

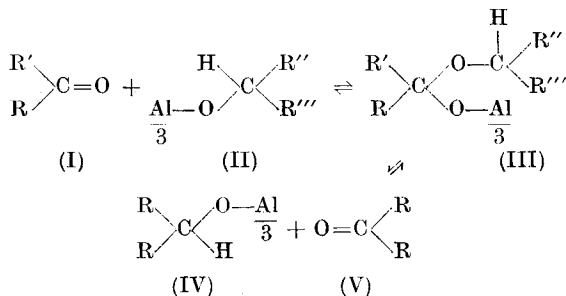
Über Versuche zur Gewinnung von 2.2.2-Trichloräthanol aus Chloral¹⁾

Von B. TEICHMANN

Inhaltsübersicht

Chloral bzw. Chloralhydrat wurde unter Verwendung verschiedener hochaktiver bzw. vergifteter Katalysatoren den Bedingungen einer Hydrierung ausgesetzt. Nur im Falle der Verwendung eines mit Triphenylphosphin vergifteten Kobalt-Katalysators gelang es, geringe Mengen an Trichloräthanol zu erhalten, sonst trat immer hydrierende Enthalo- genierung ein.

Die bekannteste Methode zur Darstellung von 2,2,2-Trichloräthanol aus Chloral ist die Reduktion dieses Aldehyds mit Aluminiumalkylaten nach MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY²⁻⁴⁾. Mit dieser milden und für die Reduktion von Carbonylverbindungen spezifischen Methode, bei der eine Verschiebung der Oxydationsstufe zwischen einem Alkohol (in Form von Aluminiumalkoholat) und Aldehyd bzw. Keton stattfindet, werden bis zu 85% Trichloräthanol gewonnen. Diese Reaktion ist verwandt mit der CANNIZZARO-Reaktion — bei der intermediär Esterbildung aus zwei Molekülen Aldehyd erfolgt — und läuft wie diese über eine Zwischenverbindung, die erst in zweiter Phase zerfällt.



¹⁾ Teile dieser Arbeit wurden im VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld und am Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig durchgeführt.

²⁾ H. MEERWEIN u. H. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. **444**, 221 (1925).

³⁾ A. VERLEY, Bull. Soc. chim. France Ser. 4, **37**, 537 (1925); ebenda Ser. 4, **37**, 871 (1925); ebenda Ser. 4, **41**, 788 (1927).

⁴⁾ W. PONNDORF, Angew. Chem. **39**, 138 (1926).

Aus dem Aluminiumalkylat IV wird durch Hydrolyse der entsprechende Alkohol gewonnen. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt u. a. in der langen Reaktionsdauer; die entstehende Carbonylverbindung muß laufend aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden (Abdestillieren), um so eine rückläufige Reaktion zu vermeiden. Auch bei biologischen Prozessen kann Trichloräthanol entstehen, wie LINTNER und LÜERS⁵⁾ bei Einwirkung gärender Hefe auf eine 0,5proz. wäßrige Lösung von Chloralhydrat feststellten. Die Ausbeuten bei diesem sehr umständlichen Verfahren liegen bei etwa 40%.

Entsprechend der allgemeinen Reaktion von Lithiumaluminiumhydrid mit Carbonylverbindungen kann auch Chloral mit diesem Reagens zu Trichloräthanol reduziert werden. Die Reduktion verläuft jedoch selbst bei Anwendung eines sechsfachen Überschusses der berechneten Menge LiAlH_4 nur mit einer etwa 50proz. Ausbeute an Trichloräthanol⁶⁾⁷⁾. Es sollte daher versucht werden, den Halogenalkohol mittels katalytischer Hydrierung aus Chloral zu gewinnen. Dabei stand von vornherein fest, daß zwischen den Halogenatomen und der Aldehydgruppe des Chlorals eine Konkurrenz um den katalytisch erregten Wasserstoff stattfinden würde. KÄMMERER und Mitarb.⁸⁾⁹⁾ und HORNER und Mitarb.¹⁰⁾ weisen auf die hydrierende Abspaltung von an Aromaten gebundenen Halogenen in Gegenwart von KOH unter dem Einfluß von RANEY-Nickel hin, und WINANS und Mitarb.¹¹⁾ fanden bei Hydrierungen aromatischer Halogenverbindungen unter Verwendung des gleichen Katalysators entweder keine Hydrierung der aromatischen Doppelbindungen oder Abspaltung des Halogens, andererseits aber gute Ausbeuten an aromatischen Halogen-Aminoverbindungen bei der Hydrierung entsprechender Halogen-Nitroverbindungen unter 150 °C Reaktionstemperatur.

