeführt wird.

### **Beschreibung der Versuche.**

Die Apparatur für die Hydrierung mit Kohlenoxyd war in der folgenden Weise aufgebaut: Die Schüttelente, die als Reaktionsgefäß diente, war mit ihren beiden seitlichen Ansätzen in eine in sich geschlossene Leitung eingeschaltet, in der sich eine Umlaufpumpe und ein Absorptionsgefäß für Kohlendioxyd befanden. Als Umlaufpumpe diente ein Gummiball, der mittels eine Exzenters zusammengedrückt und ausgedehnt wurde, in Verbindung mit zwei Gummiventilen. In den Leitungskreis mündete die Zuführung vom Gasometer, die ebenfalls ein Ventil enthielt, damit sich die Druckstöße der Umlaufpumpe nicht auf die Sperrflüssigkeit des Gasometers übertragen. Mit

Hilfe eines Schwimmers im Niveaugefäß des Gasometers, der mit einer Schreibfeder verbunden war, konnte der Gasverbrauch auf eine rotierende Trommel aufgetragen werden. Die so erhaltene Geschwindigkeitskurve weist zwar eine leichte Verzerrung auf, da das äußere Niveau der Sperrflüssigkeit um einen unterschiedlichen Betrag höher war als das im Gasometer, genügt jedoch für die meisten Zwecke vollauf.

Bei der Hydrierung der Chinone nahm der Kohlenoxydverbrauch meist sehr stark ab, nachdem die Umsetzung etwa zur Hälfte beendet war, vermutlich wegen der Ausscheidung schwerlöslicher Chinhydrone. Der Knickpunkt der Kurve liegt bei den einzelnen Hydrierungen nicht immer genau an derselben Stelle, da das Auskrystallisieren des Chinhydrons etwas vom Zufall abhängig ist.

**Palladium-Aktivkohle-Katalysator:** In eine Palladiumchlorürlösung, die 10 g Palladium in 500 ccm Lösung enthält, werden 40 g Aktivkohle eingetragen. Man erhitzt auf dem Wasserbad und leitet unter anfänglichem kräftigen Umschwenken einen lebhaften Wasserstoffstrom durch die Suspension.

Wenn dabei der Luftsauerstoff nicht ausgeschlossen wird, so macht sich regelmäßig ein starker Formaldehydgeruch bemerkbar. Der Formaldehyd bildet sich vermutlich durch die gleichzeitige Einwirkung von Wasserstoff und Sauerstoff auf die Kohle in Gegenwart des Palladiums.

Der Zutritt von Luftsauerstoff ist nach Möglichkeit auszuschließen, da sonst einerseits die Ausfällung des Palladiums erschwert wird und andererseits Knallgasexplosionen zu befürchten sind, die durch an der Gefäßwand eintrocknende Katalysatorenteilchen ausgelöst werden. Nach 10 Min. kann der Wasserstoffstrom verlangsamt werden, nach einer weiteren halben Stunde läßt man unter langsamem Durchleiten von Wasserstoff erkalten. Die Ausfällung des Palladiums ist nie ganz vollständig. Man saugt ab und trocknet im nicht evakuierten Exsiccator. Bei schwachem Erwärmen und beim Einströmen von Luft in ein evakuiertes Gefäß, in dem sich der Katalysator befindet, entzündet sich dieser. Der Vorzug der Aktivkohle als Trägersubstanz beruht vermutlich auf ihrer bekannten Fähigkeit, Verharzungsprodukte zu adsorbieren. Ihre Bildung ist bei Reaktionen an ungesättigten Verbindungen fast unvermeidlich. Durch Umhüllen der Katalysatoren führen diese Verharzungsprodukte zu dessen Schädigung, auch wenn kein eigentliches Katalysatormetall vorhanden ist. Offensichtlich adsorbiert die Aktivkohle das Katalysatormetall und die Verharzungsprodukte an verschiedenen Stellen ihrer Oberfläche; denn der Aktivkohle-Katalysator ist auch gegenüber weniger reinen Substanzen verhältnismäßig aktiv und behält seine Aktivität lange.

Die übrigen Katalysatoren wurden entweder nach dieser Vorschrift mit sinngemäßen Abwandlungen oder nach den bekannten Vorschriften der Literatur hergestellt.

Der Normalansatz einer Hydrierung war  $\frac{1}{100}$  Mol Substanz. 0.25 g Katalysator mit etwa 0.05 g Palladiumgehalt und 25 ccm  $n_{1-}$ -wäßr. Salzsäure. Auf vollständige Lösung der zu hydrierenden Substanz braucht erfahrungsgemäß meist kein besonderer Wert gelegt zu werden.

