

Gemisch wurde anschließend mit 50 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bis zur Entfärbung geschüttelt und dann der Überschuß mit  $n_{10}$ -Jod zurücktitriert (Stärke). Verbr. 22.8 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , ber. 22.7 ccm.

#### Jodometrische Bestimmung von Dichlorsulfid.

Eine Lösung von 0.0431 g  $\text{SCl}_2$  (Sdp. 59°) in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde unter lebhaftem Umschwenken zu 2 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser gegeben. Das Gemisch wurde anschließend mit 25 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bis zur Entfärbung geschüttelt und dann der Überschuß mit  $n_{10}$ -Jod zurücktitriert (Stärke). Verbr. 8.0 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , ber. 8.3 ccm.

#### Umsetzung von Unterchloriger Säure mit Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung und bei Gegenwart von Kaliumjodid.

50 ccm Schwefelwasserstoffwasser, die 5.35 ccm  $n_{10}$ -Jod entsprachen und somit 0.00912 g  $\text{H}_2\text{S}$  enthielten<sup>12)</sup>, wurden mit 2 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser versetzt. Dann wurden 12.5 ccm  $n_{10}$ -Salzsäure zugefügt und anschließend sofort unter ständigem Umschwenken 20 ccm einer wäßr. Lösung von Unterchloriger Säure<sup>13)</sup>, die 25.3 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entsprachen und somit 0.0664 g  $\text{HOCl}$  enthielten. Das ausgeschiedene Jod wurde durch Schütteln mit 25 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  reduziert und die überschüssige Thio-sulfatlösung mit  $n_{10}$ -Jod gegen Stärke rückgemessen. Verbr. 20.1 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , ber. 20.0 ccm.

#### Jodometrische Bestimmung von Phenylchlorsulfid.

Eine Lösung von 0.1461 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}^{14)}$  (Sdp.<sub>12</sub> 77—78°) in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde unter lebhaftem Umschwenken zu 2 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser gegeben. Das Gemisch wurde anschließend mit 25 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung geschüttelt und der Überschuß mit  $n_{10}$ -Jod zurücktitriert (Stärke). Verbr. 10.2 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , ber. 10.1 ccm.

Die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wurde im Scheidetrichter abgetrennt, mit Thio-sulfat und Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und bei Zimmertemperatur eingedunstet. Der Rückstand bildete farblose Krystalle vom Schmp. 60°, die im Mischschmelzpunkt mit Diphenyldisulfid keine Erniedrigung zeigten.

## 72. Willy Lautsch und Gertrud Piazolo: Über die Hydrierung von Lignin und ligninhaltigen Stoffen mit Wasserstoff abgebenden Mitteln, insbesondere Alkoholen\*).

[Aus d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide,  
Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]  
(Eingegangen am 31. März 1943.)

Vor einiger Zeit haben wir über die Hydrierung des Lignins in wäßrig-alkalischer Lösung mit Wasserstoff unter Druck berichtet<sup>1)</sup>. Das Ergebnis bestand darin, daß in dem Temperaturgebiet von etwa 250—260° je nach Wahl des Katalysators entweder ein Gemisch von Phenolen oder von cyclischen Alkoholen vom Cyclohexanoltyp erhalten wurde<sup>2)</sup>. Bei Temperaturen

<sup>12)</sup> Bestimmt nach O. Brunck, Ztschr. analyt. Chem. **45**, 541 [1906] sowie gravimetrisch über  $\text{CuS}$ .

<sup>13)</sup> Dargestellt nach R. L. Taylor u. C. Bostock, Journ. chem. Soc. London **101**, 451 [1912].

<sup>14)</sup> H. Lecher u. F. Holschneider, B. **57**, 755 [1924].

\* 55. Mittel. über Lignin von K. Freudenberg und Mitarbeitern.

<sup>1)</sup> K. Freudenberg, W. Lautsch, G. Piazolo u. A. Scheffer, B. **74**, 171 [1941].

<sup>2)</sup> W. Lautsch, Cellulosechem. **19**, 69 [1941].

von 340—350° und hohem Wasserstoffdruck nimmt das Lignin auch in Abwesenheit von Katalysatoren Wasserstoff auf, man erhält ein in 40-proz. Ausbeute des Lignins anfallendes Gemisch von cyclischen Alkoholen, die sich von Cyclopentan und Cyclohexan ableiten, neben höhersiedenden, mehrkernigen Abkömmlingen. Dieses Verfahren ist mit gutem Erfolg auf die Zellstoffablaugen des Sulfit- und Sulfatprozesses anwendbar.

Diese Arbeiten wurden fortgesetzt mit dem Ziel, den zur Hydrierung benötigten elementaren Wasserstoff ganz oder teilweise durch Wasserstoff abgebende Mittel zu ersetzen<sup>3)</sup>.

Versuche, Lignin und ligninhaltige Stoffe mit Wasserstoff abgebenden Mitteln zu hydrieren, sind schon seit langem bekannt. Es sei auf die Versuche mit Tetralin<sup>4)</sup> verwiesen, ferner auf ein im Dtsch. Reichs-Pat. 546941 beschriebenes Verfahren, wonach aus Lignin und ligninhaltigen Stoffen durch Erhitzen mit wasserfreier, alkoholischer Natronlauge in Gegenwart von Metalloxyden auf 200—250° ein Gemisch von sauerstoffhaltigen Ölen unbekannter Konstitution erhalten wird. Dabei ist es fraglich, ob diese Produkte ausschließlich dem Lignin entstammen, da nach Untersuchungen von E. E. Reid, H. Worthington und A. W. Larchar<sup>5)</sup> wasserfreie Alkohole in Gegenwart alkalischer Zusätze Kondensationsreaktionen unterliegen. Nach Untersuchungen von H. Suida und V. Prey<sup>6)</sup> erhält man durch Erhitzen von Säureligninen mit vorzugsweise 10—50-proz. wäßrigem Äthylalkohol in Gegenwart von Calciumhydroxyd ein Gemisch aus Phenolen und Phenolcarbonsäuren bzw. deren Äthern in bis zu 60-proz. Ausbeute des angewendeten Lignins, die während der Reaktion größtenteils als unlösliche Calciumsalze abgeschieden werden und aus diesen durch Behandlung mit Säuren in Freiheit gesetzt werden müssen.