Hydrierungen bei Zimmertemperatur

Die Hydrierungen wurden unter Verwendung von Palladium-Tierkohle¹²⁾ Platinoxid¹³⁾¹⁴⁾, mit Platin aktiviertem RANEY-Nickel¹⁵⁾¹⁶⁾ RANEY-Nik-

⁵⁾ C. J. LINTNER u. H. LÜERS, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **88**, 122 (1913).

⁶⁾ W. G. BROWN, in Org. Reactions Vol. VI, 489 (1951).

⁷⁾ B. TEICHMANN, Diplomarbeit 1956.

⁸⁾ H. KÄMMERER u. M. GROSSMANN, Chem. Ber. **86**, 1492 (1953).

⁹⁾ H. KÄMMERER, L. HORNER u. H. BECK, Chem. Ber. **91**, 1376 (1958).

¹⁰⁾ L. HORNER, L. SCHLÄFER u. H. KÄMMERER, Chem. Ber. **92**, 1700 (1959).

¹¹⁾ C. F. WINANS, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3564 (1939); vgl. WINANS, PATY u. ANGLADE, Bull. Soc. chim. France Ser. 5, **5**, 1276 (1939); dieselben ebenda Ser. 5, **6**, 473 (1939).

¹²⁾ L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, herausgegeben von H. WIELAND, 35. Auflage Walter de Gruyter & CO. Berlin 1953, S. 330.

¹³⁾ R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1397 (1922); ebenda **45**, 2171 (1923).

¹⁴⁾ W. H. CROTHERS u. R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **47**, 1047 (1925).

¹⁵⁾ M. DELEPINE u. A. HOREAU, Bull. Soc. chim. France Ser. 5, **4**, 31 (1937); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **201**, 1301 (1935); ebenda **202**, 195 (1936).

¹⁶⁾ E. LIEBER u. G. B. L. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1417 (1936).

kel¹⁵⁾–²⁰⁾ und Nickel²¹⁾ als Katalysatoren vorgenommen. Alle Katalysatoren bewirkten – unter deutlicher Abstufung der Umsetzungsgeschwindigkeit in der angeführten Reihenfolge (Nickel: geringste Aktivität) – Abspaltung von Chlor aus dem Chloral als Chlorwasserstoff und Bildung von Acetaldehyd als Endprodukt über Dichlor- und Monochloracetaldehyd. Diese beiden Zwischenstufen konnten nach verschieden abgestufter Hydrierungsdauer identifiziert werden. Bei Vergleich gealterter und hochaktiver Katalysatoren zeigten sich nur unterschiedliche Reaktionszeiten, die erhaltenen Reaktionsprodukte waren dieselben.

Es ergab sich nun die Frage, in welcher Weise sich die Vergiftung der bisher verwendeten Katalysatoren auf die Hydrierungsreaktion auswirkt. Von PAAL und Mitarb.^{22–25)} wurde erstmalig die Giftwirkung bestimmter Metallionen beim Verlauf der Hydrierung mit Platin oder Palladium als Katalysatoren gefunden. Grundlegende Untersuchungen und theoretische Betrachtungen über den Einfluß anorganischer und organischer Verbindungen im Sinne einer Giftwirkung auf Hydrierungskatalysatoren stammen von MAXTED und Mitarb.^{26–31)}, sowie in neuerer Zeit von HORNER und Mitarb.³²⁾, die sich speziell mit der strukturellen Abhängigkeit der Giftwirkung

¹⁷⁾ R. PAUL u. G. HILLY, Bull. Soc. chim. France Ser. 5, **3**, 2330 (1936).

