

$C_{16}H_{24}O_4N_4$ (336). Ber. C 57.14, H 7.14, N 16.66.
Gef. „ 57.18, 57.07, „ 7.21, 7.23, „ 16.77, 17.00¹³⁾.

Semicarbazon: 2 g synthetisches, teilweise optisch aktives Keton, $[\alpha]_D^{25}$: +0.59⁰ (in Substanz), werden mit 10 ccm Pyridin, 1.45 g Semicarbazidhydrochlorid und einigen Tropfen Wasser auf dem Wasserbad gelöst, nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, über Nacht stehengelassen, abgesaugt und aus Benzol-Petroläther bzw. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 143—144⁰.

$C_{11}H_{23}ON_3$ (213). Ber. C 61.96, H 10.87, N 19.72.
Gef. „ 62.03, 61.95, „ 10.76, 10.88, „ 19.70, 19.46¹³⁾.

99. G. Natta, R. Rigamonti und E. Beati: Gewinnung von Glycerin und Glykolen durch Hydrierung von Kohlenhydraten*).

[Aus d. Institut für Industrielle Chemie d. Kgl. Polytechnikums Mailand.]
(Eingegangen am 7. Dezember 1942.)

Von den Verfahren zur Glycerin-Gewinnung aus anderen Ausgangsstoffen als aus Glyceriden sind von besonderem Interesse diejenigen, bei denen Glycerin aus Kohlenhydraten auf biologischem Wege oder durch katalytische Hydrierung gewonnen wird.

Die erste, einfachere Methode hat schon praktische Anwendung gefunden, obwohl die Ausbeuten gering sind und das durch Gärung gewonnene Glycerin sich nur schwer reinigen läßt. Die zweite ist technisch schwieriger, erfordert reinere Ausgangsmaterialien, eine kostspieligere Apparatur und genaue Kontrolle der Katalyse; die Ausbeuten sind jedoch beträchtlich höher und die Nebenprodukte wertvoller.

Aus der praktisch auf eine Anzahl von Patenten mit oft unsicheren und ungenauen Angaben beschränkten Literatur geht hervor, daß Glucose, Saccharose und verschiedene Polyosen (Stärke, Dextrin, Cellulose usw.) und ihre Hydrolysenprodukte sich in Lösung oder Suspension bei Gegenwart von Katalysatoren bei höherem Druck zwischen 100⁰ und 300⁰ hydrieren lassen.

Bei der Hydrierung bilden sich, je nach den Bedingungen, verschiedenartige Verbindungen, z. B. mehrwertige Alkohole mit zwei bis sechs Oxy-Gruppen und die daraus durch Spaltung oder weitergehende Hydrierung entstehenden Verbindungen (einwertige Alkohole, Kohlenwasserstoffe). Aus der spärlichen Literatur lassen sich jedoch die praktische Bedeutung dieses Verfahrens und die Reaktionsbedingungen für eine höhere Glycerin-Ausbeute nicht erschen.

Um die Durchführbarkeit eines solchen Verfahrens zu untersuchen, haben wir in 2-jähriger systematischer Arbeit mehrere hundert Proben von Kohlenhydraten hydriert.

Nur die erste Hydrierungs-Stufe, die zu Hexiten führt, kann leicht durch verschiedene Katalysatoren, vor allem Nickel, quantitativ gestaltet werden¹⁾²⁾.

Wir berichten im folgenden über die zweite, weitergehende Phase der Hydrierung, die zur Bildung von Glycerin und Glykolen führt.

Die ersten Versuche zur katalyt. Hydrierung von Zuckern wurden im Jahre 1912 von W. Ipatjef durchgeföhrt³⁾, der aus Glucose in alkohol. Lösung bei Gegenwart von Nickel unter 100 Atm. bei 130⁰ quantitativ Sorbit erhielt.

*) Diese Abhandlung war für das der Erinnerung an das 75-jährige Bestehen der Deutschen Chemischen Gesellschaft gewidmete Heft (B. 75, Heft 12 [1942]) bestimmt, konnte aber aus technischen Gründen in dieses Heft nicht mehr aufgenommen werden.

Die Redaktion.

¹⁾ G. Natta u. E. Beati, Ital. Pat. 382820 [1940].

²⁾ R. Rigamonti, E. B. Beati, Rend. Ist. Lombardo 173 — Fasc. XI⁰ [1939 bis 1940].

³⁾ B. 45, 3225 [1912].

W. E. Cake⁴⁾ führte die Reduktion von Glucose unter gewöhnlichem Druck in Gegenwart von Platin durch. R. Connor, I. W. Covert und H. Adkins⁵⁾ arbeiteten unter Druck mit Nickel auf Kieselgur oder Kupferchromit, während K. Yoshikawa⁶⁾ ebenfalls unter Druck und mit verschiedenen Katalysatoren auf Nickel-Basis Sorbit und Mannit in verschiedenen Ausbeuten erhielt. Alle diese Autoren arbeiteten bei relativ niedriger Temperatur (unterhalb 200°); bei diesen Temperaturen findet noch keine weitgehende, zur Spaltung der Kohlenstoffe führende Hydrierung statt. Erst im Jahre 1926 erschien das erste Patent der I. G. Farbenindustrie⁷⁾, denen andere derselben Firma und der Firma Du Pont de Nemours⁸⁾ folgten und die eine Hydrierung bei Temperaturen über 200° beschreiben; hierbei bilden sich hauptsächlich mehrwertige Alkohole mit drei C-Atomen.

Nach einem Patent der I. G. Farbenindustrie^{8a)} können außer löslichen Zuckern, wie Glucose und Saccharose, auch Polyosen oder Polyosen enthaltende Stoffe, wie Torf oder Sägespäne, behandelt werden. In diesem Falle muß jedoch der Hydrierung eine Hydrolyse mit Säure vorangehen^{8b)}. Die Ausbeuten an Glycerin sind bei kurzer Hydrierungsdauer und Verwendung von Nickel als Katalysator besser, bei Anwendung von Kupfer ist die Ausbeute an Propylenglykol größer. Nach Du Pont erhält man bessere Ausbeuten an Propylenglykol bei Verwendung eines Katalysators aus einem hydrierenden Metall (Nickel) zusammen mit einem wasserabspaltenden Oxyd (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , ThO_2 usw.)^{8c)}; außerdem sei es vorteilhaft, die Hydrierung in 2 Stufen durchzuführen, zuerst bei tieferer Temperatur, wobei man Hexite erhält, dann bei höherer u. U. mit einem anderen Katalysator und unter Zusatz von Calciumcarbonat^{8d)}. Auf diese Weise soll man 27—37% Glykol und 28—35% Glycerin erhalten. Die Association of American Soap and Glycerin Producers empfiehlt in wasserfreiem Alkohol zu arbeiten, um die Bildung pechartiger Produkte zu verhüten^{8e)} und als Katalysator ein Kupferaluminat zu verwenden^{8f)}.

Außer der Patentliteratur gibt es nur wenig Veröffentlichungen über diesen Gegenstand. Nach K. Yoshikawa⁶⁾ ist ein gemischter Eisen-Nickel-Katalysator wirksamer als Nickel allein. W. H. Zartman und H. Adkins⁹⁾ haben als Hydrierungsprodukte ein Trioxy- und ein Tetraoxyhexan und das 2.4-Hydroxy-tetrahydrofuryl-methylcarbinol erhalten.

