

## 2. Verkokung.

Zunächst wurden die pulverigen Verkohlungsprodukte aus der Druckerhitzung nach der Muck'schen Probe auf ihren Kokscharakter hin untersucht. Hierbei wurde, wie die nachfolgende Abbildung einiger Koksproben zeigt, z. B. aus Linoleum ein Koks erhalten, der von einem Koks aus manchen natürlichen Steinkohlen kaum zu unterscheiden ist.

Preßt man die pulvelförmigen Verkohlungsprodukte in der hydraulischen Presse mit 200 at, so erhält man wohl feste, schwarze, kohlenartige Massen. Allein der hieraus nach der Muck'schen Probe hergestellte Koks unterscheidet sich, obwohl er fest, silberglänzend und zum Teil auch geblätzt ist, beträchtlich von einem echten, backenden Steinkohlenkoks.

Einen Überblick über unsere Versuche gibt die folgende Tabelle:

wobei das ablaufende Filtrat eine tiefe Orangefärbung zeigt. Ferner wird 1 g des Verkohlungsproduktes mit 20 cm<sup>3</sup> n-Kalilauge 15 min im Wasserbad behandelt und dann abfiltriert. Alle Produkte liefern hierbei ein dickbraunes Filtrat.

	Kohle	HNO <sub>3</sub>	KOH
Steinkohle . . . . .	farblos	farblos	
Braunkohle . . . . .	rotbraun	dickbraun	
Baumwoll-Linters . . . . .	orange	dickbraun	
Cellulose-Linters . . . . .	orange	dickbraun	
Glucose . . . . .	orange	dickbraun	
Lignin . . . . .	orange	dickbraun	
Fichtenholz . . . . .	orange	dickbraun	
Lignite . . . . .	orange	dickbraun	
Keks . . . . .	orange	dickbraun	
Linoleum . . . . .	orange	dickbraun	

Es sei noch bemerkt, daß es uns ebenso wie Berlin, Schmidt und Koch nicht gelang, die Erdmann-

Material	Verkohlungsprodukt	Ausbeute %	Kokscharakter	Gepreßtes Verkohlungsprodukt	Kokscharakter des gepreßten Produktes
1. Baumwoll-Linters .	tiefbraunes Pulver	20	tiefschwarz, etwas zusammenhaftend, silberglänz. Flitterchen	schwarz	silberglänzend, gebacken, geblätzt (rissig)
2. Cellulose-Linters .	tiefbraunes Pulver	23	tiefschwarz, etwas zusammenhaftend, silberglänz. Flitterchen	schwarz	silberglänzend, gebacken, geblätzt (rissig)
3. Glucose . . . . .	schwarzes Pulver	23	grauschwarz, zusammenhaftend, silbergraue Flitterchen	schwarz	silberglänzend, gebacken, geblätzt
4. Willstätter-Lignin .	schwarzbraunes Pulver	77	grauschwarz, zusammenhaftend	schwarz	gebacken, stark geblätzt und auseinander getrieben, schwach glänzend
5. Fichtenholz . . . . .	schwarzbraunes Pulver	38	silberglänzend, fest, etwas gebacken	schwarz	gesintert, fest, getrieben
6. Fichtenholz (extrahiert) . . . . .	schwarzbraunes Pulver	36	silberglänzend, fest, etwas gebacken	schwarz	gesintert, fest, getrieben
7. Lignite (82,7% Lignin)	schwarzbraunes Pulver	70	schwarz, wenig fest, silberglänzend, stark backend und blähend	schwarz	gebacken, geblätzt, fester als 1
8. Käse . . . . .	schwarz, zähflüssig	8	sehr stark geblätzt, silberglänzend, leicht zerfallend	—	—
9. Keks . . . . .	schwarzes Pulver	38	schwarz, sandig	schwarz	metallisch glänzend, schwach geblätzt, gebacken
10. Linoleum . . . . .	braunschwarz	45	metallisch glänzend, backend, blähend	schwarz	metallisch glänzend, gebacken, geblätzt

## 3. Verhalten gegen Salpetersäure und Kalilauge.

Je 1 g des amorphen Pulvers aus der Druckerhitzung wird mit 10 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1 : 10) 15 min im Wasserbad bei 70° behandelt. Dann wird abfiltriert,

schen<sup>a)</sup>) Versuche zu reproduzieren. Auch wir konnten aus Braunkohlen keine steinkohlenähnliche Produkte erhalten, die einen backenden Koks lieferten.