Veranlassung zu den eigenen Versuchen war die schon erwähnte Arbeit von E. E. Reid und Mitarbeitern<sup>5)</sup>, die u. a. gefunden hatten, daß primäre Alkohole durch Erhitzen in wäßrig alkalischer Lösung auf 330—360° quantitativ in die entsprechenden fettsauren Salze übergeführt werden, wobei die äquivalente Menge Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird, entsprechend:  $R \cdot CH_2 \cdot OH + NaOH \rightarrow R \cdot CO_2Na + 4H$ .

Es lag nahe, den in statu nascendi auftretenden Wasserstoff zur Hydrierung von Lignin zu benutzen, zumal die Reaktion sich gerade in dem Temperaturgebiet vollzieht, in welchem das Ligningerüst, wie aus den Ergebnissen der Druckhydrierung hervorgeht, energisch gecrackt wird.

Unterwirft man isoliertes Lignin, z. B. Salzsäurelignin, der Einwirkung einer alkoholisch-wäßrigen Natronlauge bei Temperaturen von 340—350°, so haben sich nach beendeter Reaktion 2 Schichten gebildet: Die obere, dunkelgefärbte, besteht aus den Ligninhydrierungsprodukten, welche durch einfaches Abtrennen größtenteils gewonnen werden können, die untere, wäßrige, enthält neben überschüssigem Alkali fast ausschließlich das durch Dehydrierung des Alkohols entstandene Natriumacetat, welches unter den die optimale Ausbeute an Hydrierungsprodukten liefernden Bedingungen

<sup>3)</sup> Eine kurze Notiz darüber findet sich bei W. Lautsch, Brennstoffchem. **22**, 265 [1941].

<sup>4)</sup> E. H. Boomer, G. H. Argue u. J. Edwards, Canad. Journ. Res., Sect. B. **13**, 337 [1935] (C. **1936** I, 3946).

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 99 [1939].

<sup>6)</sup> B. **74**, 1916 [1941]; vgl. auch Dtsch. Reichs-Pat. 709 943 (C. **1941** II, 2998).

(vergl. Tafel 1, Versuch 1) in etwa 45% der zu erwartenden Menge anfällt, während die andere Hälfte des zugesetzten Alkohols teils zu Äthylen dehydratisiert, teils in Methan und Kohlensäure übergeführt wird. Über die durch Variation des zugegebenen Alkalis und Alkohols gewonnenen Ausbeuten unterrichtet Tafel 1.

Tafel 1.

Abhängigkeit der Ausbeute von der Alkali- und Alkoholkonzentration bei 9- bis 11-stdg. Erhitzung\*) auf 340—350° (im 2-l-Schüttelautoklaven).

Vers. Nr.	An-gew. Salzs.-lignin g	H <sub>2</sub> O ccm	Alkohol ccm	Alkohol in % der Theorie	NaOH g	NaOH in % der von der Alkoholmenge benötigten	Höchster Druck in atü bei °C	Enddruck in atü bei °C	Ausb. in %	
									des Lign.	der Th.
1	100	800	200	177	100	72	290 350°	65 45°	77	97
2	100	800	200	177	140	100	365 350°	—	56.7	
3	100	800	200	177	180	130	440 358°	135 56°	42.1	
4	100	888	112	100	100	128			52.5	

\*) Neuere Versuche haben ergeben, daß ein 1- bis 2-stdg. Erhitzen auf 340° bis 350° genügt.

Man sieht, daß zur Erzielung der höchsten Ausbeute (Vers. Nr. 1) an neutralen Hydrierungsprodukten (77% des angewendeten Lignins, entsprechend 97% der theoretischen Ausbeute, berechnet unter der Annahme, daß im Durchschnitt aus jeder Einheit (178) Propylcyclohexanol und daraus sich ableitende mehrkernige Abkömmlinge (142—136) gebildet werden) etwa doppelt soviel Alkohol benötigt wird, als man theoretisch erwarten sollte (vergl. Vers. Nr. 4)<sup>7)</sup> und daß zum gleichen Zweck weniger Alkali angewendet werden muß, als dieser Alkoholmenge entspricht. Das ist offensichtlich auf die im Anfang zu hohe absolute Alkalikonzentration zurückzuführen, die auf das Lignin humifizierend einwirkt, zumal nicht alles zugesetzte Alkali in Acetat verwandelt wird, da ein Teil des angewendeten Alkohols thermisch dehydratisiert wird. Zum Unterschied von dem von H. Suida u. V. Prey<sup>6)</sup> vorgeschlagenen Verfahren führt die vorliegende Arbeitsweise ausschließlich zu neutralen Hydrierungsprodukten; Phenole oder Phenolcarbonsäuren treten nicht oder nur in Spuren auf.

Im Vers. 1 der genannten Tafel ist das Lignin zum erstenmal vollständig, ohne Zersetzungserscheinungen verflüssigt worden, die wäßrige Lösung enthält nach Abtrennung der neutralen Hydrierungsprodukte nur überschüssiges Alkali, ferner Alkaliacetat, Carbonat und Spuren von fettsauren Natriumsalzen. Es erhebt sich daher die Frage, ob die beinahe theoretische Ausbeute an Hydrierungsprodukten nicht z. Tl. auf Kondensationsreaktionen des Lignins und seiner Abbauprodukte mit dem zugesetzten

<sup>7)</sup> Berechnet unter der Annahme, daß je Lignineinheit (178 g) 7 Mol H<sub>2</sub> benötigt werden, die  $\frac{[C_2H_5.OH].14}{4} = 161$  g Alkohol entsprechen.

Alkohol und dessen Dehydrierungsprodukten zurückzuführen ist, da bei der Reaktion die Oxydationsstufe des Aldehyds durchlaufen wird. Um diese Frage zu klären, wurde eine Kohlenstoffbilanz aufgestellt, indem auf Grund von Elementaranalysen ermittelt wurde, wieviel Kohlenstoff von dem angewendeten Lignin-Kohlenstoff sich in den Hydrierungsprodukten wiederfindet. Das Ergebnis ist aus der Tafel 2 ersichtlich.

Tafel 2.  
Kohlenstoffbilanz

(je 100 g Salzsäurelignin, 95 g trocken, wurden mit einem Gemisch aus 800 ccm Wasser und 200 ccm Alkohol 11 Stdn. auf 340—350° erhitzt, unter Zusatz der in Spalte 2 genannten Alkalimenge).