Größeres Interesse bietet die Arbeit von O. Schmidt¹⁰⁾, der die Hydrierung zahlreicher Kohlenhydrate und mehrwertiger Alkohole, wie Glucose, Rohrzucker, Sorbit, Mannit, Methylpentit, Erythrit, Xylit usw. durchführte. Er fand, daß die Spaltung der Kohlenstoffkette hauptsächlich in der 3.4-Stellung stattfindet, so daß das Hauptprodukt Propylenglykol ist, gleichgültig ob man von mehrwertigen Alkoholen mit 6, 5 oder 4 C-Atomen ausgeht; außerdem hat er die Bildung von Butylenglykol-(2.3), Alkohol und Methylalkohol beobachtet. Mit der Spaltung der Kette erfolgt auch die Entfernung mindestens einer Oxygruppe unter Bildung einer endständigen Methylgruppe. Schmidt hat übrigens bei seinen Versuchen kein Glycerin erhalten.

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 859 [1922].

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1651 [1932].

⁶⁾ Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **25**, 235 [1934].

⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 524 101 [1926].

⁸⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G.: Ital. Pat. 291568 [1930]; Amer. Pat. 1915431 [1938]; Dtsch. Reichs-Pat. 544666 [1925]; Österr. Pat. 128538 [1928]; Franz. Pat. 694424 [1930]; ^{8a)} Franz. Pat. 662874 [1928]; ^{8b)} Franz. Pat. 739951 [1932].

E. J. du Pont de Nemours Co.: Engl. Pat. 430576 [1933]; Amer. Pat. 1963999 [1934]; ^{8c)} Amer. Pat. 1963997 [1929]; ^{8d)} Amer. Pat. 2004135 [1932].

Association of American Soap and Glycerin Producers: ^{8e)} Franz. Pat. 816952 [1937]; ^{8f)} Franz. Pat. 825688 [1937].

Böhme Fettchemie A.-G.: Dtsch. Reichs-Pat. 634588 [1936].

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4559 [1933].

¹⁰⁾ Ztschr. physik. Chem. [A] **159**, 337 [1932].

Auch R. Weidenhagen und H. Wegner¹¹⁾ fanden im Gegensatz zu einigen der oben angeführten Patente bei der Hydrierung von Saccharose kein Glycerin, sondern nur Propylenglykol.

Hydrierungen in Alkohol-Lösungen.

Unsere ersten Versuche führten wir in einem Schüttel-Autoklaven aus V₂A-Stahl von 2 l Inhalt, der zu etwa $\frac{1}{4}$ mit der zu hydrierenden Lösung gefüllt war, unter 140—200 atm. Wasserstoff durch. Die erste Phase der Hydrierung (Bildung von Sorbit) erfolgt im allgemeinen schnell, während der zur Erreichung der Reaktionstemperatur nötigen Zeit.

Die geeignetsten Katalysatoren waren die der 8. Gruppe und die der 2. Untergruppe der 1. Gruppe (Kupfer usw.). Sie können mit und ohne Verstärker oder Träger angewandt werden. Besonders vorteilhaft in alkohol. Lösung ist die Wirkung von Katalysatoren auf Kupfer-Basis, in wäßr. Lösung dagegen die von Katalysatoren auf Nickel-Basis. Mit letzteren erfolgt in alkohol. Lösung eine zu weitgehende Hydrierung zu niedermolekularen Alkoholen, während mit Katalysatoren auf Nickel-Basis leicht mehrwertige Alkohole in guter Ausbeute erhalten werden.

Als Katalysator auf Kupfer-Basis verwandten wir vorzugsweise Kupferchromit, das durch Zersetzung von Kupfer-Ammonium-Chromat im Autoklaven dargestellt und durch wenig Bariumchromat ($\frac{1}{8}$ des Kupfers)¹²⁾ aktiviert worden war; die Gegenwart des Aktivators hatte jedoch nur geringe Bedeutung.

Die Tafel 1 enthält die Ergebnisse einiger Versuche. Die durch fraktionierte Destillation erhaltenen Werte liegen ein wenig unter den wirklichen, in den Fällen, in denen die Sorbit-Menge höher ist; der Grund hierfür liegt in der Schwierigkeit, durch Destillation Glycerin vom Sorbit zu trennen.

Die Verwendung von Kupferchromit führt weder zum Äthylenglykol noch zum Methylglycerin. Unterhalb 300° entstehen auch keine einwertigen Alkohole. Ob man als Lösungen Äthylalkohol oder Methylalkohol verwendet, beeinflußt die Ausbeute nur unwesentlich. Die besonders bei Nickel-Katalysatoren auftretenden Verluste sind z. Tl. auf Zersetzung, z. Tl. auf physikalische Veränderungen besonders während der verschiedenen Operationen wie Vakuumdestillation usw. zurückzuführen.

Außerdem bildet sich Wasser durch die Reduktion von Oxy-Gruppen zu Methyl- oder Methylen-Gruppen (Bildung von Propylenglykol usw.), das aber nicht quantitativ bestimmt wurde.

Hydrierungen in wäßr. Lösungen.

Bessere Ausbeuten an Glycerin als in alkohol. Lösungen ergaben Versuche in wäßr. Lösungen¹³⁾, wenn man bei niederen Temperaturen und mit kürzeren Kontaktzeiten arbeitete.

¹¹⁾ B. 71, 2712 [1938].

¹²⁾ G. Natta u. G. Roberti, Ital. Pat. 364503 [1938].

¹³⁾ Von jetzt an benutzen wir den Ausdruck Glycerin zur Bezeichnung der hochsiedenden Fraktionen (z. B. 250—300°) von glycerinartigem Aussehen, die außer Glycerin selbst andere mehrwertige Alkohole wie Methylglycerin usw. enthalten, deren Zusammensetzung im folgenden beschrieben ist.

Tafel 1. Versuche mit Kupferchromit-Katalysator.

Vers. Nr.	Kohlenhydrat	Lösungsmittel	ccm Lösungsmittel auf 1 g Kohlenhydrat	Anfangsdruck at.	Temperatur in °C	Versuchsdauer in Stdn.	Ausbeute in %		
							bezogen auf Sorbit u. nicht destillierb. Polyalkoh.	Glycerin	Glucose
25	Glucose „de Haen“	Äthylalkohol 96°	3	210	250—255	5	36	21	29.5
28	Glucose „de Haen“	Äthylalkohol 95°	3	215	260—271	5	18	13.5	52
9	Glucose „de Haen“	Äthylalkohol 95°	3	175	250—260	5	21.5	—	50
12	Glucose „de Haen“	Äthylalkohol 95°	3	200	250—260	10	10	8.5	62
26	Glucose „de Haen“	Äthylalkohol 90°	3	185	250—260	5	40	14	16.5
15	Glucose „de Haen“	Äthylalkohol 90°	3	190	270—276	5	28	3	51
20	Glucose „de Haen“	Äthylalkohol 88°	1.5	205	250—260	5	4	50	29
21	Glucose „de Haen“	Äthylalkohol 87°	3	180	250—260	5	4	17	46
14	Glucose „de Haen“	Äthylalkohol 60°	3	190	250—260	5	40	62	20
69	Glucose „de Haen“	Methanol	2	200	230—232	22	60	19	14.7
57	Glucose „de Haen“	Methanol	2	195	235—238	3	6	22	46
56	Glucose „de Haen“	Methanol	2	180	249—251	3	16.6	6	60
54	Glucose „de Haen“	Methanol	2	200	270—272	2	10	11	54
61	Glucose „de Haen“	Methanol	2	200	270—272	3.5	7	6	71
53	Glucose „de Haen“	Methanol	2	190	270—272	5	40	4	26
16	Glucose „de Haen“	Wasser	3	200	270—295	24	7.5	14	54
47	Saccharose	Äthylalkohol 91°	3	180	270—272	7	16	20.	44
44	Saccharose	Äthylalkohol 88°	3	190	268—272	5	38.6	23.3	26.6
48	Saccharose	Äthylalkohol 95°	3	195	270—272	5	32.5	—	40
11	Rückstände vor Vers. 9-10	Äthylalkohol 81°	3	180	250—263	5	23.5	30	25
46	Rückstände vor Vers. 42-43-44	Äthylalkohol 88°	3	180	270—272	5	36	10	21
33-35	Glucose, flüssig	Äthylalkohol 72°	3	190	260—272	5	47	—	15
24	Dextrin „Schiapparelli“	Äthylalkohol 86°	3	205	233—240	5	57	2	15
78	Reisstärke	Methanol 30%	6	195	250	6	—	—	28.5

Bei diesen Versuchen verwandten wir Katalysatoren auf der Basis von Nickel, Nickel-Kobalt oder Nickel-Kupfer auf Kieselgur als Träger, außerdem durch Chromoxyd aktivierte Nickel-Katalysatoren.