[A. 179.]

<sup>a)</sup> Brennstoff-Chem. 5, 177 [1922].

## Studien über die katalytische Fetthärtung.

1. Abnahme der Hydrierungsgeschwindigkeit mit fortschreitender Absättigung. 2. Selektive Tranhydrierung<sup>1).</sup>

Von Prof. Dr. L. UBBELOHDE, Karlsruhe, und Dr. H. SCHÖNFEILD, Berlin.

(Eingeg. 19. Januar 1931.)

1. Abnahme der Hydrierungsgeschwindigkeit mit fortschreitender Absättigung ungesättigter fetter Öle mit Wasserstoff. Zahlreiche Hydrierungsversuche, die Ubbelohde und Svanöe<sup>2)</sup> bei der Untersuchung der verschiedenen Härtungsverfahren durchgeführt haben, zeigen stets dasselbe Bild in bezug auf die Abhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit von der Reaktionszeit: In den ersten Minuten verläuft die Härtung sehr rasch, mit fort-

<sup>1)</sup> Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde von J. Nielsen (Dissertation, Karlsruhe) ausgeführt.

<sup>2)</sup> Diese Ztschr. 1919, Nr. 66, 68, Aufsatzeiteil, S. 257 ff.

schreitendem Absättigungsgrade der Öle sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit, und die anfänglich sehr steil nach unten orientierte Kurve nähert sich einer waagerechten Linie.

Ubbelohde und Svanöe haben sich bereits mit der Frage beschäftigt, worauf diese Erlahmung der katalytischen Tätigkeit zurückzuführen sei. Sie suchten die Ursache in einer Änderung der Eigenschaften des Katalysators nach Tätigkeit und Zeit. Ein Katalysator, der einige Stunden mit Öl in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre erhitzt worden war, war bereits hierdurch deutlich abgenutzt. Beim darauffolgenden Einleiten von Wasserstoff

verlief die Hydrierung bedeutend langsamer als mit frischem Katalysator.

Gelegentlich von Versuchen, bei denen ein und derselbe Katalysator nochmals zur Härtung einer neuen Menge Öl verwendet wurde, haben wir jedoch festgestellt, daß diesen beiden Faktoren eine entscheidende Rolle bei der Abnahme der Hydrierungsgeschwindigkeit nicht zu kommen kann. Der Katalysator war nach einstündiger Hydrierung von Öl im Normannischen Apparat scheinbar erschöpft. Nach Abtrennung vom hydrierten Öl ließ er sich aber noch mit beinahe unverminderter Reaktionskraft zur Härtung weiterer Ölmengen benutzen. Tatsächliche Abnutzung, also Erschöpfung des Katalysators, trat erst nach mehrmaliger Anwendung des Katalysators zur Ölhärtung ein. Es ist also klar, daß die Verlangsamung der Katalyse bei der Härtung nicht allein auf die Änderung der Eigenschaften des Katalysators, sondern in erster Linie auf die im Öl selbst eintretenden Änderungen, auf die fortschreitende Absättigung des Öles mit Wasserstoff zurückgeführt werden muß. Die weiter unten beschriebenen Versuche haben diese Annahme bestätigt.

Man könnte von vornherein annehmen, daß die Hydrierung um so langsamer verlaufen wird, je „verdünnter“ die Lückenbindungen sind. Wäre dies der Fall, so müßte ein fettes Öl um so leichter reduzierbar sein, je höher seine Jodzahl ist, je konzentrierter also seine Lückenbindungen sind. Dem ist aber nicht so. So gehören z. B. Leinöl (Jodzahl 170—190) und ebenso die verschiedenen Transporten zu den schwerer reduzierbaren Ölen, während Kottonöl (Jodzahl 104—110) anderthalb- bis zweimal so leicht reduziert werden kann<sup>a)</sup>. Zusatz von 20% Talg (Jodzahl 35—45) zu Tran beeinflußt die Hydrierbarkeit des Öles fast gar nicht; die Konzentration der Doppelbindungen ist also an sich für die Hydrierungsgeschwindigkeit nicht maßgebend.