¹⁸⁾ G. DUPONT u. P. PIGANOL, Bull. Soc. chim. France Ser. 6, **5**, 322 (1939).

¹⁹⁾ L. FAUCOUNAU, Bull. Soc. chim. France Ser. 5, **4**, 58 (1937); C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **203**, 406 (1936).

²⁰⁾ P. RUGGLI u. E. PREISWERK, Helv. chim. Acta **22**, 478 (1939).

²¹⁾ C. KELBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 305 (1917).

²²⁾ C. PAAL, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1013 (1911).

²³⁾ C. PAAL u. A. KARL, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3069 (1913).

²⁴⁾ C. PAAL u. E. WINDISCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 4010 (1913).

²⁵⁾ C. PAAL u. W. HARTMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 711 (1918).

²⁶⁾ E. B. MAXTED, Advances catalysis related subjects **3**, 129 (1951).

²⁷⁾ E. B. MAXTED, J. chem. Soc. (London) **1949**, 1987; ebenda **1925**, 73; ebenda **1922**, 1760; ebenda **1921**, 225; ebenda **1920**, 1501.

²⁸⁾ E. B. MAXTED u. R. W. D. MORRISH, J. chem. Soc. (London) **1940**, 252; ebenda **1941**, 132.

²⁹⁾ E. B. MAXTED u. A. MARSDEN, J. chem. Soc. (London) **1940**, 469.

³⁰⁾ E. B. MAXTED u. H. C. EVANS, J. chem. Soc. (London) **1938**, 455, 2071; ebenda **1937**, 603, 1004.

³¹⁾ E. B. MAXTED u. G. T. BALL, J. chem. Soc. (London) **1952**, 4284; ebenda **1953**, 3153; ebenda **1954**, 2778.

³²⁾ L. HORNER, H. REUTER u. E. HERRMANN, Liebigs Ann. Chem. **660**, 1 (1962).

³³⁾ M. KUBOKAWA, Rev. phys. Chem. Japan **11**, 202 (1937); vgl. Chem. Zbl. **1938 I**, 2674.

³⁴⁾ V. N. IPATIEFF u. B. B. CARSON, J. phys. Chem. **45**, 440 (1941).

³⁵⁾ N. PATTISON u. E. F. DEGERING, J. Amer. chem. Soc. **73**, 611 (1951).

³⁶⁾ G. M. SCHWAB u. M. WALDSCHMIDT, J. chim. physique, physico-chim. biol. **51**, 461 (1954); Chem. Abstr. **49**, 5093 (1955).

organischer Substanzen an RANEY-Nickel beschäftigten (vgl.³³⁻³⁶). Nach MAXTED werden drei Klassen von Hydrierungsgiften unterschieden:

1. Verbindungen der Elemente der Gruppen Vb und VIb des Periodensystems,
2. Verbindungen mit giftigen Metallionen,
3. Verbindungen mit ungesättigten Bindungen.

Verbindungen mit den Schlüsselatomen N, P, As, S und Se entsprechen, soweit diese Schlüsselatome noch freie Elektronenpaare besitzen (z. B. S in Thioäthern, nicht aber in Sulfonen) in ihrem Verhalten den von MAXTED aufgestellten Regeln. Diese Schlüsselatome werden über einsame Elektronenpaare an der Oberfläche des Hydrierungskontakts fixiert und bewirken damit eine Vergiftung desselben, deren Wirkungsausmaß aber auch vom zu hydrierenden Substrat mit abhängig ist. In Untersuchungen über die Wirksamkeit der Gifte bei Hydrierungen von Carbonylverbindungen wurden von HORNER und Mitarb.³²) deutliche Abstufungen festgestellt, z. B. Benzotrinitril < Triphenylphosphin < Thioharnstoff < Phenylthioharnstoff, was sich in unterschiedlichen Hydrierungszeiten bzw. Ausbeuten an hydriertem Substrat äußert.