Ihre allgemeinen Darstellungsmethoden wurden schon in einer unserer früheren Arbeiten¹⁴⁾ beschrieben. Wir geben ihnen hier dieselben Bezeichnungen wie damals. Versuchsergebnisse s. in Tafel 2, 3 und 4.

Besonders bemerkenswert sind die mit Nickel oder mit Nickel-Kupfermischung durchgeführten Versuche, bei denen sich in einigen Fällen größere Ausbeuten an Glycerin als an Propylenglykol ergaben. Im allgemeinen wurden die Versuche unterhalb 250° durchgeführt (nur einmal bei einer techn. Dextrose bei höherer Temperatur), da bei höherer Temperatur zu weitgehende Hydrierung zu niedrigsiedenden Alkoholen stattfindet.

Beim Arbeiten in Wasser ist innige Vermischung von Wasserstoff, Lösung und Katalysator erforderlich, sonst entsteht in beträchtlicher Menge Säure, vor allem während des ersten Stadiums der Hydrierung; wahrscheinlich bilden sich aus der Glucose nach der Cannizzaroschen Reaktion Glucosäure. Die Acidität kann bei oberhalb 200° so beträchtlich sein, daß sie den Katalysator vergiftet und Bildung pechartiger Kondensationsprodukte stattfindet.

Bei einigen Katalysatoren genügt ein Säuregrad von 3% (auf Glucosäure ber.), um ihre Aktivität völlig zu zerstören.

Besonders aktiv sind der Nickel-Katalysator auf Kieselgur [Ni (k) bezeichnet] und einige Katalysatoren Kupfer-Nickel auf Kieselgur [Ni-Cu (3—2) (k) u. Ni-Cu (2—3) (k)], die Glucose bis zu 20—30% Glycerin (max. 33%) und bis zu 30—40% Propylenglykol (max. 48%) liefern. Bei einigen Versuchen (194, 132, 133, 188, 191) war die Ausbeute an Glycerin sogar höher als die an Propylenglykol.

Für Glycerin-Ausbeuten muß man unterhalb 230° arbeiten und die Reaktion anhalten, bevor die Wasserstoffabsorption den berechneten Wert überschreitet. Im allgemeinen ist bei 220° das Verhältnis von Glycerin zu Glykol höher als bei 230°.

Dieses Verhältnis nähert sich dem Wert 1, wenn man an Stelle von Glucose Sorbit hydriert oder wenn man die Hydrierung in 2 Stufen durchführt, zunächst einige Zeit bei etwa 170°, so daß zuerst die gesamte Glucose zu Hexit hydriert wird. So kann man mit gutem Erfolg die Rückstände der vorangehenden Operationen hydrieren (auch wenn diese keine zufriedenstellenden Ergebnisse geliefert hatten). In diesem Fall ist es jedoch angebracht, solche Rückstände durch Lösen in Wasser und Filtration zu reinigen, um eventuell vorhandene pechartige Rückstände zu entfernen, die den Katalysator vergiften könnten.

Im Gegensatz zu fester und kristallisierter Glucose liefert der Zuckersirup des Handels niemals gute Ausbeuten an Hydrierungsprodukten und Glycerin war darunter nicht oder fast nicht vorhanden. Das gleiche gilt für das Handelsprodukt „Dextrosio“.

Einige Versuche führten wir auch nach E. J. Du Pont^{8d)} aus, und zwar in konz. wäßr. Lösung unter Zusatz von Calciumcarbonat, wobei wir den Nickel-Katalysator durch einen solchen aus Kupfer-Nickel (3—2) (k) ersetzen. Die unter diesen Bedingungen von uns erhaltenen Ergebnisse

¹⁴⁾ G. Natta, R. Rigamonti u. E. Beati, *La chimica e l'industria* **23**, 117 [1941]

Tafel 2.

Katalysator	Versuch Nr.	Kohlenhydrat (300 g Trockengewicht)	ccm Lösungsmittel	Anfangsdruck at.	Temperatur in °C	Verweildauer in Stdn.	Ausbeute in %				Acidität, ber. als Gluconsäure in %
							bezogen auf Sorbit u. nicht destillierb. Polyalkoh.	Glycerin	Glykole	Alkohole	
Ni-Cu (5-1) (k)	152—153	Glucose Cerol. „Erba“	450 H ₂ O	150	220	5	54.4	5.9	18.8	2.9	nicht best.
	154	Glucose Cerol. „Erba“	500 H ₂ O	160	230	5	35.0	2.5	16.6	nicht best.	nicht best.
	155—156	Glucose Cerol. „Erba“	400—500 H ₂ O	155	220—230	5	29.0	19.4	19.5	2.6	nicht best.
Ni-Cu (4-1) (k)	158—159	Glucose, flüssig, 42° Ré	450 H ₂ O	160	230	5	73.0	nicht best.	15.9	3.1	nicht best.
	157	Glucose Cerol. „Erba“	600 CH ₃ -OH	150	220—240	5	18.8	0	44.5	0	0.29
Ni-Cu (3-2) (k)	142	Glucose Cerol. „Erba“	400 H ₂ O	160	220	8	44.0	11.3	18.6	3.0	nicht best.
	145	Glucose Cerol. „Erba“	500 H ₂ O	160	220	5	54.7	8.6	14.8	2.4	nicht best.
Ni-Cu (1-2) (k)	135—136	Glucose Cerol. „Erba“	400 H ₂ O	160	230	5	26.5	16.9	26.9	4.2	nicht best.
	137—138	Sorbit	500 H ₂ O	100	230	2	24.6	21.4	27.1	3.0	nicht best.
	139—140	Glucose Cerol. „Erba“	500 H ₂ O	100	230	3	59.0	7.06	12.35	2.95	0.89
Co-Ni (4-1) (k)	146—150	Glucose Cerol. „Erba“	500 H ₂ O	200	165—230	3+3	67.9	1.18	11.8	5.9	0.56
	147—148	Glucose Cerol. „Erba“	500 H ₂ O	150	220	5	36.0	13.9	15.5	3.9	nicht best.
Ni-Cr (1)	132	Glucose Cerol. „Erba“	500 H ₂ O	150	150—230	4+3	18.0	21.7	19.7	2.8	nicht best.
	133	Glucose Cerol. „Erba“	500 H ₂ O	150	240	5	22.1	16.6	17.2	4.45	nicht best.
Ni-Cr (2)	134	Glucose Cerol. „Erba“	500 H ₂ O	170	240	5	30.5	22.5	11.3	4.2	nicht best.
	106—107	Glucose Cerol. „Erba“	400 H ₂ O	100	200—230	3	2.95	47.5	10.5	4.0	nicht best.
Ni-Cr (2)	114	Dextrin blond	500 H ₂ O	200	170—250	3+5	2.7	13.5	32.6	1.6	nicht best.
	105	Glucose Giordani-Leone	430 H ₂ O	180	230	3	25.6	10.0	23.6	5.4	0.10
	98	Dextrin blond	500 H ₂ O	170	240	7	22.0	15.0	26.0	10.0	nicht best.