In Übereinstimmung mit Ubbelohde und Svanöe fanden wir, daß die Lähmung des Hydrierungsprozesses bei einer für jedes Öl ganz bestimmten Jodzahl eintritt. Diese Zahl ist um so niedriger, die Hydrierung kann also um so weiter geführt werden, je größer der Prozentgehalt an Katalysator war. Dagegen ist es gleichgültig, innerhalb welcher Zeit diese Jodzahl erreicht wurde, d. h. mit welcher Geschwindigkeit die Hydrierung vorgenommen wird. Man kann z. B. an Stelle des Normannischen Apparates den Erdmannischen Gaszuleitungskolben<sup>b)</sup> zur Ölhärtung benutzen. Bei diesem Apparat verläuft die Hydrierung von vornherein langsamer als im Normannischen Apparat. Lähmung tritt in beiden Fällen nicht etwa nach ein und derselben Zeit ein, sondern erst, nachdem eine und dieselbe Jodzahlabnahme erreicht worden ist.

Die Beobachtung, daß die Abnahme der Hydrierungsgeschwindigkeit mit der Jodzahlabnahme des Öles parallel geht, wurde unter anderem durch folgende Versuche bestätigt.

100 g Tran von der Jodzahl 169,4 wurden im Kupferrührbecher in Gegenwart von 1 g Katalysator (hergestellt durch Reduktion von auf Kieselgur niedergeschlagenem basischen Nickelborat; Näheres s. Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 27, H. 24) bei 180° 1 h mit Wasserstoff behandelt. Die Jodzahl des schmalartigen Hydrierungsproduktes betrug 74,2, die Jodzahlabnahme also 95,2. Das hydrierte Fett wurde nun vom Katalysator durch Filtration befreit und nach Zusatz von 1 g frischen Katalysator nochmals 1 h bei 180° mit Wasserstoff behandelt. Die Jodzahl sank nur auf 46,1, die Jodzahlabnahme betrug also nur 28 (gegen 92,2 bei frischem Tran).

<sup>a)</sup> Svanöe, Dissertation, Karlsruhe 1915, S. 80.

<sup>b)</sup> Bedford-Erdmann, Journ. prakt. Chem. 87, 426.

1 g Katalysator und 100 g Tran von der Jodzahl 169,4 wurden 2 h im Kupferrührbecher bei 180° mit Wasserstoff behandelt. Die Jodzahl betrug nach einstündiger Hydrierung 78,8, nach zweistündiger Hydrierung 67,2. Der Katalysator ist also nach 1 h nur scheinbar abgenutzt.

Der bei einem anderen einstündigen Versuch von reduziertem Tran abfiltrierte Katalysator wurde mit 100 g frischem Tran gemischt; das Gemisch wurde bei 180° im Kupferrührbecher behandelt. Die Jodzahl sank nach 1 h von 169,4 auf 85,9 (nach 1½ h auf 79,2). Es wurde also mit vorbenutztem Katalysator eine Jodzahlabnahme von 83,5 erreicht.

Die Aktivität des Katalysators ist also nach einstündiger Arbeit nur wenig abgeschwächt.