**Benzochinon: Doppelter Ansatz.** Kohlenoxydverbrauch in den ersten 38 Min. mit ziemlich gleichmäßiger Geschwindigkeit etwa 300 ccm. Dann ging die Hydrierung nur noch mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 ccm pro Stde. weiter, jedoch ohne Schwierigkeit bis zur Aufnahme der berechneten

Menge. Die Aufarbeitung ergab Hydrochinon, das zur weiteren Charakterisierung in das Diacetat übergeführt wurde.

Toluchinon: Kohlenoxydverbrauch 110 ccm in 29 Min., d. h. nicht ganz die für die Chinhydronbildung berechnete Menge; weitere Aufnahme sehr langsam, jedoch bis zur berechneten Menge. Erhalten Toluhydrochinon, charakterisiert als Diacetat.

Thymochinon: Kohlenoxydverbrauch in der 1. Stde. 55 ccm, dann stetige Abnahme, nach 10 Stdn. waren etwa 200 ccm verbraucht (89% d. Th.) Erhalten Thymohydrochinon, charakterisiert als Diacetat.

2.5-Dioxy-chinon: Kohlenoxydverbrauch in der 1. Stde. 20 ccm, dann ständig langsamer, in der 12. Stde. nur noch 2 ccm. Nach Aufnahme der zur Chinhydronbildung nötigen Menge blieb die Hydrierung stehen. Die Aufarbeitung erfolgte in Kohlensäureatmosphäre, das Reaktionsprodukt wurde sofort acetyliert. Es gelang so, das erwartete 1.2.4.5-Tetracetoxybenzol zu isolieren.

Phenanthrenchinon: Kohlenoxydverbrauch in der 1. Stde. 30 ccm, Gesamtverbrauch 170 ccm in 34 Stdn. Das Reaktionsprodukt wurde acetyliert und als Hydrophenanthrenchinon-diacetat charakterisiert.

Anthrachinon: In wäßr. salzsaurer Lösung Kohlenoxydverbrauch 80 ccm in 34 Stdn., in alkohol. salzsaurer Lösung 60 ccm in 14 Stdn. Es war jedoch keines der bekannten Reduktionsprodukte des Anthrachinons nachzuweisen.

*p*-Nitro-benzoessäure: Kohlenoxydverbrauch gleichmäßig 3 ccm pro Stunde. Es wurde abgebrochen, ehe die theoretische Menge aufgenommen war. *p*-Amino-benzoessäure wurde als Hydrochlorid isoliert.

2-Oxy-naphthochinon: kein Kohlenoxydverbrauch. Ebenso bei Zimtsäure, Cyclohexen, Nitrobenzol und Acetophenon.

Platin als Katalysator:  $\frac{2}{100}$  Mol Benzochinon in 50 ccm  $n_{11}$ -Salzsäure und 50 mg Platinkatalysator, dargestellt aus Platinoxid durch Reduktion mit Wasserstoff, ergaben keinen Kohlenoxydverbrauch. Als diesem Ansatz 0.2 g mit Kohlenoxyd reduziertes Platinoxid zugesetzt wurde, begann die Hydrierung. Der Gesamtverbrauch betrug 260 ccm, die Aufarbeitung ergab Hydrochinon. Weitere Ansätze erwiesen die Überlegenheit des mit Kohlenoxyd dargestellten Katalysators, jedoch war auch dieser nur in der angegebenen hohen Konzentration wirksam.

Hydrierung mit Wasserstoff: Benzochinon ließ sich in demselben Ansatz wie bei der Kohlenoxyd-Hydrierung beschrieben, mit Palladium als Katalysator und Wasserstoff nicht hydrieren. Nach Abpumpen des Wasserstoffs aus der Ente und Anschalten an die Kohlenoxyd-Hydrierapparat begann die Hydrierung sofort und verlief in der oben beschriebenen Weise. Eine Wiederholung des Versuchs erbrachte dasselbe Ergebnis.

Toluchinon: Kein Wasserstoffverbrauch. Nach Abpumpen des Wasserstoffs Kohlenoxydverbrauch wie oben.

Thymochinon: Wasserstoffverbrauch in 10 Stdn. 175 ccm. Die Hydrierung ging nicht zu Ende.

2.5-Dioxy-chinon: Wasserstoffverbrauch nach 1 Stde. 115 ccm, nach 2. Stdn. 125 ccm, nach 16 Stdn. 225 ccm.

Phenanthrenchinon: Wasserstoffaufnahme 120 ccm in 15 Min.