Vers. Nr.	Zugesetztes NaOH in g	Zur Hydrierung angew. (ber. a. d. CH-Gehalt des verwendeten Salzsäure-Lignins)		Wiedergefunden in den Hydrierungsprodukten (ber. a. d. CH-Gehalt des Neutralkörpergemisches)		Ausb. an neutralen Hydrierungsprodukten in % d. Lign.
		C in g	H in g	C in g	H in g	
1	100	59.1	5.55	59.8	7.22	75.6
2	140	59.1	5.55	50.4	6.3	60.7

Unter den optimalen Bedingungen (Vers. Nr. 1) werden von den in Gestalt von Salzsäurelignin angewendeten 59.1 g Kohlenstoff 59.8 g als neutrale Hydrierungsprodukte wiedergewonnen, während im Vers. 2, welcher infolge Zugabe von mehr Natriumhydroxyd (140 g) nur eine Ausbeute von 60.7% ergab, nur 50.4 g Kohlenstoff wiedergefunden wurden. Aus beiden Versuchen ist zu entnehmen, daß der zugesetzte Alkohol oder dessen Dehydrierungsprodukte keine Kondensation, oder wenigstens nicht in nachweisbarer Menge, mit den Ligninhydrierungsprodukten eingegangen sind.

Das aus insgesamt 9 Hydrierungsansätzen aus Salzsäurelignin unter den optimalen Bedingungen (vergl. Vers. 1, Tafel 2) gewonnene Neutralkörpergemisch wurde durch Destillation unter vermindertem Druck in verschiedene Fraktionen zerlegt, deren Siedepunkt, Konsistenz und mengenmäßigen Anteil Tafel 3 zeigt:

Tafel 3.

Fraktion Nr.	Sdp. ° C	Druck mm	Anteil in %	Konsistenz
1	54—120	79	17.7	leicht beweglich
2	120—160	76—78	16.7	leicht beweglich
3	125—150	11—13	9.5	leicht beweglich
4	150—175	13	8.7	ölig
5	110—160	0.01	12.2	zähflüssig
6	160—200	0.01	7.3	bei Zimmertemperatur fest
Rückstand			28.0	bei Zimmertemperatur fest

Als Rückstand verblieb ein nicht destillierbares, bei Zimmertemperatur zu einer glasigen Masse erstarrendes Harz (28% des Gemisches). Aus den Fraktionen 1—4 ließen sich durch mehrmalige Destillation, unter ver-

mindertem, zuletzt unter normalem Druck, die in Tafel 4 aufgeführten, konstant siedenden Fraktionen 1—8 herausarbeiten, die, wie Tafel 4 zeigt, einen Kohlenstoffgehalt von 80—84% und einen Wasserstoffgehalt von 13—11% besitzen. Alle Anteile enthalten aktiven Wasserstoff, etwa 0.3—0.5%. Ihr nach Rast gefundenes Molgewicht schwankt zwischen 100 und 160. Berechnet man den an aktiven Wasserstoff gebundenen Sauerstoff aus den gefundenen Werten für aktiven Wasserstoff, so ergibt sich, daß praktisch der gesamte Sauerstoff in Gestalt von Hydroxylsauerstoff vorliegt. Aus der in der letzten Spalte gemachten Angabe über die Zahl der Atome Sauerstoff pro Mol. ist ersichtlich, daß die Fraktionen zu 30—50% aus Kohlenwasserstoffen bestehen. Versuche, diesen Anteil dadurch abzutrennen, daß man das Gemisch benzoyleerte, um den Siedebereich des alkoholischen Anteils des Gemisches durch Veresterung zu erhöhen und um ihn damit durch fraktionierte Destillation abtrennen zu können, schlugen fehl, weil die Ester während der Destillation Benzoesäure abspalteten.

Tafel 4.

Frakt. Nr.	Sdp. ° C	Druck mm	C %	H %	Akt. H %	O als Rest des (C + H)-Geh. in %	Ober. aus akt. H	Mol.-Gew.	Atome Sauerstoff je Mol.
1	166—168	normal	79.86	12.78	0.53	7.36	8.48	108	0.5
2	172.5	normal	78.90	12.70	0.38	8.40	6.08	133	0.7
3	180—182	normal	80.51	12.68	0.34	6.81	5.44	168	0.7
4	198—203	normal	81.25	10.54	0.45	8.21	7.20	193	1.0
5	203—205	normal	81.06	13.53	0.32	5.41	5.12	184	0.6
6	106—108	15	84.18	12.13	0.25	3.61	4.00	154	0.4
7	117—119.5	15	83.09	11.31	0.32	5.60	5.12	170	0.6
8	120—123.5	14	83.53	11.37	0.30	5.10	4.80	158	0.5

Da es nicht gelang, aus dem Neutralkörpergemisch durch fraktionierte Destillation definierte Substanzen herauszuarbeiten, kann lediglich auf Grund der Ergebnisse der Elementaranalyse ein ungefähres Bild von der Zusammensetzung aller Fraktionen des destillierbaren Anteils entworfen werden. Da der Sauerstoff auf Grund von Zerewitinoff-Bestimmungen fast ausschließlich als Hydroxylsauerstoff vorliegt, kann er in einfacher Weise eliminiert und aus dem zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff das C—H-Verhältnis errechnet werden. Die Tafel 5 unterrichtet über die analytischen Daten der nach Tafel 2, Vers. 2, erhaltenen Hydrierungsprodukte, und zwar über die Zusammensetzung des Gemisches der Neutralkörper sowie von aus diesem gewonnenen 5 Fraktionen und der diesen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe.

Den Methoxylwerten kommt keine reelle Bedeutung zu, da auch methoxylfreie, cyclische Alkohole, wie Cyclopentanol, 1-Methyl-cyclohexanol-(4) usw., unter den Bedingungen der Zeisel-Bestimmung Methoxyl vortäuschen. Methoxylgruppen können auch auf Grund der Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs nicht vorliegen, da diese Werte ausschließlich Hydroxyl-, aber keinen Äther-Sauerstoff zulassen.

Unmittelbare Schlüsse auf die Konstitution können aus der Zusammensetzung der den einzelnen Fraktionen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe

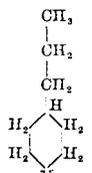
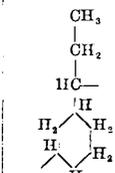
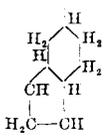
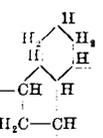
Tafel 5.  
Neutralkörper einer Hydrierung nach Vers. 2, Tafel 2.