Es wurden weitere Hydrierungen im Gaszuleitungskolben nach Bedford-Erdmann (s. oben) vorgenommen, um zu prüfen, nach welcher Zeit bei dieser langsam verlaufenden Hydrierung die Reaktion praktisch zum Stillstand kommt. Wäre es zutreffend, daß der Katalysator nach einstündigem Einwirken auf das Öl abgenutzt ist, so müßte auch unter den Bedingungen der Erdmannischen Versuchsanordnung die Hydrierungsgeschwindigkeit sehr bald abnehmen. Tritt dagegen die Erlähmung der Hydrierungskatalyse erst bei Anreicherung des Öles mit einer gewissen Hartfettmenge in Erscheinung, so müßte die Hydrierung im Erdmann-Kolben einen gleichmäßigeren Verlauf zeigen als im Rührbecher, die Kurve also geradliniger sein; eine bedeutendere Erlähmung sollte sich erst dann zeigen, wenn eine Jodzahl erreicht ist, die ungefähr derjenigen entspricht, welche im Rührbecher bei gleicher Katalysatormenge und gleicher Temperatur nach etwa einer Stunde erzielt wurde. Die Ergebnisse der Hydrierung sind in der Tabelle 1 eingetragen.

Die Versuche der Tabelle 1a und b bieten eine Bestätigung der Annahme, daß an der Abnahme der Hydrierungsgeschwindigkeit in erster Linie das gebildete Hartfett schuld ist, und nicht das Verderben des Katalysators, wohingegen es für das Zustandekommen der Lähmung ziemlich gleichgültig ist, ob der bestimmte, für das Eintreten der Lähmung erforderliche Absättigungsgrad des Öles in kurzer oder langer Zeit erreicht wurde.

Im Anschluß hieran wurde zur Unterstützung obiger Versuche eine Reihe von Hydrierungen im Erdmann-Kolben vorgenommen unter Anwendung verschiedener Katalysatormengen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Härtung von Tran, Jodzahl vor dem Versuch 169,4,  
Temperatur 180°, 0,5% Katalysator.

a) Versuch im Erdmannischen Kolben. Wasserstoffmenge:  
360—420 l/h.

Versuchs-dauer in h	Jodzahl	Jodzahlab-nahme pro h
1	132,3	37,1
2	105,8	26,5
3	94,2	11,6
4	88,8	5,4

b) Versuch im Normannischen Rührbecher. Wasserstoffmenge: 50 l/h.

Versuchs-dauer in h	Jodzahl	Jodzahlab-nahme pro h
1	97,5	71,9
1½	88,2	
2	86,2	11,3

Tabelle 2.

Hydrierung von Tran, Jodzahl 169,4.

Apparat: Erdmann-Kolben. Wasserstoffmenge: 300—420 l/h. Temperatur 180°.

Katalysator	Katalysator %	Jodzahl nach 1 h	Jodzahl nach 2 h	Jodzahl nach 3 h	Jodzahl nach 4 h
Schönfeld*) ..	0,5	132,3	105,8	94,2	88,8
	1,0	125,1	95,9	73,9	59,0
B. B. O.**) ..	1,0	141,1	122,6	108,3	101,2
B. B. O. . . .	2,0	121,7	97,0	74,4	65,2
B. B. O. . . .	3,0	112,8	81,5	59,0	45,0

\*) Hergestellt durch Reduktion von auf Kieselgur mit Borax und Soda niedergeschlagenem Ni. \*\*) Bremen-Besigheimer Ölfabriken.

Weiter wurde ein und derselbe Katalysator so oft zur Härtung von Rüböl benutzt, bis sein Wasserstoffübertragungsvermögen deutlich gesunken war. Der Katalysator war der früher<sup>3)</sup> beschriebene der Bremen-Besigheimer Ölfabriken. 2 g dieses Katalysators, entsprechend 6,9 g Suspension, wurden mit 100 g Rüböl im Erdmannschen Reduktionskolben versetzt und bei dem ersten Reihenversuch je drei Stunden, bei dem zweiten je vier Stunden unter Durchleiten von Wasserstoff im Ölbad auf 180° erhitzt. Die in der Zeiteinheit durchgeleitete Gasmenge war stets dieselbe und betrug etwa 4 l pro Minute. Die beiden Reihenversuche (s. Tabelle 3) zeigen, daß die Zeit, in der der Katalysator mit beinahe unveränderter Aktivität Wasserstoff zu übertragen vermag, eine recht lange ist. Beim Versuch 150 war der dreimal vorbenutzte Katalysator, also nach neunstündiger Tätigkeit, in seiner Kraft nicht sehr verändert. Ähnlich verlief der Versuch 151.