Versuch Nr.	Kohlenhydrat (300 g Trockengewicht)	Lösungsmittel ccm	Anfangsdruck at.	Temperatur in °C	Dauer in Stdn.	Ausbeute in %				Acidität, ber. als Glucosäure in %
						bezogen auf trocknes Kohlenhydrat		bezogen auf trocknes Kohlenhydrat		
						Glycerin	Glykole	Alkohole		
Tafel 3. Versuche mit Kupfer-Nickel-Katalysator auf Kieselsgur: Cu-Ni (3-2) (k).										
129	Glucose Cerol. „Erba“	500 H ₂ O	160	220	3	28.0	21.7	25.9	4.7	0.2
196*)	Glucose Cerol. „Erba“	200 H ₂ O	160	160-250	3 + 2	38.2	38.2	2.95	2.53	0.05
122-125**)	Glucose, flüssig, 42° Bé	500 H ₂ O	100	230	3	78.3	nicht best.	12.1	6.0	1.31
128*)	Rückst. v. flüss. Glucose	500 H ₂ O	100	230	3	20.0	21.8	35.2	4.7	0.66
179	Gelbes Dextrin	500 H ₂ O	200	230	3	34.8	8.85	16.5	5.9	1.31
180	Reisstärke	500 H ₂ O	170	230	3	24.7	10.6	19.4	4.13	2.56
190	Weißes Dextrin	600 H ₂ O	160	230	2	23.5	11.8	14.8	5.9	0.98
192	Weißes Dextrin	500 H ₂ O	160	240	3	28.6	10.6	18.2	8.8	0.29
191	Rückst. v. weißem Dextrin	400 H ₂ O	160	230	3	41.5	19.4	Spuren	4.35	0.29
198	Technische Dextrose	500 H ₂ O	170	270	4	79.0	nicht best.	5.57	1.66	0.08
209	Dextrose-Rückstände	300 H ₂ O	160	270	4	14.3	15.7	23.5	7.15	0.1
213-215*)	Glucose Giordani-Leone	550 H ₂ O	180	250	4.30	11.9	16.7	46.25	4.5	0.13

*) Zusatz von 2 g CaCO₃. **) Mittel aus 4 Versuchen. +) Mittel aus 2 Versuchen.

Tafel 4. Versuche mit Nickel-Katalysator auf Kieselsgur: Ni (k).										
Versuch Nr.	Kohlenhydrat (300 g Trockengewicht)	Lösungsmittel ccm	Anfangsdruck at.	Temperatur in °C	Dauer in Stdn.	Ausbeute in %				Acidität, ber. als Glucosäure in %
						bezogen auf trocknes Kohlenhydrat		bezogen auf trocknes Kohlenhydrat		
						Glycerin	Glykole	Alkohole		
94	Glucose Cerol. „Erba“	500 H ₂ O	190	170-240	3 + 5	40.0	33.2	20.8	3.55	nicht best.
95	Glucose Cerol. „Erba“	500 H ₂ O	100	240	3	22.0	5.5	48.0	3.55	nicht best.
193*)	Glucose Cerol. „Erba“	100 H ₂ O	170	165-250	3 + 2	27.0	0	37.2	5.9	0.03
194*)	Glucose Cerol. „Erba“	200 H ₂ O	170	160-250	3 + 2	25.9	8.85	33.0	3.53	0.03
96**)	Glucose Cerol. „Erba“	500 CH ₃ OH	160	220	5	29.5	11.8	31.0	11.8	0.88
93	Dextrin blond	500 H ₂ O	190	170-240	3 + 5	15.5	14.3	20.0	5.9	nicht best.
178	Dextrin gelb	500 H ₂ O	135	230	3	73.5	nicht best.	8.8	2.94	0.30
188	Dextrin weiß	600 H ₂ O	160	240	1	22.4	28.4	13.0	4.7	0.66
201	Technische Dextrose	400 H ₂ O	170	160-250	1 + 4	48.5	3.22	10.0	4.45	0.08
202	Technische Dextrose	500 H ₂ O	170	270	4	36.0	15.5	14.4	11.1	0.08
206	Dextrose-Rückstand	600 H ₂ O	170	250	4	36.4	11.2	25.2	5.6	0.49

*) Zusatz von CaCO₃.

stimmen nicht mit denen des Patents überein; wir fanden kein Glycerin und die Ausbeute an Glykol war sehr gering (24%) (Versuche 193, 194, 195, 196, 197). Im allgemeinen wurde beobachtet, daß CaCO_3 auf die Glycerin-Erzeugung schädlich wirkt; bestenfalls kann dadurch die Ausbeute an Propylenglykol erhöht werden.

Bei der Hydrierung von Polysacchariden (Stärke oder Dextrin) ist der aktivste Katalysator Nickel (k), deutlich weniger wirksam ist Kupfer-Nickel (3—2) (k) wegen der größeren Empfindlichkeit dieses Katalysators gegen die Acidität der teilweise hydrierten Lösung; beim Arbeiten mit Stärke oder Dextrin ist diese ziemlich hoch (1—3% als Gluconsäure ber.).

Bemerkenswert ist die leichte Hydrierung von weißem Dextrin mit Nickel (k), die bis zu 28% Glycerin ergibt (Versuche 188, 189). Die anderen Dextrinarten wie blondes oder gelbes Dextrin sind weniger geeignet, obwohl sie mehr zur Depolymerisation neigen, vielleicht infolge von darin enthaltenen Caramelisierungsprodukten, die den Katalysator vergiften.

Auch bei den Polysacchariden ergeben Hydrierung in zwei Phasen und Hydrierung der Rückstände höhere Glycerinausbeuten und höhere Werte für das Verhältnis Glycerin/Glykol; bei einem Versuch (191) wurden nur Spuren von Glykol neben 19.4% Glycerin erhalten; der Rest bestand hauptsächlich aus Hexiten, die weiterhin zu Glycerin hydriert werden können.

Unter den anderen untersuchten Katalysatoren bieten gewisses Interesse die Katalysatoren aus Nickel und Chromoxyd oder aus Nickel und Kobalt.

Nickel-Chrom-Katalysatoren wirken günstig schon bei 200°, jedoch bewirken sie weitergehende Hydrierung und verursachen Verluste. Man erreicht mit ihnen jedoch hohe Glycerin-Ausbeuten (bei einem Vers. sogar 47%); bei 220° sind die Ausbeuten von Glycerin und Glykol 2:1. Kobalt-Nickel auf Kieselgur [Co-Ni (4—1) (k)] ist ebenfalls ziemlich aktiv und liefert bei 230° gute Ausbeuten an Glycerin und Propylenglykol (etwa 1:1). Auch hier treten Verluste durch weitergehende Hydrierung auf.

Versuche mit Raney-Nickel [Ni (r)], Kupferaluminat^{8f}, Mischungen aus Kobalt-Eisen, Eisen-Nickel, Kobalt-Silber in wechselnden Mengen auf Kieselgur führten nicht zum Erfolg oder zu unwesentlichen Ergebnissen. Das bei niederen Temperaturen außerordentlich wirksame Raney-Nickel eignet sich nicht zur Hydrierung von Kohlenhydraten bei höherer Temperatur (bei einem Versuch 6% Propylenglykol, 75% Verlust).