	Sdp. ° C	Druck mm	C %	H %	OCH <sub>3</sub> %	Mol.- Gew.	Verhältnis C:H im zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff C <sub>n</sub> H <sub>xn</sub>
Neutralkörper- gemisch . . . .			83.14	10.36	1.32		C <sub>n</sub> H <sub>1.50 n</sub>
Fraktion 1 . . .	100--165	760	79.95	13.20	4.77	141	C <sub>n</sub> H <sub>1.98 n</sub>
Fraktion 2 . . .	52--106	9	83.84	12.46	0.14	161	C <sub>n</sub> H <sub>1.78 n</sub>
Fraktion 3 . . .	108--136	9	83.30	10.58	0.20	178	C <sub>n</sub> H <sub>1.52 n</sub>
Fraktion 4 . . .	230--270	9	84.12	10.40	1.18	208	C <sub>n</sub> H <sub>1.48 n</sub>
Fraktion 5 . . .	300--315	0.5	85.83	9.75	0.52	267	C <sub>n</sub> H <sub>1.36 n</sub>
Nicht dest. Rückstand . .	>315	0.5	86.66	8.82	1.95	285	C <sub>n</sub> H <sub>1.22 n</sub>

nicht gezogen werden. Aus dem Abfall des Wasserstoffgehalts bei gleichzeitigen Anstieg des Siedepunkts wird man eher auf eine zunehmende Verzweigung, d. h. Vernetzung zu größeren Aggregaten als auf das Vorliegen von Doppelbindungen zu schließen haben. Vielleicht ist mit beidem zu rechnen. Will man sich von diesen Werten ein ungefähres Bild machen und sich dabei auf die bisher bewährte Phenylpropanstruktur des Lignins stützen, so könnte man die folgenden vom Propylcyclohexan sich ableitenden Kohlenwasserstoffeinheiten in Betracht ziehen (vergl. Tafel 6).

Tafel 6.

Vergleich der den Fraktionen in Tafel 5 zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe mit einigen vom Propylcyclohexan sich ableitenden Einheiten.

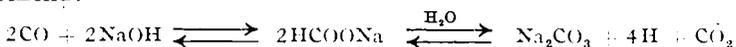
Frakt. Nr. aus Taf. 5	Ber. a. d. gef. Werten d. Elementaranalyse einiger Fraktionen aus Tafel 5	Verhältnis C : H			
		Berechnet für die Kohlenwasserstoffeinheiten			
					
		C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>1.78 n</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>1.15 n</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>1.33 n</sub>
1	C <sub>n</sub> H <sub>1.98 n</sub> . . . . .	x			
2	C <sub>n</sub> H <sub>1.78 n</sub> . . . . .		x		
4	C <sub>n</sub> H <sub>1.48 n</sub> . . . . .			x	
5	C <sub>n</sub> H <sub>1.36 n</sub> . . . . .				x

Die in der Tafel 6 für die Fraktionen 1 und 2 diskutierten Formulierungen sind unmittelbar aus den Freudenbergischen Einheiten des Lignins durch Hydrogenolyse von Äthern, Hydroxylen und Absättigung von Doppelbindungen herzuleiten, die für die Fraktionen 4 und 5 zur Diskussion gestellten

Formulierungen wären, was die Verzweigungen am Kern und am angegliederten Fünfring anlangt, durch Wasserabspaltungen aus in den Einheiten vorgebildeten oder im Zuge der Hydrolyse und Hydrogenolyse entstehenden Hydroxylen entstanden zu denken. Es käme danach zu einer Neubildung von C—C-Bindungen während der Hydrierung.

Die Hydrierung mit Alkoholen ist nicht auf die Anwendung von Äthanol beschränkt, auch Methylalkohol kann, wie Vers. 3 der Tafel 7 lehrt, verwendet werden. Das in rund 40-proz. Ausbeute erhaltene Gemisch an neutralen Ligninhydrierungsprodukten konnte durch Anwendung der theoretisch erforderlichen Methanolmenge gewonnen werden ( $\frac{[\text{CH}_3 \cdot \text{OH}] \cdot 14}{6} = 75 \text{ g Methanol je Lignineinheit [178]}$ ). Die Arbeitsweise ist auch auf ligninsulfonsaure Salze anwendbar (Vers. 1, Tafel 7), wobei, auf schwefelfreies Lignin bezogen, die entsprechende Ausbeute an neutralen Hydrierungsprodukten erhalten wird. Man kann auch den Ligninanteil von vergorenen, den Gärungsäthylalkohol noch enthaltenden Sulfitablaugen (Maischen) hydrieren, indem man diese nach Zusatz der erforderlichen Alkalimenge druckerhitzt. Im Vers. 2 der Tafel 7 wurde eine Fichtenmaische, die etwa 1% Alkohol enthielt, einige Stunden auf 350° erhitzt, wobei gegen 22% des schwefelfrei gedachten Ligninanteils in neutrale Hydrierungsprodukte übergeführt wurden. Diese, durch Vergärung des gärfähigen Zuckeranteils der Sulfitablauge gebildete Alkoholmenge reicht zur Hydrierung des Ligninanteils nicht aus — sie beträgt nur etwa  $\frac{1}{7}$  der zur optimalen Ausbeute und  $\frac{1}{4}$  der theoretisch benötigten — es wurde daher versucht, den restlichen Wasserstoffbedarf durch Zugabe von elementarem Wasserstoff auszugleichen, der auf Grund unserer früheren Untersuchungen über die Druckhydrierung oberhalb 300° auch in Abwesenheit von Katalysatoren aufgenommen wird<sup>1) 2)</sup>. Eine solche Arbeitsweise, die am Beispiel des Salzsäurelignins allerdings in Gegenwart von Raney-Nickel aufgezeigt wird, vermittelt Vers. 5, bei welchem nur ein Viertel des optimal benötigten Alkoholzusatzes erfolgte, dafür aber elementarer Wasserstoff zugesetzt wurde, wobei neben einem geringen Phenolanteil rund 48% des Lignins an neutralen Hydrierungsprodukten erhalten wurden. Diese, auch in Abwesenheit von Katalysatoren durchführbare Arbeitsweise beansprucht im Falle der Hydrierung von Sulfitablaugen technisches Interesse, weil der Gärungsäthylalkohol sich größtenteils in Gestalt von Alkaliacetat in der wäßrigen Lösung wiederfindet, aus welchem die Essigsäure durch Behandlung mit einem Kationenaustauscher in Freiheit gesetzt und in bekannter Weise gewonnen werden kann. Auf diese Weise werden alle Anteile des Holzes auf chemische Weise veredelt: Der vergärbare Hemicelluloseanteil wird letzten Endes in Essigsäure übergeführt, das Lignin größtenteils in neutrale Hydrierungsprodukte. Die verhältnismäßig hohe Ausbeute an neutralen Hydrierungsprodukten bei der alkalischen Druckerhitzung von Sulfitablaugen-Maischen (22%, vergl. Vers. 2) trotz des in ungenügender Menge vorhandenen Alkohols könnte vielleicht durch die Beteiligung des aus den Methoxylgruppen des Lignins abgespaltenen Methanols am Hydrierungsvorgang sowie anderer nicht übersehbarer Disproportionierungsvorgänge erklärt werden.