Wie aus den Tabellen 1 bis 3 deutlich hervorgeht, hängt die Erlahmung von Hydrierungskatalysatoren nicht mit einer Schädigung des Katalysators zusammen, sondern wird durch die Bildung von Hartfett veranlaßt. (Selbstverständlich gilt dies nur für hochraffinierte, reine Öle.)

Tabelle 3.

Reihenversuche unter Anwendung desselben Katalysators.

Härtung von Rüböl, Jodzahl 107,4.

Apparat: Erdmann-Kolben. Wasserstoffmenge: 240 l/h. Temperatur 180°. Je 100 g Öl und je 2 g Katalysator:

Versuchsnummer	Katalysator benutzt	Jodzahl des hydr. Öles
Reduktionsdauer 3 h	1 mal	58,9
	2 mal	60,2
	3 mal	64,3
	4 mal	70,5
	5 mal	75,9
Reduktionsdauer 4 h	—	—
	1 mal	46,8
	2 mal	49,3
	3 mal	53,8
	4 mal	61,5
	5 mal	65,2
	6 mal	79,9

Wie kommt nun die lähmende Wirkung des Hartfettes auf den Hydrierungsverlauf zustande? Man müßte annehmen, daß bei Beginn der Hydrierung leichter zugängliche Lückenbindungen vom Wasserstoff angegriffen werden; die verbleibenden Lückenbindungen sind vielleicht infolge sterischer Hinderung oder ähnlicher Ursachen für die Hydrierung schwerer zugänglich.

2. Selektive Tranhydrierung. Ubbelohde und Svanöe<sup>4)</sup> haben durch Bestimmung der unlöslichen Bromide aus verschiedenen Reduktionspro-

dukten von Waltran wahrscheinlich gemacht, daß die Reduktion der Clupanodonsäure bei der katalytischen Hydrierung rascher verläuft als die der Tranfettsäuren mit drei, zwei und einer Doppelbindung im Molekül. Ein Tran von der ursprünglichen Jodzahl 123,6 mit einer Ausbeute an unlöslichen Bromiden von 22,0% ergab nach der Herabsetzung der Jodzahl durch Hydrierung auf 85,0, also auf die ungefähre Jodzahl der Ölsäure, beinahe keine unlöslichen Bromide mehr. Die Reduktion der hoch ungesättigten Säuren in ein und demselben Öl verläuft schneller als die der weniger hoch ungesättigten.

Der für nachstehende Versuche angewandte Tran hatte eine bedeutend höhere Jodzahl als der von Svanöe benutzte, nämlich 169,4. Der Tran lieferte 34,2% an unlöslichen Bromiden. Es war nun interessant, festzustellen, wie weit dieser Tran reduziert werden mußte, um die Clupanodonsäure gänzlich in Reduktionsprodukte umzuwandeln. Hierbei wurde die sehr interessante Beobachtung gemacht, daß es in hohem Grade von der Art der Reduktion abhängig ist, wie weit die Hydrierung getrieben werden muß, um die Clupanodonsäure zum Verschwinden zu bringen. Bei raschem Reduktionsverlauf, wie dies bei den Versuchen von Svanöe allgemein geschah, ist eine recht weitgehende Absättigung mit Wasserstoff notwendig, um Produkte zu erhalten, welche bei der Anlagerung von Brom keine unlöslichen Bromide mehr liefern. Sorgt man hingegen dafür, daß die Hydrierung, sei es durch die Wahl eines schwächer wirkenden Katalysators oder durch Anwendung geringerer Katalysatormengen, langsamer verläuft, so kann man bei einem weit weniger fortgeschrittenen Reduktionsgrad die Clupanodonsäure gänzlich in höher gesättigte Produkte umwandeln. Dieselbe Herabsetzung der Reduktionsgeschwindigkeit und eine ähnliche Wirkung auf den Reduktionsverlauf der einzelnen Tran-Komponenten wird sich voraussichtlich auch durch Herabsetzung der Reaktionstemperatur bzw. der Rührgeschwindigkeit, also ganz allgemein der Faktoren, von denen die Hydrierungsgeschwindigkeit direkt abhängt, bewerkstelligen lassen.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen wurde weiter ermittelt, daß der eigentliche Geruch und Ge-

Tabelle 4.