Abschließend läßt sich sagen, daß man bei der Hydrierung von Kohlenhydraten wie Zucker, Dextrin und Stärke bei 220—230° Propylenglykol in größerer Ausbeute erhalten kann, und zwar 70% mit Kupferchromit in Alkohol. Hydriert man die Rückstände weiter, so kann die Ausbeute an Glykol 80% übersteigen. In Wasser dagegen und mit Nickel-Katalysatoren erreicht man höchstens 30—35% Propylenglykol neben 20—25% Glycerin; Diese Ausbeuten erhöhen sich, wenn man zuerst bei niederer Temperatur zu Hexiten hydriert und dann bei höherer Temperatur die Hydrierung fortsetzt. Berücksichtigt man die erhaltenen Hexit-Rückstände, die ihrerseits hydriert werden können, so kommt man leicht zu Ausbeuten von 45% Propylenglykol und 30—35% Glycerin.

Identifizierung der Hydrierungsprodukte.

Die Zahlenwerte der Tafeln beziehen sich auf Ausbeuten, die sich durch fraktionierte Destillation in einer Rückfluß-Apparatur, die 6 theoret. Platten entsprach, ergaben.

Auf solche Weise läßt sich Methylglycerin nicht quantitativ abscheiden; dies geschah durch weitere Rektifizierung und Extraktion mit Chloroform.

Eine beträchtliche gleichzeitige Bildung von Methylglycerin neben Glykol wurde nur bei Verwendung von Nickel-Katalysatoren, niemals jedoch bei Kupfer-Katalysatoren beobachtet. In den entsprechenden Tafeln umfaßt die Bezeichnung Glycerin auch das Methylglycerin und die Bezeichnung Glykol Propylenglykol und Äthylenglykol. Eine quantitative Bestimmung von Glycerin, Methylglycerin und Äthylenglykol wurde nach Vereinigung der Reaktionsprodukte aus verschiedenen Hydrierungen vorgenommen.

Wir fanden etwa gleiche Mengen Methylglycerin und Äthylenglykol entsprechend einer Spaltung des Hexits in 3.4-Stellung. In einem Sammelpräparat aus in Ggw. von Nickel-Katalysatoren durchgeführten Hydrierungen war Verhältnis Glycerin:Methylglycerin:Äthylenglykol 2:1:1.

Mit einer 10 theoret. Platten entsprechenden Kolonne wurden nach vollständiger Entwässerung in einem Sammelpräparat folgende einwertige Alkohole gefunden:

Methylalkohol ..	14.2%	Bei 90—97° siedende Alkohole	14.9%
Äthylalkohol ...	30.2%	Bei 110—117° siedende Alkohole ..	6.9%
Isopropylalkohol...	10.7%	Bis 137° siedende Alkohole	9.9%

In der Fraktion 90—97° wurde *sek.* Butylalkohol (Schmp. des 3.5-Dinitro-benzoats 66°), in der Fraktion 110—117° Diäthylcarbinol identifiziert (Schmp. des 3.5-Dinitro-benzoats 59°), in der Fraktion < 137° fand sich ein *sek.* Amylalkohol, dessen 3.5-Dinitro-benzoat bei 51° schmolz.

Hydrierung von Pentosen.

Versuche über die Hydrierung von Xylose¹⁵⁾ haben leichte Hydrierbarkeit zu Pentit, aber auch eine gegenüber den Hexiten höhere Widerstandsfähigkeit gegen die Spaltung der Kette ergeben; diese erfolgt erst bei viel höherer Temperatur (250—300°) als bei den Hexiten (200—250°).

Als Produkte der Hydrierung von Xylose in Ggw. von Nickel-Katalysatoren wurden geringe Mengen Glycerin und größere Mengen Propylenglykol erhalten. Da uns nur wenige Xylose zur Verfügung standen, konnten wir keine systemat. Untersuchung der Reaktion vornehmen.

Reaktionsmechanismus der Hydrierung der Kohlenhydrate.

Die beträchtliche Zahl der durch Hydrierung von Glucose erhältlichen Produkte, vor allem bei Anwendung von Nickel-Katalysatoren, zeigt, daß zahlreiche Reaktionen nebeneinander und nacheinander verlaufen. Das erste Hydrierungsstadium ist nach unseren Ergebnissen sicherlich die Bildung der Hexite. Weidenhagen und Wegner¹¹⁾ nehmen dagegen an, daß sich aus Glucose 2 Mol. Methylglyoxal $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CHO}$ bilden können, die danach zu Acetol $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ hydriert werden. Sie erhielten tatsächlich beträchtliche Mengen dieser Produkte durch Hydrierung von Saccharose bei 180° und 50 Atm. in Ggw. eines nicht näher beschriebenen Nickel-Molybdän-Katalysators.

Bei unseren Versuchen über die Darstellung des Sorbits beobachteten wir, wie schnell auch bei sehr tiefen Temperaturen dieses erste Hydrierungs-

¹⁵⁾ Von Dr. Bergius freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

stadium, bei denen noch keine Spaltung erfolgt, erreicht wird. Die vollständige Umwandlung der Glucose in Sorbit erleichtert die weiteren Hydrierungsreaktionen, indem andere Kondensations- und Oxydationsreaktionen (Bildung von Säure) der Aldehydgruppe vermieden werden, die vor der Umwandlung in Hexit bei höherer Temperatur stattfinden würden. Es wurde auch gezeigt, daß, wenn man die Glucose zuerst vollständig in Hexit überführt, die nachfolgenden Reaktionen viel rascher verlaufen und die Gesamtausbeuten an Glykol und Glycerin höher sind. Dies spricht dafür, daß die Hypothese von Weidenhagen und Wegner zumindest für unsere Versuchsbedingungen keine Gültigkeit hat.

Die stufenweise Hydrierung kann auf verschiedenen Wegen weitergehen, entweder unter Spaltung der Kette zwischen den Kohlenstoffatomen oder unter Hydrierung der Carbinolgruppen zu Methyl- oder Methylengruppen.

Bei Anwendung von Kupfer-Katalysatoren entstehen fast ausschließlich, bei Anwendung von Nickel-Katalysatoren zum größten Teil Dreikohlenstoffverbindungen; es bilden sich also durch weitere Hydrierung Glycerin, Propylenglykol und Isopropylalkohol.

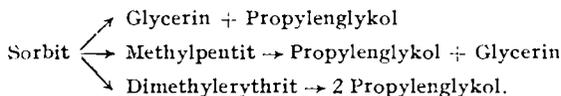
In viel kleinerem Umfang (und nur bei nickelhaltigen Katalysatoren) erfolgt die Spaltung in der 2.3-Stellung. Auf diese Weise bilden sich einerseits Äthylalkohol und Äthylenglykol, andererseits Erythrit, Methylglycerin und andere C_4 -Verbindungen bis zum *sek.* Butylalkohol. Endlich scheint es, daß das Mol. sich in noch geringerem Maße auch in 1.2-Stellung spalten kann, wobei Methylalkohol und eine Reihe C_5 -Produkte entstehen, von denen wir nur *sek.* Amylalkohol in sehr geringer Menge isoliert haben.

Eine derartige Bevorzugung der Spaltung in 3.4-Stellung hat Schmidt¹⁰⁾ festgestellt; er beobachtete Verbindungen mit 3 C-Atomen (hauptsächlich Propylenglykol) als überwiegenden Teil der Hydrierungsprodukte, unter denen sich auch Polyalkohole mit 4 oder 5 Kohlenstoffatomen finden.

Was den zweiten, an den Oxygruppen angreifenden Hydrierungsverlauf betrifft, so werden vor allem die mit den endständigen C-Atomen verbundenen Gruppen hydriert. Unter den erhaltenen Produkten finden sich Propylenglykol, Methylglycerin und, was noch beweiskräftiger ist, Isopropylalkohol, *sek.* Butyl- und Amylalkohol, aber niemals primäre Alkohole.

Auch dies ist von Schmidt¹⁰⁾ beobachtet worden, der unter den Produkten der weitergehenden Hydrierung Isopropylalkohol fand; unsere experimentelle Bestätigung gründet sich jedoch auf eine viel größere Zahl von Reaktionsprodukten.