Der Vers. 6 der Tafel 7 zeigt eine Hydrierung mit Kohlenoxyd, welches durch Übergang in Formiat als Wasserstoff entwickelndes Mittel wirkt, entsprechend:



Dabei wurden aus ligninsulfonsaurem Natrium gegen 43% an neutralen Hydrierungsprodukten erhalten (auf schwefelfrei gedachtes Lignin bezogen). Damit ist die Hydrierung von Lignin und ligninhaltigen Stoffen mit Wassergas gegeben, eine Arbeitsweise, die gegenüber derjenigen mit reinem Wasserstoff wegen des hohen Gestehungspreises des letzteren<sup>8)</sup> unter Umständen vorzuziehen ist.

Tafel 7.

Variationen der Hydrierung mit Wasserstoff abgebenden Stoffen.

Vers. Nr.	Ausgangsmaterial	Wasserstoff abgebendes Mittel	Katalysator	Wäbr.-alkal. alkohol. Lauge enthält		Alkohol in % des Lignins	Reaktionsbedingungen		Ausbeute	
				% NaOH	% Alkoh.		° C	Dauer in Stdn.	Neutralkörper in % des Lignins	Phenole
1	Ligninsulfonsaures Na	Äthylalkohol	---	7.9	12.7	115	340	12	86	---
2	Fichten-Maische	Äthylalkohol	---	4.75	1	30	340	9	21.8	nicht best.
3	Salzsäurelignin	Methanol	---	9.6	4	42	340	9	39	—
4	Salzsäurelignin	Äthanol	Raney-Ni	7.5	6	107	250	12	3.1	32.5
5	Salzsäurelignin	Äthanol + elem. H <sub>2</sub> (140 atü)	Raney-Ni	5.7	3.8	40	355	9	47.3	6.7
6	Ligninsulfonsaures Na	Kohlenoxyd (60 atü)	---	9.1	---	---	340	9	42.5	---
7	Cuproxamlignin	Hydrazin		$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na-Äthylat} \\ (8\% \text{ Na}) \\ \text{in absol. Äthanol} \end{array} \right\}$			170 bis 180	7—9	—	27—36

Unter den Bedingungen der Wolff-Kishner-Reduktion (Erhitzen mit natriumäthylhaltigem Alkohol auf 170—180° (vergl. Vers. 7, Tafel 7) wird Cuproxamlignin zu 27—36% in ein vorwiegend aus monomolekularen Phenolen bestehendes Gemisch verwandelt, aus welchem Guajacol, Äthylguajacol und Isoeugenol abgetrennt und als Dinitrobenzoate identifiziert werden konnten. Bei der Wolff-Kishner-Reduktion werden in der Regel Ketogruppen zu Methylengruppen hydriert. Mit einer solchen Arbeitsweise ist neben Ätherspaltungsvorgängen auch im vorliegenden Fall zu rechnen, wengleich der unmittelbare Nachweis von Keto- und Formylgruppen für isolierte Lignine bisher nicht erbracht werden konnte. Weiter müssen Dehydratisierungsprozesse in Betracht gezogen werden (Erklärung für Isoeugenol). Es ist auch zu berücksichtigen, daß das Hydrazin dehydrierend wirken kann.

Modellsubstanzen, wie Phenol, Isoeugenol, schließen sich im großen und ganzen in ihrem Verhalten gegenüber Alkoholen den früher gemachten Beobachtungen bei der Druckhydrierung bei 350° an<sup>2)</sup>. Grundsätzlich sind in Abwesenheit von Katalysatoren von Phenolen nur die mehrwertigen der Hydrierung mit Alkoholen in alkalischer Lösung zugänglich. So liefert Iso-

<sup>8)</sup> O. Hedicke, Brennstoffchem. 22, 13 [1941].

eugenol ein vermutlich vorwiegend durch Cracking der Doppelbindung entstandenes Gemisch von Cyclohexanolen (vergl. Vers. 1 der Tafel 8), während Phenol in Abwesenheit von Katalysatoren nur in geringem Ausmaß hydriert wird (Vers. 2, Tafel 8). Dagegen wird das letztere in Gegenwart von Katalysatoren wie Raney-Nickel größtenteils in Cyclohexanol übergeführt (Vers. 3, Tafel 8).

Tafel 8.

Verhalten von Modellsubstanzen bei der Hydrierung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (9 Stdn. bei 340–350° im 2-l-Autoklaven).

Vers. Nr.	Substanz Menge in g	Katalysator	H <sub>2</sub> O ccm	Alkohol		NaOH g	Höchster Druck in atü bei °C	Enddruck in atü bei °C	Ausbeute an neutr. Hydrsg.-prod. in g	Rückgewonn. Phenol g
				g	in % d. Th.					
1	Isoeugenol 55 g	---	900	115	300	113	325 atü 350°	82 atü 42°	36.63	3.54
2	Phenol 47 g	---	1000	104	300	110	300 atü 340°	85 atü 30°	8.31	35.72
3	Phenol 47 g	Raney-Ni	1000	104	300	110	288 atü 346°	60 atü 26°	31.34	13.84

## Schwelversuche.

K. Freudenberg und K. Adam<sup>9)</sup> hatten beobachtet, daß mit Katalysatoren beladene Ligninpräparate durch Schwelung im Wasserstoffstrom bis zu 50% in ätherlösliche Abbauprodukte verwandelt werden, die größtenteils aus monomeren Phenolen bestehen. Versuche, den elementaren Wasserstoff bei dieser Reaktion durch Wasserstoff abgebende Mittel zu ersetzen, haben zu dem Ergebnis geführt, daß das zwar im Prinzip möglich ist, die Ausbeuten an dabei erhaltenen Phenolen aber gegenüber der Arbeitsweise mit elementarem Wasserstoff zurückbleiben, wie Tafel 9 zeigt.