Ausgangsmaterial: Tran, Jodzahl 162,4, Temperatur 180°, Tourenzahl 1800.

Versuchs-Nr.	Katalysator-menge %	Ver-suchs-dauer min	Art des Kataly-sators	Jod-zahl	Jod-zahl Fett-säure	Un-lös-l. Bro-mide %	Geruch
1	—	—	—	162,4	163,6	34,2	Tran-geruch
2	2,5	10	Schönfeld	141,4	145,0	25,66	Tran-geruch
3	5	10	B. B. O.	138,0	146,3	21,12	Tran-geruch
4	3	15	Schönfeld	117,7	123,4	10,0	Tran-geruch
—*)	—	—	B. B. O.	118,0	122,5	13,7	Tran-geruch
5	6	20	B. B. O.	96,0	100,3	0,18	kein Tran-geruch

\*) Versuch von Svanöe: Dissertation, Karlsruhe/Baden 1916, S. 93.

schmack des Trans von dem Gehalt an Clupanodonsäure abhängig ist, in Bestätigung der Ansicht von Tsujimoto<sup>5)</sup>. Bei den rasch durchgeföhrten Tranhydrierungen verschwand praktisch der typische Trangeruch erst,

\*) l. c. \*) Diese Ztschr. 1919, Nr. 70, Aufsatzteil, S. 276 ff.

5) Journ. of the Coll. of Engineer Tokyo Imp. Univ. 1906, 1.

nachdem eine Jodzahl von etwa 95 erreicht war (s. Tabelle 4). Auch aus den an dem Tran mit der Jodzahl 169,4 durchgeführten normalen rasch verlaufenden Hydrierungen ist zu schließen, daß die Clupanodonsäure erst bei einer Jodzahl von 80 bis 90 verschwindet. Wir fanden nämlich die in Tabelle 4 niedergelegte Abhängigkeit des Clupanodonsäuregehaltes vom erreichten Reduktionsgrad bei raschem Reduktionsverlauf.

Die Bestimmung der unlöslichen Bromide wurde nach der Methode von Bull und Johannsen<sup>8)</sup> sowie von Bull und Saether<sup>9)</sup> ausgeführt. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den von Ubbelohde und Svanöe<sup>10)</sup> erreichten, so sieht man, daß der Clupanodonsäuregehalt von Tran in ausgesprochener Weise zur Jodzahl des Trans in Beziehung steht.

Wir gingen von folgender Überlegung aus: Nachdem man auf Grund der Versuche von Ubbelohde und Svanöe annehmen konnte, daß die hoch ungesättigte Clupanodonsäure rascher bei der Reduktion angegriffen wird als die anderen Fettsäuren, war es nicht ausgeschlossen, daß bei einer künstlich herbeigeführten Herabsetzung der Reduktionsgeschwindigkeit diese selektive Reduktion noch in weit ausgeprägterem Grade vorwiegend die Clupanodonsäure angreifen wird, mit anderen Worten, daß es bei passender Wahl der Reaktionsbedingungen gelingen könnte, die Clupanodonsäure umzuwandeln, ohne den Tran weitgehend mit Wasserstoff abzusättigen, wie dies nach den Versuchen von Svanöe<sup>11)</sup> und nach unseren eigenen Versuchen (Tabelle 4) sonst notwendig ist. Diese Annahme bestätigte sich bei den weiter unten beschriebenen Versuchen. Anreduzierter Tran von der Jodzahl 120 war praktisch frei von Clupanodonsäure. Noch in einer Beziehung war so hergestellter Tran scharf von Reduktionsprodukten derselben Jodzahl verschieden, welche durch rasche Hydrierung desselben Ausgangsmaterials erhalten wurden und noch einen beträchtlichen Gehalt an Clupanodonsäure aufwiesen. Letztere zeigen nämlich noch den typischen Trangeruch, während die auf vorbezeichnetem Wege erhaltenen Öle von Trangeruch und -geschmack gänzlich frei sind.