Auf Grund der angegebenen Regeln kann man sich erklären, daß man bei der Hydrierung in überwiegendem Maße Propylenglykol erhält; es kann tatsächlich auf drei gleichlaufenden Wegen wie folgt entstehen:



Die Hydrierung von Glycerin zu Propylenglykol ist eine bekannte Reaktion und verläuft sehr leicht.

Methylpentit und Dimethylethrit sind infolge ihrer sehr hohen Siedepunkte nicht aus den Hydrierungsprodukten durch Destillation isoliert worden, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß sie sich in den bei Drucken von mehr als 16 mm nicht destillierbaren Rückständen finden.

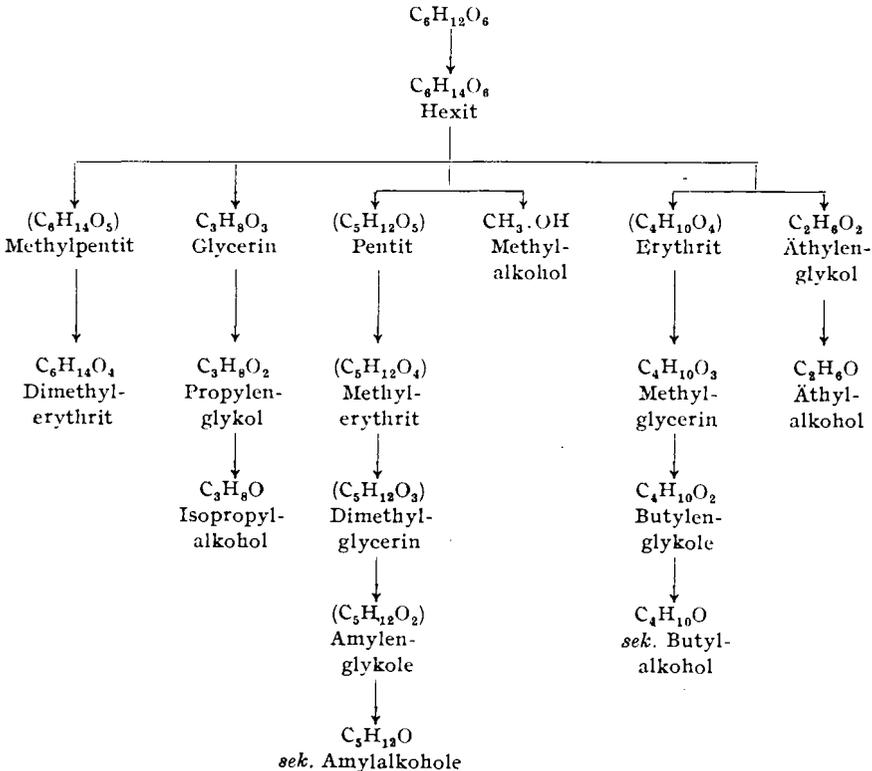
Aber die Versuche von Schmidt¹⁰⁾ bestätigen, daß auch diese Produkte bei der Hydrierung in guter Ausbeute Propylenglykol geben.

Zartman und Adkins⁹⁾ haben unter den Produkten der Hydrierung von Glucose in Ggw. von Kupferchromit eine Verbindung $C_6H_{14}O_4$ gefunden, der sie die Struktur $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ zuschreiben.

Nach unseren Betrachtungen über den Angriff von Hydroxylgruppen durch Wasserstoff müßte die Bildung eines solchen Produkts viel wahrscheinlicher sein als die des Dimethylerythrits. Es wurde in der Tat die von uns beobachtete Regel bestätigt, daß im allgemeinen die freie Bildungsenergie eines Alkohols größer ist, wenn das Hydroxyl sich mit sekundären und nicht mit endständigen Kohlenstoffatomen verbindet.

Andererseits kann nach Schmidt¹⁰⁾ Propylenglykol auch aus C_5 - und C_4 -Verbindungen erhalten werden und wurde von uns bei der Hydrierung von Xylose in reinem Zustand isoliert.

Der nach den dargelegten beiden Regeln zur Bildung der von uns angetroffenen Produkte führende Reaktionsverlauf ist im folgenden schematisch dargestellt; die nicht isolierten Zwischenprodukte sind eingeklammert; man sieht, wieviel wahrscheinlicher die Bildung von Propylenglykol gegenüber den anderen Produkten ist. Andere Reaktionen sind nicht ausgeschlossen; so kann man durch Spaltung von Pentit 1 Mol. Äthylenglykol und 1 Mol. Glycerin erhalten, während man beim Erythrit die Bildung von 2 Mol. Äthylenglykol voraussagen könnte usw.



Vergleich der Versuchsergebnisse mit den thermodynamischen
Voraussagen.

Vom thermodynamischen Standpunkt aus wäre es interessant festzustellen, ob die Selektivität der Katalysatoren auf Kupfer-Basis, die im allgemeinen weniger aktiv sind als die Nickel-Katalysatoren, darauf beruht, daß sie nur die thermodynamisch begünstigten Reaktionen befördern oder ob diese Selektivität keine rein thermodynamische Grundlage hat.

Infolge des Fehlens physikalischer Daten, besonders der spezif. Wärmen der reagierenden Moleküle haben wir uns darauf beschränkt, die Versuchsdaten den Werten für die freie Energie der verschiedenen Reaktionen, ber. für 298° absol., gegenüberzustellen.

Da die untersuchten organischen Stoffe unter den Versuchsbedingungen sämtlich in kondensiertem Zustand oder in Lösung vorliegen, können wir annehmen, daß die normalen Affinitätswerte bei den Hydrierungs-Temperaturen sich nicht wesentlich von den für die freie Energie bei 298° absol. berechneten unterscheiden.

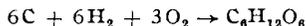
Nach Parks und Huffman¹⁶⁾ ist die freie Energie

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S.$$

Für einige der beteiligten Mol.-Arten (Glucose, einige Hexite, Glycerin, Glykol usw.) sind die freien Energien für die Bildungen aus den Elementen bekannt, für andere noch nicht. Für die letzteren verfügen wir nicht über direkte Versuchsdaten; wir haben sie aus den Änderungen der freien Energie beim Eintritt der funktionellen Gruppen in Verbindungen von bekannter freier Bildungsenergie berechnet. Diese Berechnung führt natürlich nicht zu genauen Werten, weil der Einfluß benachbarter Gruppen nicht immer vorauszusehen ist, dürfte aber für unseren Zweck ausreichen.

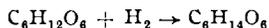
1) Hydrierung von Hexose zu Hexit.

Für die Bildung von Glucose aus den Elementen nach



haben Parks und Huffman nach dem 3. Hauptsatz den Wert ΔF_{298}^0 : —215 800 cal berechnet. Für die Hexite ist nur die freie Bildungsenergie von Mannit und Dulcitol bekannt, die —222 200 für Mannit und —223 100 für Dulcitol beträgt. Es ist anzunehmen, daß die Werte für die übrigen Isomeren sich nur wenig von den angegebenen unterscheiden; wir können also für die Hexite den Mittelwert $\Delta F_{298}^0 = -222\,600$ annehmen.

Daraus folgt für die Hydrierungsreaktion



die freie Energie

$$\Delta F_{298}^0 : -222\,600 + 215\,800 = -6800 \text{ cal.}$$

Dieser Wert entspricht dem für die Reduktion der Aldehydgruppe zur Alkoholgruppe im Fall der Reduktion von Acetaldehyd zu Äthylalkohol, der von Parks und Huffman zu —7320 cal berechnet wurde. Dieser Wert für die freie Energie der Hydrierung steigt mit der Temperatur und beträgt bei 100°, bei welcher Temperatur diese Hydrierungsphase in der Praxis stattfindet, —5500 cal, bei 200° —4100 cal. Der Wasserstoffdruck erhöht bei unseren Versuchsbedingungen nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern beeinflußt auch den Gleichgewichtszustand am Ende der Reaktion durch Erleichterung der Reduktion.