Tafel 9.

Verschwelung von mit Katalysatoren beladenem Salzsäurelignin in Gegenwart Wasserstoff abgebender Mittel.

Vers. Nr.	Katalysator		Wasserstoff abgebendes Mittel	Ausbeute der Phenole in % des Lignins	Rückstand (aschefrei) % des Lignins
	Art	% des Lignins			
1	Pd	1	Isopropylalkohol	26.3	57.3
2		15	Isopropylalkohol	21	
3	Nickel aus Carbonyl	15	96-proz. Alkohol	21.8	67
4		15	80-proz. Alkohol	15.4	
5		15	CO-H <sub>2</sub> O	10.4	

Man erhält in günstigen Fällen eine nur halb so große Ausbeute in Form eines phenolischen Teers wie bei der Schwelung. Ein Gemisch aus Wasserdampf und Kohlenoxyd ergab sogar nur eine Ausbeute von 10%.

<sup>9)</sup> B. 74, 387 [1941].

### Beschreibung der Versuche.

Da die Ergebnisse im wesentlichen in den vorstehenden Tafeln enthalten sind, ist es nur nötig, die Arbeitsmethodik durch einige Beispiele zu erläutern.

#### 1) Hydrierung von Cuproxamlignin in wäßrig-alkalisch-alkohol. Lösung (vergl. Tafel, 1 Vers. 1).

100 g Cuproxamlignin (95 g trocken) werden in einer Mischung von 800 ccm Wasser und 200 ccm Äthanol suspendiert, mit 100 g Natriumhydroxyd versetzt und 9—11 Stdn. im Schüttelautoklaven (Inhalt 2 l) auf 340—350° erhitzt, wobei sich bei 350° ein Druck von 290 atü einstellt. Nach Abkühlen wird ein Druck von 65 atü beobachtet. Der Inhalt des Autoklaven bildet jetzt 2 Schichten: Die obere, dunkel gefärbte, besteht aus den Ligninhydrierungsprodukten, die untere, wäßrige, die hellgelb ist, enthält fast ausschließlich anorganische Salze und überschüssiges Alkali. Die wäßrig-alkalische Schicht wird im Scheidetrichter abgetrennt und zur Entfernung gelöster Ligninhydrierungsprodukte mehrfach mit Äther behandelt. Die obere Schicht wird von den Wasserresten befreit und mit der äther. Lösung vereinigt. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther verdampft. Der Rückstand wird einige Zeit auf 150° erhitzt zur Entfernung leicht flüchtiger Anteile. Er wiegt 73.2 g, entspr. 77% des angewendeten Lignins. Über die Zusammensetzung unterrichten die Tafeln 2—5.

Die wäßrige alkalische, von den Ligninhydrierungsprodukten befreite Reaktionslösung hinterläßt nach Abdampfen eine weiße Krystallmasse (204 g trocken), die zu 63.5% aus Natriumacetat besteht<sup>10)</sup>, entspr. 94.4 g Essigsäure, das sind 45.4% der zu erwartenden Menge.

#### 2) Hydrierung von Salzsäurelignin in wäßrig-alkalisch-methylalkohol-Lösung (vergl. Tafel 7, Vers. 3).

100 g Salzsäurelignin (durch Einwirkung von überkonz. Salzsäure auf Fichtenholz gewonnen, 95 g trocken) werden in einer Mischung von 900 ccm Wasser, 42 g Methanol und 100 g Natriumhydroxyd suspendiert und im Schüttelautoklaven 9 Stdn. auf 340° erhitzt. Bei der üblichen Aufarbeitung werden 37.1 g ätherlösliche neutrale Hydrierungsprodukte erhalten, entspr. 39% des angewendeten Lignins.

#### 3) Hydrierung von ligninsulfonsaurem Natrium in wäßrig-alkalisch-alkohol. Lösung (vergl. Tafel 7, Vers. 1).

500 ccm einer wäßr. Lösung von ligninsulfonsaurem Natrium (Abdampfungsrückstand 185.4 g je l, Methoxylwert des Abdampfungsrückstands 8.83 %, angewendet werden demnach 53 g schwefelfrei gedachtes Lignin) werden mit 100 ccm Alkohol und 50 g Natriumhydroxyd versetzt. Die Mischung erhitzt man 12 Stdn. auf 340—350°, wobei sich ein Druck von 150 atü einstellt (Inhalt des Autoklaven 2 l). Nach Erkalten hat sich die ursprünglich homogene Mischung in 2 Schichten geteilt, die in bekannter Weise getrennt und mit Äther behandelt werden. Nach Verdampfen des Äthers verbleiben 45.6 g, entspr. 86% des schwefelfrei gedachten Lignins an neutralen Hydrierungsprodukten, mit schwachem mercaptanartigem Geruch. Bei Destillation unter 12 mm kann das Gemisch in folgende Fraktionen zerlegt werden:

Fraktion Nr.	Sdp. ° C	Menge in g	Konsistenz	% des gesamten Destillats
1	80—128	11.65	leicht beweglich	46.9
2	130—140	8.90	ölig	35.8
3	170—200	4.30	zähflüssig	17.3

<sup>10)</sup> Bestimmt nach Fresenius, *Analyt. Chem.* **14**, 172 [1875].

Die Produkte entsprechen in ihrer Zusammensetzung im wesentlichen den aus isoliertem Lignin erhaltenen (vergl. Tafel 2-6).

- 4) Hydrierung des Ligninanteils von Fichten-Maische durch Druck-erhitzung in alkalischer Lösung (vergl. Tafel 7, Vers. 2).

