

2) In siedenden Lösungsmitteln, stets 20 ccm Lösungsmittel, 0,1 g Katalysator. Katalysator und Substanz zusammen hydriert.

Sbst. g	Lösungsmittel	Dauer in Stdn.	Temperatur	Reaktionsprodukt
2	Eisessig	4	118°	Dihydrochalkon
2	Toluol	4	111°	Dihydrochalkon + 10 % Schmp. 266°

C) Hydrierung von Toluol bei gewöhnlicher Temp. mit Eisessig als Promotor.

20 ccm Toluol, 0,1 g Katalysator, 1 Tropfen Eisessig, bei 1500 ccm H₂-Aufnahme abgebrochen.

74. Conrad Weygand und Werner Meusel: Über die Abstimmung der katalytischen Hydrierung, III. Mitteil.*): Thioharnstoff als Spezifikator bei der Bildung von Benzaldehyd aus Benzoylchlorid.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 23. März 1943.)

In einer Reihe von Mitteilungen haben vor längerer Zeit K. W. Rosenmund und F. Zetzsche¹⁾ mit anderen Mitarbeitern die Überführung von Carbonsäurechloriden in Aldehyde behandelt. Sie erhielten bei der katalytischen Hydrierung mit Platinmetallen in Benzolkohlenwasserstoffen nach Zusatz von gewissen Substanzen, vor allem mit geschwefeltem Chinolin, Chinolin-S genannt, aus Säurechloriden die Aldehyde u. U. in theoretischer Ausbeute. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Überschuß von Wasserstoff das Hydriersystem durchströmt und daß der gebildete Chlorwasserstoff auf diese Weise ständig entfernt wird. Obwohl nach Mitteilung von befreundeter Seite nach diesem Verfahren vorübergehend sogar praktisch gearbeitet worden ist, hat es sich nicht durchgesetzt und ist verschiedentlich als nicht reproduzierbar bezeichnet worden, so von H. Schiewinsky²⁾ und von N. Fröschl und A. Maier³⁾. Neuerdings hat R. Escourrou⁴⁾ die Säurechloridhydrierung wieder aufgegriffen; auch er lehnt das Verfahren von Rosenmund und Zetzsche in seiner älteren Form ab, er arbeitet mit einem Platin-Bimstein-Kontakt in der Gasphase bei 300° und 170—180 mm und erhält z. B. aus Laurinsäurechlorid 50 % d. Th. an Laurinaldehyd.

Wir konnten zunächst die Angaben von Rosenmund und Zetzsche am Benzoylchlorid durchaus bestätigen. Unser Interesse war dahin gerichtet, an Stelle des undefinierten Spezifikators Chinolin-S eine Substanz ausfindig zu machen, die den gleichen Dienst leistet, aber einheitlich und übersichtlich gebaut ist. Den von Rosenmund und Zetzsche¹⁾ angegebenen Spezifikatoren ist es gemeinsam, daß sie meistens Schwefel und Stickstoff enthalten. Wir prüften zahlreiche einfache Schwefel- und Stickstoffverbindungen wie Schwefelwasserstoff, Schwefelblume, N₄S₄, Ammoniak, Anilin, Ammoniumsulfid ohne jeden Erfolg. Dagegen wurden auf Zusatz von 7 mg Ammoniumrhodanid zu 6 g Benzoylchlorid in 30 ccm siedendem

*) II. Mitteilung voranstehend.

¹⁾ K. W. Rosenmund, B. **51**, 578, 585, 594 [1918]; K. W. Rosenmund u. F. Zetzsche, B. **54**, 425, 638 [1921]; K. W. Rosenmund, F. Zetzsche u. Mitarbb., B. **54**, 2038, 2888 [1921]; **55**, 609 [1922]; **56**, 1481 [1923]; Helv. chim. Acta **9**, 177 [1926].

²⁾ Ztschr. angew. Chem. **35**, 483 [1922].

³⁾ Monatsh. Chem. **59**, 256 [1932].

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [5] **6**, 1173 [1939].

Xylol mit 0.2 g Platinoxid 80% d. Th. an Benzaldehyd gebildet. Da andere Rhodanide wirkungslos waren und Ammoniumrhodanid in Toluol vollkommen unlöslich ist, wurde dessen thermisches Unlagerungsprodukt, Thioharnstoff, geprüft. Mit Thioharnstoff wurde regelmäßig eine fast theoretische Benzaldehyd-Ausbeute erhalten, wobei siedendes Toluol als Lösungsmittel diente.

Thioharnstoff vermag auch die Hydrierung von ungesättigten Ketonen wie Dibenzoyläthylen und Benzalacetophenon abzustimmen. Man vergleiche dazu die voranstehende Mitteilung. In dieser ist die bei der Hydrierung verwendete Apparatur bereits beschrieben. Der entbundene Chlorwasserstoff wurde in vorgelegter Natronlauge aufgefangen und acidimetrisch bestimmt. Die Lösung wurde durch Filtrieren vom Katalysator befreit und 24 Stdn. mit 40-proz. Natriumbisulfitlösung geschüttelt; die dabei ausgeschiedene Aldehyd-Bisulfit-Verbindung wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Vorversuche ergaben, daß man aus abgewogenen Mengen von Benzaldehyd auf diese Weise 91% der Theorie als Bisulfitverbindung zurückerhält. Dementsprechend wurden die gefundenen Mengen korrigiert. Die Aldehydausbeuten in der folgenden Tafel sind auf die jeweils festgestellte Menge Chlorwasserstoff bezogen.

Über Katalysator und Zusätze vergleiche man die voranstehende Mitteilung. Weitere Einzelheiten und Beobachtungen findet man in der Dissertation des einen von uns⁵⁾.

Hydrierung von Benzoylchlorid.

Sbst. g	Lösungsmittel	Katal. g	Zusätze	Dauer in Stdn.	HCl %	Benzaldehyd %
3	Toluol 20 ccm	0.1	0	10	30	Geruch
1	Xylol 20 ccm	0.1	0	10	50	Geruch
6	Xylol 30 ccm	0.2	1 ccm Chin.-S	8	60	52
3	Toluol 10 ccm	0.1	10 mg NH ₄ SCN	5	35	57
3	Toluol 10 ccm	0.1	7 mg NH ₄ SCN	15	60	81
3	Toluol 10 ccm	0.1	2 mg NH ₄ SCN	12	45	19
3	Toluol 10 ccm	0.1	7 mg Thioharnst.	6	35	96
3	Toluol 10 ccm	0.1	10 mg Thioharnst.	12	65	96
3	Toluol 10 ccm	0.1	10 mg Harnstoff	5	17	0

75. Ernst Späth und Theodor Meinhard: Über Acylderivate des monomeren Aldols (VI. Mittel. über Derivate des Aldols und des Crotonaldehyds).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 3. April 1943.)

Wie wir aus einer Anzahl älterer Arbeiten, namentlich aus einer Untersuchung von R. Wegscheider und E. Späth¹⁾ wissen, stellt die Acetylierung des Aldols eine sehr verwickelte Reaktion vor. Je nach den gewählten Versuchsbedingungen können hierbei Acetylierungsvorgänge, Kondensationsprozesse, Wasserabspaltungen, Polymerisationen u. a. m. sowohl für sich, als auch neben- und nacheinander eintreten. So sind bei der Acetylierung des

⁵⁾ W. Meusel, Dissertat. Leipzig 1940.

¹⁾ Monatsh. Chem. **31**, 997 [1910].