Tabelle 1

Substanzen, mit denen die Hydrierungskatalysatoren vergiftet wurden

Substanz	Konzentration in mMol/Mol Katalysator		
1. Triphenylphosphin	0,1	1	
2. Thiophenol	0,1	0,5	
Thioharnstoff	0,1	0,5	
Thiophen	0,1	0,5	
3. N,N-Dimethylanilin	0,1	1	
Acetonitril	0,1	1	
Pyridin	0,1	1	
4. Kupfer(II)-sulfat	50	100	200
Quecksilber(II)-chlorid	20	50	100
Silbersulfat	50	100	200

Es wurde untersucht, ob durch Vergiftung der Katalysatoren RANEY-Nickel, Nickel, Palladium und Platinoxid mit den in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen die Hydrierung auf die Aldehydgruppe des Chlorals gelenkt werden kann, wobei zu beachten war, daß auch organische Halogenverbindungen, wenn auch in geringerem Maße, Katalysatorgifte darstellen und eine diesbezügliche Wirkung vom zu hydrierenden Substrat her zu erwarten war.

³³⁻³⁶) s. S. 53.

Unter Verwendung der so behandelten Hydrierungskontakte waren zwar die Hydrierungszeiten wesentlich länger und die Ausbeuten an dehalogenierten Produkten geringer, aber in keinem Fall konnte eine Hydrierung der Carbonylgruppe des Chlorals erreicht werden.

Nach DELEPINE und HOREAU³⁷⁾ soll RANEY-Nickel die CANNIZZARO-Reaktion beschleunigen oder auslösen. Beispielsweise disproportioniert Formaldehyd in 3proz. wäßriger Lösung unter den bei dieser Reaktion üblichen Bedingungen in 30 Minuten zu 50% in Methanol und Ameisensäure, nach Zusatz von RANEY-Nickel erfolgt nahezu 100proz. Disproportionierung schon nach 1–3 Stunden je nach Menge an Katalysator. Der Einfluß von Alkali bewirkt die Aldolisation von Butyraldehyd, bei Anwesenheit von RANEY-Nickel erfolgt jedoch auch hier CANNIZZARO-Reaktion. Platin verhält sich ähnlich wie RANEY-Nickel. Dementsprechend wurden neben den Hydrierungen gleichzeitig Versuche über Disproportionierung von Chloral unter dem Einfluß von RANEY-Nickel mit unterschiedlichem Nickelgehalt (hergestellt nach verschiedenen Vorschriften, vgl.¹⁵⁾17–20), Nickel, aktiviertem Nickel und Platin angestellt, aus denen aber weder die Bildung von Trichloräthanol und Trichloressigsäure, noch Trichloressigsäure-trichloräthylester (entsprechend der bei der MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY-Reduktion auftretenden Zwischenstufe III) resultierte.

Katalytische Druckhydrierung

Neben RANEY-Nickel wurden für die katalytischen Druckhydrierungen RANEY-Eisen³⁸⁾39), RANEY-Kobalt¹⁸⁾19)40)); vgl.^{41a)} und RANEY-Kupfer⁴²⁾ sowie Kupfer-Chrom-Oxyd^{43–46)} mit CuO als aktive Komponente und Nickel Chrom-Oxyd^{47–52)} mit dem durch Reduktion gebildeten metallischen Nickel

³⁷⁾ M. DELEPINE u. A. HOREAU, Bull. Soc. chim. France Ser. 5, 4, 1524 (1937).

³⁸⁾ R. PAUL u. G. HILLY, Bull. Soc. chim. France Ser. 5, 6, 218 (1937).

³⁹⁾ R. PAUL u. G. HILLY, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 206, 608 (1938).