1000 ccm Fichten-Maische (enthaltend etwa 1% Alkohol und 3.6% schwefelfrei gedachtes Lignin) versetzt man mit 50 g Natriumhydroxyd und erhitzt die Mischung 9 Stdn. auf 340--350°. Bei der üblichen Aufarbeitung erhält man 7.9 g neutrale Hydrierungsprodukte, entspr. 21.8% des schwefelfrei gedachten Ligninanteils.

- 5) Hydrierung von Salzsäurelignin in wäßrig-alkalisch-alkohol. Lösung unter Zugabe von elementarem Wasserstoff (vergl. Tafel 7, Vers. 5).

100 g Salzsäurelignin (94.5 g trocken) werden in einem Gemisch aus 950 ccm Wasser, 50 ccm Äthanol und 60 g Natriumhydroxyd suspendiert, mit 20 g Raney-Nickel als Katalysator versetzt und nach Aufpressen von 140 atü Wasserstoff 9 Stdn. auf 350° erhitzt. Dabei werden von dem zugesetzten Wasserstoff etwa 40 l verbraucht, entspr. 3.4 Mol H<sub>2</sub> je Lignineinheit. Nach Abkühlen haben sich 2 Schichten gebildet, die untere, wäßrig-alkalische Schicht, enthält neben überschüssigem Alkali und Alkalicarbonat (etwa 32 g als NaOH gerechnet) hauptsächlich Natriumacetat, die obere, dunkel gefärbte Schicht besteht aus einem Gemisch von Paraffin- und Cycloparaffin-Alkoholen, welche ganz ähnlich der nach Beispiel 1, Tafel 1, zusammengesetzt ist. Bei der üblichen Aufarbeitung erhält man 44.8 g neutrale Hydrierungsprodukte, entspr. 47.3% des angewendeten Lignins.

Aus der wäßr. Lösung können nach Ansäuern, Abstumpfen der Säure mit Bicarbonat und Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln noch 6.7 g eines Phenolgemisches gewonnen werden.

- 6) Hydrierung von ligninsulfonsaurem Natrium mit Kohlenoxyd in alkal. Lösung (vergl. Tafel 7, Vers. 6).

500 ccm einer wäßr. Lösung von ligninsulfonsaurem Natrium (Abdampfungsrückstand 185.4 g je l, Methoxylwert des Abdampfungsrückstands 8.83%, entspr. 53 g schwefelfrei gedachtes Lignin) werden mit 50 g Natriumhydroxyd versetzt und im Schüttelautoklaven (Inhalt 2 l) nach Aufpressen von 60 atü Kohlenoxyd 9 Stdn. auf 340--350° erhitzt, wobei sich ein Druck von etwa 320 atü einstellt. Nach Erkalten wird die Lösung mit Äther extrahiert und dieser verdampft. Als Rückstand verbleiben 22.5 g neutrale Hydrierungsprodukte, entspr. 42.5% des Lignins.

- 7) Hydrierung von Cuproxamlignin mit Hydrazin nach Wolff-Kishner (vergl. Tafel 7, Vers. 7).

In eine alkohol. Natriumäthylatlösung aus 430 ccm absol. Alkohol und 30 g Natrium suspendiert man 20 g Cuproxamlignin, versetzt die Mischung mit 60 g Hydrazinhydrat und erhitzt 7 Stdn. im Rollautoklaven auf 170--180°. Nach Erkalten wird die dunkle Lösung mit so viel konz. Salzsäure unter Eiskühlung versetzt, bis die Lösung nur noch schwach alkalisch reagiert. Dann destilliert man den Alkohol größtenteils im Vak. ab, säuert die alkoholisch-wäßrige Lösung bis etwa pH 3 an, neutralisiert mit Bicarbonat und behandelt mit Äther. Der äther. Auszug wird zwecks Abtrennung geringer Mengen von neutralen Hydrierungsprodukten und gegebenenfalls basischer Anteile mit Natronlauge behandelt, diese angesäuert und sauer mit Äther extrahiert. Der äther. Auszug wird mehrere Male mit verd. Salzsäure durchgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Als Rückstand verbleiben 5--6.6 g Phenole, entspr. 27.2 bis 36% des angewendeten Lignins. Die Phenole wurden durch fraktionierte Destillation

im Hochvak. mit Hilfe einer Widmer-Spirale getrennt und die so gewonnenen Fraktionen in Dinitrobenzoate übergeführt.

Frakt. Nr.	Sdp. ° C	Druck mm	Dinitrobenzoat Schmp.	Mischschmelzpunkt mit Dinitrobenzoat vom Schmp. (° C)	Identifiziert als	Bemerkung
1	45 -60	0.01	140°	Guajacol (141°) 141°	Guajacol	Spuren
2	60 -68	0.01	119.5°	Äthylguajacol (121.5°)	Äthylguajacol	
3	68 -75	0.01	121.5°	Äthylguajacol (121.5°)	Äthylguajacol	
			148°	Isoeugenol (153°) 150°	Isoeugenol	Hauptmenge etwa 10% d. Lignins Spuren

8) Hydrierung von Modellsubstanzen in wäbrig-alkalisch-alkohol. Lösung.

a) Hydrierung von Phenol in Gegenwart von Raney-Nickel als Katalysator (vergl. Tafel 8, Vers. 3): 47 g Phenol löst man in einem Gemisch aus 105 g Alkohol, 110 g Natriumhydroxyd und 1000 ccm Wasser, versetzt diese Lösung mit Raney-Nickel als Katalysator und erhitzt im Schüttelautoklaven 9 Stdn. auf 340° bis 350°. Aus der alkal. Reaktionslösung erhält man durch unmittelbares Ausschütteln mit Äther 31.34 g Neutralkörper; der Rest des eingesetzten Phenols wird durch Ansäuern der wäbrig-alkal. Lösung und nachfolgendes Behandeln mit Äther als unverändertes Ausgangsmaterial (13.8 g) zurückgewonnen. Bei der fraktionierten Destillation des Neutralkörpergemisches geht die Hauptmenge bei 65°/12 mm über, sie besteht aus Cyclohexanol, dessen Dinitrobenzoat bei 113° schmilzt.

b) Hydrierung von Isoeugenol ohne zugesetzten Katalysator (vergl. Tafel 8, Vers. 1): 55 g Isoeugenol wurden in einem Gemisch aus 113 g Natriumhydroxyd, 900 ccm Wasser und 115 g Alkohol gelöst und die Mischung 9 Stdn. auf 340—350° erhitzt. Der höchste beobachtete Druck betrug 325 atü (350°. Inhalt des Schüttelautoklavens 2 l). Bei der üblichen Aufarbeitung wurden 36.6 g neutrale Hydrierungsprodukte erhalten, während 3.5 g phenolische Substanzen zurückgewonnen wurden. Die fraktionierte Destillation der Neutralkörper ergab, daß im wesentlichen ein Gemisch aus Cyclohexanol, Methylcyclohexanol und Propylcyclohexanol vorlag.