2) Hydrierung der Polyalkohole.

Bei der Hydrierung der Hexite müssen wir zwei Reaktionen in Betracht ziehen:

- a) Hydrierung einer Oxygruppe ohne Spaltung der Kette,
- b) Spaltung der Kette ohne Elimination von Sauerstoff.

¹⁶⁾ Free Energies of some Organic Compounds, Chemical Catalog Company, New York 1932.

Da die freie Energie der sich durch Hydrierung von Sorbit bildenden Polyosen nicht bekannt ist, haben wir sie aus den Energieänderungen beim Ersatz von H durch OH in Verbindungen von bekannter Affinität berechnet. Parks und Hufman berechneten eine Änderung der freien Energie von 34 000 cal. für die Einführung eines primären und von 37 000 cal. für die Einführung eines sekundären Hydroxyls. Auf Grund einer Gegenüberstellung der bekannten freien Energien einiger ein- und mehrwertiger Alkohole mit mehr als 2 C-Atomen nahmen wir etwas höhere Werte an, für den Ersatz von Wasserstoff

durch ein prim. Hydroxyl ΔF : —34 500

durch ein sek. Hydroxyl ΔF : —37 500.

Aus diesen Daten und den von Parks und Hufman für Propyl-, Butyl-, Amyl- und Äthylalkohol bestimmten freien Energien haben wir folgende Werte abgeleitet:

Tafel 5.

	Ber.	Gef.
Äthylenglykol	— 77 000	— 80 200
Propylenglykol-(1.3)	— 75 400	—
Propylenglykol-(1.2)	— 78 600	—
Glycerin	—112 800	—113 600
Erythrit	—149 900	—149 400
<i>n</i> -Methylglycerin	—115 000	—
Butantriol-(1.2.4)	—113 000	—
Pentit	—186 100	—
<i>n</i> -Methylerythrit	—151 600	—
Pentantetrol-(1.2.4.5)	—148 600	—
Hexite { Mannit	—222 600	—222 200
{ Dulcit	—	—223 100
<i>n</i> -Methylpentit	—188 100	—
Hexanpentol-(1.x.y.z.6)	—191 100	—

Die berechneten Werte entsprechen mit einem —500 cal. nicht übersteigenden Fehler den für Erythrit und die Hexite gefundenen. Nur bei Äthylenglykol sind die von Äthan (—77 200) und Äthylalkohol (—75 000) aus berechneten Werte niedriger als der von Parks und Hufman angegebene (—80 200). Diese Werte weichen auch von dem durch Interpolation aus den für die Reihe Methanol, Äthylenglykol, Glycerin, Erythrit, Hexit interpolierten (—77 000 cal.) ab.

Diese Anomalie müssen wir der Assoziation des Äthylenglykolmoleküls im flüssigen Zustand zuschreiben, die sich auch in einer erhöhten Verdampfungswärme anzeigt. Da wir jedoch unsere Hydrierungsversuche in wäßr. Lösung und unter Bedingungen ausgeführt haben, bei denen die Konz. des Äthylenglykols in den Reaktionsprodukten gering ist, nehmen wir unter Berücksichtigung der hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers für unsere Berechnungen den Wert —77 000 cal. an; bei allen übrigen Polyalkoholen gelten die in der Tafel angegebenen berechneten Werte. Bei der Reduktion einer Alkoholgruppe des Hexits gilt für den Fall der Bildung von Methylpentit (Reduktion einer primären Alkoholgruppe):

$\Delta F_{298}^0 = -188100 - 56560 + 222600 = -22660$, wo —56560 der freien Energie der H_2O -Bildung entspricht,

und für den Fall der Reduktion einer sekundären Alkoholgruppe:

$\Delta F_{298}^0 = -19560$.

Danach ist die Reduktion der endständigen OH-Gruppe begünstigt, was auch aus sterischen Gründen wahrscheinlicher ist. Tatsächlich bemerkt man, daß mehrwertige Alkohole mit geringerer Kohlenstoffzahl vorzugsweise an den endständigen C-Atomen hydriert

werden, z. B. erhält man aus Glycerin Propylenglykol und durch tieferegreifende Hydrierung Isopropylalkohol, aber nicht *n*-Propylalkohol.

In der Tafel 6 sind die auf die Spaltung der Kohlenstoffkette und auf Hydrierung ohne Elimination von Sauerstoff bezüglichen Daten zusammengestellt.

Tafel 6.

Hydrierungsreaktion	ΔF°_{298}
Glucose \rightarrow Hexit	— 6 800
Hexit \rightarrow 2 Glycerin	— 4 600
Hexit \rightarrow Erythrit + Äthylenglykol	— 3 800
Hexit \rightarrow Methanol + Pentit	— 3 460
Methylpentit \rightarrow Glycerin + Propylenglykol	— 4 100
Methylpentit \rightarrow Methylglycerin + Äthylenglykol	— 3 900
Methylpentit \rightarrow Pentit + Methan	—10 300
Methylpentit \rightarrow Methylerythrit + Methylalkohol	— 2 460
Pentit \rightarrow Äthylenglykol + Glycerin	— 4 500
Pentit \rightarrow Erythrit + Methanol	— 3 260
Methylerythrit \rightarrow Äthylenglykol + Propylenglykol	— 4 000
Methylerythrit \rightarrow Äthylenalkohol + Glycerin	— 2 800
Methylerythrit \rightarrow Methylalkohol + Methylglycerin	— 3 360
Methylerythrit \rightarrow Erythrit + Methan	—10 100
Erythrit \rightarrow 2 Äthylenglykol	— 4 600
Erythrit \rightarrow Glycerin + Methanol	— 3 560
Methylglycerin \rightarrow Äthylalkohol + Glykole	— 2 200
Methylglycerin \rightarrow Methylalkohol + Propylenglykol	— 3 560
Methylglycerin \rightarrow Glycerin + Methan	—10 900
Glycerin \rightarrow Äthylenglykol + Methanol	— 3 360
Äthylenglykol \rightarrow 2 Methanol	+ 2 920

Der größere Wert der freien Energie für die Spaltung der Kette von 6 C-Atomen in Moleküle von 3 C-Atomen erklärt die größere Häufigkeit dieser Spaltung gegenüber den zur Bildung von Bruchstücken mit 1, 2 oder 4 C-Atomen führenden Reaktionen.

Die mehrwertigen Alkohole, die ebensoviel OH-Gruppen wie C-Atome enthalten, verhalten sich bei der zur Ketten-Spaltung führenden Hydrierung anders als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, bei denen die Spaltung unter Bildung von Molekülen mit *n*-1 C-Atomen mehr begünstigt ist.

Nur bei den 1-Methyl-Derivaten der mehrwertigen Alkohole (Methylpentit, Methylerythrit, Methylglycerin) erweist sich die Spaltung der C-Kette unter Bildung von Methan und mehrwertigen Alkoholen mit *n*-1 C-Atomen thermodynamisch begünstigt gegenüber den anderen besprochenen Reaktionen, besonders bei niedrigem Druck, da hierbei eine freie Energie von weiteren —10 000 cal. auftritt. Bei den zur Bildung von Methan führenden Reaktionen hat der Druck keinen Einfluß auf das Gleichgewicht, weil sich die Zahl der gasförmigen Moleküle nicht verändert. Hingegen begünstigt hoher Druck die Reaktionen, die zur Bildung kondensierter Moleküle führen, daher entsteht bei hohem Druck nur verhältnismäßig wenig Methan. Im übrigen muß die Natur des Katalysators einen beträchtlichen Einfluß haben, zur Vermeidung der Methanbildung sind Kupfer-Katalysatoren günstiger.