⁴⁰⁾ F. FISCHER, Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 253 (1934).

⁴¹⁾ G. SCHRÖTER, in Neure Methoden der Präparativen Organischen Chemie I, herausg. von W. FOERST, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1949, a) S. 75; b) S. 81; US Patent 216683.

⁴²⁾ L. FAUCONAU, Bull. Soc. chim. France Ser. 5, 4, 58 (1937).

⁴³⁾ H. ADKINS u. R. CONNOR, J. Amer. chem. Soc. 53, 1091 (1931).

⁴⁴⁾ H. ADKINS, Reactions of hydrogen with organic compounds over copper-chromium-oxide and nickel catalysts, University of Wisconsin Press, Madison 1937.

⁴⁵⁾ W. LAZIER u. H. ARNOLD, Org. Syntheses 19, 31 (1939).

⁴⁶⁾ C. GRUNDMANN, in Neure Methoden der Präparativen Organischen Chemie I, herausg. von W. FOERST, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1949, S. 117.

⁴⁷⁾ S. MEDSFORTH, J. chem. Soc. (London) 1923, 1452.

⁴⁸⁾ H. PICHLER, Brennstoff-Chem. 24, 39 (1943).

^{49–52)} s. S. 56.

als aktive Substanz, eingesetzt. Die Aktivität von RANEY-Kobalt, das nur bei Druckhydrierungen Verwendung findet, entspricht ungefähr der des RANEY-Nickels. RANEY-Kupfer, ebenfalls nur bei Druckhydrierungen gebräuchlich, ist längst nicht so aktiv und RANEY-Eisen, ein weiterer Druckhydrierungs-Katalysator, besitzt von den drei Metallen der 8. Gruppe des Periodensystems Fe, Co und Ni die am schwächsten ausgebildete Katalysatorwirkung.

Die Hydrierungen wurden mit wasserfreiem Chloral und Chloralhydrat, gelöst in Methanol, Äthanol oder Dioxan (abhängig von der Hydrierungstemperatur), bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Wasserstoffdrücken durchgeführt. Auch hier gelang es nicht, die Aldehydgruppe zu hydrieren (vgl. Tab. 2), Disproportionierungs-Reaktionen wurden ebenfalls nicht festgestellt. Neben Verharzungsprodukten konnten Dichloracetaldehyd, Monochloracetaldehyd und Acetaldehyd nachgewiesen werden. Das Stehenbleiben der Reaktion auf der Stufe eines Halogenprodukts ist vermutlich auf die Inaktivierung der Katalysatoren durch den entstandenen Chlorwasserstoff zurückzuführen.

Tabelle 2

Bedingungen, unter denen die Druckhydrierungen durchgeführt wurden

Katalysator	Druck (kalt) in atü	Temperatur in °C	Lösungsmittel ^{a)}	Endprodukt
RANEY-Ni	120	50; 100	—	DCA; MCA; A
		50; 80; 100	Methanol	MCA; A
RANEY-Co	120; 150	50; 100	—	DCA; MCA; A
		50; 80; 120	Methanol	DCA; MCA; A
RANEY-Cu	120; 150	50; 100	—	DCA
		50; 80; 150	Methanol; Äthanol	DCA
RANEY-Fe	120	50; 100	—	DCA; MCA
	120; 150	50; 80; 120	Methanol; Äthanol	DCA; MCA; A
Cu—Cr—O	120; 150	100	—	DCA
		80; 150	Äthanol; Dioxan	DCA; MCA
Ni—Cr—O	120; 150	100	—	DCA
		80; 150	Äthanol; Dioxan	DCA; MCA

^{a)} wenn kein Lösungsmittel angegeben ist, wurde Chloral verwendet.

DCA = Dichloracetaldehyd; MCA = Monochloracetaldehyd; A = Acetaldehyd.

⁴⁹⁾ J. NICOLAI, M. d'HOUT u. J. C. JUNGERS, Bull. Soc. chim. Belges **55**, 160 (1946).