### 9) Schwelversuche.

a) Schwelung von mit Palladium beladenem Cuproxamlignin im Isopropanol-Dampfstrom (vergl. Tafel 9, Vers. 1): 10 g Cuproxamlignin suspendiert man in etwa 100 ccm einer wäbr. Lösung von Palladiumchlorid (enthaltend 1.65 g wasserfreies PdCl<sub>2</sub>), versetzt mit 1—2 ccm 40-proz. Formalinlösung, erhitzt zum Sieden und tropft unter Rühren so viel verd. Natronlauge ein, bis alles Palladium in feiner Verteilung auf dem Lignin ausgeschieden ist. Man saugt das vom Palladium dunkel gefärbte Ligninpräparat ab, wäscht mit Wasser, trocknet rasch mit Alkohol und Äther (unter Ausschluß von Luft) und erhitzt im Verbrennungrohr zunächst unter Durchleiten von Stickstoff auf 200°, wobei Alkohol- und Ätherreste abdestillieren. Dann leitet man bei dieser Temperatur einen Isopropylalkohol-Dampfstrom über und steigert die Temperatur im Verlauf von 2 Stdn. auf 350°. Die abdestillierenden Phenole werden zusammen mit dem Isopropanol-Acetongemisch kondensiert. Nach Abdestillieren des letzteren verbleiben 2.5 g Phenol, entspr. 26.3% des angewendeten Lignins. Aus dem Phenolgemisch kann durch fraktionierte Destillation im Vak. Äthylguajacol abgetrennt und als Dinitrobenzoat identifiziert werden.

Der Aceton-Anteil aus dem abdestillierten Isopropanol-Acetongemisch wird als kristallinische Bisulfidverbindung abgetrennt, daraus das Aceton in üblicher Weise in Freiheit gesetzt und als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 125° identifiziert.

b) Schwelung von mit Nickel beladenem Salzsäurelignin im Alkohol-Dampfstrom (vergl. Tafel 9, Vers. 3): 50 g von mit Nickel, durch Zersetzung des Carbonyls bei 180° beladenem Salzsäurelignin, entspr. 42.2 g nickelfreies Lignin, werden in dem von K. Freudenberg und K. Adam<sup>9)</sup> beschriebenen Schwelofen der hydrierenden Destruktion im Äthylalkohol-Dampfstrom unterworfen. Der Alkoholdampf wird durch die Wasserstoffzuführungen eingeleitet. Die bereits bei 120° beginnende Destillation der Phenole ist bei 250–270° besonders energisch, bei 300–320° geht der Rest der Phenole über. Diese werden in einer gekühlten Vorlage zusammen mit dem überschüssigen Alkohol kondensiert, während gasförmige Zersetzungsprodukte, die hauptsächlich aus Acetaldehyd, Kohlensäure, Äthylen und Äthan bestehen, entweichen. Aus dem Kondensat gewinnt man durch Verdampfen des Alkohols einen phenolischen Teer in einer Ausbeute von 9.2 g, entspr. 21.8% des Lignins. Das Phenolgemisch ist ähnlich zusammengesetzt, wie das durch Schwelung des Lignins im Wasserstoffstrom erhaltene.

Frl. A. Scheffer und Hrn. O. Schilling sind wir für ihre Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

### 73. Conrad Weygand und Werner Meusel: Über die Abstimmung der katalytischen Hydrierung, II. Mitteil.\*): Einflüsse von Zusätzen, Lösungsmittel und Temperatur.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 23. März 1943.)

Die von C. Weygand und W. Lanzendorf<sup>1)</sup> beschriebenen homologen 1.2-Dibenzoyl-äthane mußten seinerzeit nach einem wenig befriedigenden Verfahren, mit Natriumhydrosulfit, aus den Dibenzoyläthylenen dargestellt werden, weil die katalytische Hydrierung, sowohl mit Platin wie mit Palladium in den verschiedensten Lösungsmitteln zu anderen Produkten führte. In der Absicht, diesen Fall aufzuklären, wurde die im folgenden geschilderte Untersuchung<sup>2)</sup> vorgenommen.

In Anlehnung an die von C. Weygand und A. Werner\*) gemachte Beobachtung, daß Eisen-III-chlorid in bestimmter Konzentration die katalytische Hydrierung zahlreicher ungesättigter Carbonylverbindungen abzustimmen vermag, wurde der Einfluß dieser Substanz auf die Reduktion von *trans*-1.2-Dibenzoyl-äthylen in Eisessig näher untersucht. Während das Dibenzoyläthylen mit Platin aus Platinoxyd in Alkohol sowohl im Mikroversuch (C. Weygand u. A. Werner\*) als auch nach unseren jetzigen Feststellungen bei Ansätzen von 3 g fast genau 8 Mol. H<sub>2</sub> aufnimmt, erreichten wir in Äthanol bei Eisenchloridzusatz die theoretisch maximale Wasserstoffaufnahme von 11 Mol. Wenn sich dabei auch das Eisenchlorid eher als Promotor, nicht aber als Spezifikator erwies, so ließ sich aus dem Ergebnis doch bereits erkennen, wie der Zusatz offenbar dahin gewirkt hatte, eine Dimerisierung bei der Reduktion zu verhüten, denn das Minus von 3 Mol. Wasserstoff ließ nach Analogien einen dimerisierenden Verlauf der unbeeinflussten Hydrierung vermuten. Diese Vermutung wurde bestätigt; bricht man die Hydrierung des Dibenzoyläthylens in Alkohol oder Eisessig nach 1 Mol. Wasserstoffaufnahme ab, so erhält man eine im reinen Zustand bei 159° schmelzende, farblose Substanz, die mit Doppelbindungsindikatoren wie

\*) I. Mitteilung: C. Weygand u. A. Werner, B. **71**, 2469 [1938].

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **151**, 213 [1938].

<sup>2)</sup> W. Meusel, Dissertat. Leipzig 1940.