In der Tafel 7 sind die Änderungen der freien Energie bei der Hydrierung der Polyalkohole unter Abgabe von Wasser ohne Veränderung der Kettenlänge zusammengestellt.

Tafel 7.

Reaktion	ΔF_{688}°
Hexit \rightarrow Methylpentit + H_2O	-22 060
Pentit \rightarrow Methylerythrit + H_2O	-22 060
Erythrit \rightarrow Methylglycerin + H_2O	-22 160
Erythrit \rightarrow Butantriol-(1.2.4) + H_2O	-19 160
Glycerin \rightarrow Propylenglykol-(1.2) + H_2O	-21 560
Glycerin \rightarrow Propylenglykol-(1.3) + H_2O	-18 160
Propylenglykol \rightarrow <i>n</i> -Propylalkohol + H_2O	-17 860
Propylenglykol \rightarrow Isopropylalkohol + H_2O	-21 960
Äthylenglykol \rightarrow Äthylalkohol + H_2O	-16 760

In Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen erweist sich thermodynamisch die Hydrierung der Methylolgruppen zu Methyl als begünstigt gegenüber der Hydrierung der *sek.* Alkoholgruppen.

Zusammenfassung.

Es wurden zahlreiche Versuche zur Hydrierung von Glucose und anderen Kohlenhydraten (Stärke, Dextrin usw.) in wäbr. und alkohol. Lösung unter Anwendung verschiedener Katalysatoren durchgeführt.

Die besten Bedingungen zur Gewinnung erhöhter Ausbeuten an Glycerin und Propylenglykol (Kupfer-Katalysatoren, bei 220—250° in Alkohol) wurden festgelegt.

Die Gesamtausbeute an Glycerin und Propylenglykol kann über 80% der Theorie erreichen, bei Rücknahme der Rückstände in den Prozeß. Die Ausbeute an Glycerin allein kann bei etwa 220° 30—40% und bei nochmaliger Hydrierung der Rückstände über 50% erreichen.

Nickel- und Nickel-Kupfer-Katalysatoren ermöglichen die Hydrierung in Wasser bei geringeren Ausbeuten an mehrwertigen Alkoholen infolge weitergehender Hydrierung zu einwertigen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen.

Es empfiehlt sich, die Hydrierung in 2 Stufen auszuführen, erst bei 130—160° unter Bildung von Hexit, dann bei höherer Temperatur (220—250°).

Innige Vermischung mit dem Wasserstoff ist notwendig, um die Bildung hochmolekularer Kondensationsprodukte zu verhindern.

Bei Anwendung nickelhaltiger Katalysatoren wurden unter den destillierten Produkten folgende Verbindungen festgestellt: Glycerin, Butantriol-(1.2.3), Propylenglykol, Äthylenglykol, Methylalkohol, Äthylalkohol, Isopropylalkohol, *sek.* Butyl- und Amylalkohol.

Die Menge des von früheren Autoren nicht identifizierten Butantriols-(1.2.3) entspricht ungefähr der des Äthylenglykols.

Die Spaltung der Kohlenstoffkette vollzieht sich bei Kupfer-Katalysatoren fast ausschließlich in 3.4-Stellung, bei Nickel-Katalysatoren vorzugsweise in 3.4-, in etwas geringerem Umfang in 2.3-Stellung. Bei der Hydrierung werden die primären Hydroxylgruppen vorzugsweise angegriffen.

Durch Nickel-Katalysatoren ließen sich mit guter Ausbeute auch Polyosen (Stärke, weißes Dextrin) und die nach Giordani-Leone durch Holz-Verzuckerung erhaltene Glucose zu Glykolen und Glycerin hydrieren.

Die durch Verzuckerung der Pentosane erhaltene Xylose ist schwerer hydrierbar als Glucose und liefert erst oberhalb 250° geringe Mengen Glycerin und Propylenglykol.

Die Versuchsergebnisse entsprechen den thermodynamischen Voraussetzungen. Die Hydrierungsreaktionen, die unter Abspaltung von Wasser verlaufen, sind die begünstigteren; trotzdem gelingt es, durch Anwendung geeigneter Katalysatoren (Kupfer) die zur Bildung von Glycerin führende einfache Kettenspaltung zur Hauptreaktion werden zu lassen. Die Hydrierung primärer Oxygruppen unter Wasserabspaltung ist thermodynamisch begünstigter als die der sekundären. Dem entspricht der tatsächliche Verlauf der Hydrierungsstufen.

Wenn auch ein Katalysator einen bestimmten Reaktionstyp kinetisch begünstigen kann, der vom thermodynamischen Standpunkt aus, gegenüber anderen, weniger wahrscheinlich ist, so haben sich trotzdem unter verschiedenen Reaktionen desselben Typs die thermodynamisch wahrscheinlicheren auch im Versuch als häufiger erwiesen.

100. Leo Cavallaro: Kryoskopische Untersuchungen an konzentrierten Lösungen von Alkalichloraten, -bromaten und -jodaten*).

[Aus d. Chem. Institut Italo Balbo, Kgl. Universität Ferrara.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1942.)

Die modernen, thermodynamisch ausgerichteten Untersuchungen über die Eigenschaften der Lösungen drücken deren verschiedene, durch besondere Gleichgewichtszustände bestimmte Eigenschaften (Kryoskopie, Ebullioskopie, osmotischer Druck, elektrochemische Potentiale usw.) als Funktionen der Aktivitäten der einzelnen, die Gleichgewichtsphasen bildenden Bestandteile aus.

Im Falle eines Gleichgewichts zwischen einer Lösung und dem festen Lösungsmittel (kryoskopisches Gleichgewicht) führt die Thermodynamik zur folgenden angenäherten Beziehung zwischen der kryoskopischen Temperaturerniedrigung $\Delta T = T - T_0$, der Konzentration des Lösungsmittels γ_0 und seinem Aktivitätskoeffizienten f_0 :

$$-\log \gamma_0 f_0 = \frac{1}{RT_0^2} \Delta T + \frac{\Delta T^2}{2} \left[\frac{2l}{RT_0^3} + \frac{C_{p_s} - C_{p_l}}{RT_0^2} \right] \quad (1)$$

wobei T die Erstarrungstemperatur der Lösung, T_0 die des Lösungsmittels, R die Gaskonstante, l die Schmelzwärme des Lösungsmittels, C_{p_s} seine Molekularwärme im festen und C_{p_l} im flüssigen Zustand ist. Die Formel (1) kann für verdünnte Lösungen vereinfacht werden, bis sie in der Formel von Raoult für ideale Lösungen die größte Einfachheit erreicht. Wenn man jedoch nicht die Bedeutung und die Erfordernisse der allgemeinen thermodynamischen Behandlung berücksichtigt und der Raoult'schen Formel eine allgemeine theoretische Bedeutung zuerkennen will, läuft man bekanntlich Gefahr, vielfache Deutungsfehler zu begehen. Im Falle der Lösungen starker Elektrolyte versuchen die modernen Theorien, den Aktivitätskoeffizienten f_0 als Funktion des Aktivitätskoeffizienten der Lösung und der Konstanten der beteiligten Ionen, insbesondere ihrer Dimensionen und ihrer Deformierbar-

*) Diese Abhandlung war für das der Erinnerung an das 75-jährige Bestehen der Deutschen Chemischen Gesellschaft gewidmete Heft (B. 75, Heft 12 [1942]) bestimmt, konnte aber aus technischen Gründen in dieses Heft nicht mehr aufgenommen werden.