⁵⁰⁾ G. G. BINDER u. R. R. WHITE, Chem. Engng. Progr. **46**, 563 (1950).

⁵¹⁾ V. M. VLASENKO, M. T. RUSOV u. G. E. JUZEFOVIĆ, Kinetika i kataliz **2**, 252 (1961).

⁵²⁾ M. ŠOLC, Collection **27**, 2621 (1962).

Daraufhin wurden auch diese Katalysatoren mit den in Tab. 1 angeführten Substanzen vergiftet; RANEY-Nickel, -Kobalt und -Eisen jedoch nicht mit den in Tab. 1 unter 2. stehenden Schwefelverbindungen, da diese Katalysatoren daraus leicht Schwefel abspalten können. Bei den Hydrierungen mit den vergifteten Kontakten wurden durchweg bei sehr langen Reaktionszeiten (1–3 Tage) geringere Umsetzungen gefunden, jedoch wurden auch hier enthalogenierte Produkte erhalten. Lediglich mit RANEY-Kobalt, das mit 0,1 mMol Triphenylphosphin/Mol-Katalysator behandelt worden war, konnte nach viertägiger Hydrierungszeit bei 150 atü (kalter Druck) und 50 °C neben sehr geringen Verharzungsprodukten und Dichloracetaldehyd auch 4% Trichloräthanol erhalten werden. Bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs unter gleichen Bedingungen wurden Ausbeuten von 2–5% Trichloräthanol erreicht. Variation der Versuchsbedingungen (Druck, Temperatur, Reaktionszeit, Katalysatormenge) führten nicht zu besseren Ergebnissen. Bei gleichzeitiger Erhöhung des Drucks und Erniedrigung der Temperatur war der Katalysator unwirksam, bei höheren Temperaturen (<80 °C) wurden nur Enthalogenisierungsprodukte gefunden. Welche von den beiden Konkurrenz-Reaktionen (bei Verwendung geeigneter Katalysatoren) a) hydrierende Enthalogenisierung oder b) Hydrierung der Aldehydgruppe stattfindet, ist also nach diesen Befunden im wesentlichen eine Frage der Reaktionstemperatur.

Beschreibung der Versuche

I. Herstellung der Katalysatoren

a) Palladium(-Tierkohle) wurde durch hydrierende Enthalogenisierung von Palladiumchlorid nach¹²⁾ erhalten,

b) Platinoxid nach ADAMS¹³⁾ durch Oxydationsschmelze von H_2PtCl_6 mit NaNO_3 .

c) Nickel (vgl. ²¹⁾). 65 g Nickelchlorid wurden in 300 cm³ Wasser gelöst und mit Natriumcarbonat basisches Nickelcarbonat ausgefällt, abgesaugt, gewaschen, getrocknet (110 °C) und in einer dünnen Schicht in einem Supremax-Rohr 3 Stunden lang im Wasserstoff-Strom auf 300–310 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde CO_2 über das Produkt geleitet und der Katalysator verschlossen aufbewahrt.

d) RANEY-Katalysatoren⁵³⁾. RANEY-Ni¹⁵⁾17–20), RANEY-Co¹⁸⁾19)40)41a) und RANEY-Fe³⁸⁾39) wurden aus den feingepulverten RANEY-Legierungen (Ni:Al = 1:2; Co:Al = 1:1; Fe:Al = 1:4) erhalten. Die Legierungen wurden in 30proz. Natronlauge eingetragen, 2 Stunden (bei Fe nur 1 Stunde) auf 80–90 °C erhitzt, die Lösung abdekantiert, zweimal mit frischer 20proz. Natronlauge erwärmt, dekantiert, mehrmals mit ausgekochtem Wasser aufgeschlämmt, dekantiert, abgesaugt und mit ausgekochtem Wasser alkalifrei (Phenolphthalein) gewaschen (bei Fe nicht zu lange erwärmen, da es Wasser zersetzt). Aufbewahrung unter Alkohol. RANEY-Cu⁴²⁾ wurde durch Zersetzung von DEWARDA-Legierung mit gekühlter 30proz. Natronlauge gewonnen. 12 Stunden nach dem Eintragen der Legierung in

⁵³⁾ Die RANEY-Legierungen wurden vom VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

NaOH wurde bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung erwärmt, dekantiert usw., wie üblich alkalifrei gewaschen und der Katalysator unter Alkohol aufbewahrt. Platinaktiviertes RANEY-Ni wurde nach LIEBER und SMITH¹²⁾ durch Behandlung von RANEY-Ni mit Platinchlorid erhalten.

- e) Cu—Cr-Oxyd wurde nach ADKINS⁴³⁾⁴⁴⁾; vgl. ⁴⁵⁾⁴⁶⁾ und
- f) Ni—Cr-Oxyd nach MEDSFORTH⁴⁷⁾; vgl. ⁴⁸⁻⁵²⁾ hergestellt.

II. Vergiftung der Katalysatoren (vgl. 32)

a) Von den organischen Katalysatorgiften (vgl. Tab. 1) wurden methylalkoholische Lösungen hergestellt, die in 100 cm³ 100 mMol Giftkomponente enthielten. Die Katalysatoren wurden in Methanol suspendiert und mit der methylalkoholischen Lösung des Kontaktgifts versetzt im Verhältnis 1 Mol Katalysator: 0,1 bzw. 1 mMol Katalysatorgift. Die Suspension wurde öfter umgeschüttelt und 24 Stunden stehengelassen. Nach Abdekantieren der Flüssigkeit und Nachwaschen mit Methanol wurden die Katalysatoren verwendet.

b) Die Katalysatoren wurden in ausgekochtem Wasser suspendiert (1 g Katalysator in 1,5 l Wasser) und mit den konz. wäßrigen Lösungen der Metallsalze (CuSO₄, HgCl₂, Ag₂SO₄) in den in Tab. 1 angegebenen Verhältnissen versetzt. Die Suspensionen wurden häufig durchmischt, nach 24 Stunden die wäßrigen Lösungen dekantiert, die Katalysatoren 5 Minuten lang bei 2000 U/min zentrifugiert und nach mehrmaligem Waschen mit Wasser (und Verdrängen des Wassers bei den RANEY-Katalysatoren durch Methanol) weiter verwendet.

III. Hydrierung

a) Die Hydrierungen bei Zimmertemperatur (18—22°C) und geringem Wasserstoffüberdruck wurden in einer Hydrierbirne unter Schütteln vorgenommen. Chloralhydrat wurde in Wasser oder Äthanol, bzw. einem Gemisch von Essigester—Methanol—Wasser (6:3:1) und wasserfreies Chloral gemischt mit Essigester oder Essigester—Methanol (2:1) in die Reaktion eingesetzt und 10% Katalysator zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgte durch Kolonnendestillation in Stickstoffatmosphäre, die Identifizierung der Fraktionen auf Grund ihrer physikalischen Konstanten und der Schmelzpunkte der Semicarbazone der Carbonylverbindungen.

b) Bei den Druckhydrierungen wurden jeweils 0,25 Mol wasserfreies Chloral bzw. Chloralhydrat (gelöst in 50 cm³ Methanol, Äthanol oder Dioxan) mit 5 Gew.-% Katalysator (bezogen auf zu hydrierendes Substrat) in einem 2-l-Schüttelautoklaven gebracht und Wasserstoff aufgedrückt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter a) angegeben.

Das unter Anwendung von Triphenylphosphin-vergifteten RANEY-Co erhaltene Trichloräthanol wurde auf Grund physikalischer Konstanten und des Schmp. seines p-Nitrobenzoats identifiziert.

Dem VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld danke ich für die bei dieser Arbeit gewährte Unterstützung.

Berlin-Buch, Institute für Medizin und Biologie der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juni 1964.