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 33, 73 [1919].

<sup>9)</sup> Ebenda 34, 649 u. 733 [1910].

<sup>10)</sup> Diese Ztschr. Nr. 70, Aufsatztteil, S. 276 ff.

<sup>11)</sup> Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 1920, H. 11, S. 110.

In dem früher beschriebenen Rührbecher wurden je 100 g Tran, Jodzahl 162,4, mit solchen Mengen des Nickel-Katalysators bei 180° (Ölbad) und 1800 Tourenzahl des Rührers mit Wasserstoff behandelt, daß die durchschnittliche Jodzahlabnahme in der Stunde nicht mehr als 45 bis 50 betrug. Die erhaltenen Reduktionsprodukte stellten hellgelbe Öle dar, welche aber im Gegensatz zu den durch rasche Reduktion erhaltenen Ölen desselben Reduktionsgrades keine Spur von Trangeruch und -geschmack mehr aufwiesen.

Die Jodzahl dieser Öle betrug etwa 120. Wir fanden darin nur noch etwa 1,7% unlösliche Bromide entsprechend etwa 0,5% Clupanodonsäure (s. Tabelle 5).

Tabelle 5.

Ausgangsmaterial: Tran, Jodzahl 162,4, Tourenzahl 1800, Temperatur 180°, Versuchsdauer 1 h.  
Schönfeldscher Katalysator aus red. Nickelborat-Kahlbaum.

Ver- suchs- nummern	Jodzahl	Jodzahl der Fett- säuren	Unlös. Bromide %	Geruch
7	116,9	122,4	1,8	kein Trangeruch
8	119,0	120,2	1,6	kein Trangeruch
9	121,7	125,9	1,88	kein Trangeruch
10	132,0	135,5	5,5	schwacher Trangeruch

### Zusammenfassung.

Durch diese Versuche ist zunächst der unmittelbare Beweis für die raschere Reduzierbarkeit der Clupanodonsäure erbracht worden. Ferner wurde die Feststellung gemacht, daß es in gewissen Fällen durch Wahl entsprechender Reaktionsbedingungen möglich ist, dem Verlauf der Reduktion eine bestimmte Richtung zu geben und in einem Gemisch von verschiedenen reduktionsfähigen Substanzen einen ganz bestimmten Bestandteil hauptsächlich an der Reduktion teilnehmen zu lassen. Diese Beobachtung kann von Bedeutung werden, nicht allein für die wissenschaftliche Erforschung der katalytischen Hydrierung, sondern auch für die technische Fettährtung als solche.

Reduzierte Tranen derselben Jodzahlen können Trangeruch aufweisen oder nicht, je nachdem, ob in diesen noch Clupanodonsäure gefunden wird oder nicht. Ein Urteil darüber, inwieweit die Bekömmlichkeit des Trans durch das oben erörterte Verfahren der „abgeschwächten“ Reduktion beeinflußt wird und ob es gelingen wird, geruchlose Tranen unter Schonung ihres Vitamingehalts herzustellen, wird sich erst auf Grund von weiteren Versuchen abgeben lassen.

[A. 6.]

sierteres Kondensationsprodukt aus drei Molekülen Glyoxal und zwei Molekülen Aceton<sup>4)</sup>.

Die dimolekularen Acetate der Oxyaldehyde, Glykolaldehyd, Milchsäurealdehyd und Glycerinaldehyd, lassen sich durch Bromwasserstoff in Eisessig in Bromide überführen<sup>5)</sup>, die sich der Acetobromglucose völlig analog verhalten. Sie geben, mit Silbercarbonat und Alkoholen behandelt, schön kristallisierte Methyl-, Äthyl- und Benzyl-cycloacetale. Das so gewonnene Äthyl-cycloacetal des Glykolaldehyds erwies sich als identisch mit dem Äthylglykosid von Max Bergmann. Die hydrolytische Abspaltung des Methyl- und Äthylrestes aus diesen Cyclo-acetalen erfolgt durch verdünnte Mineralsäuren, die des Benzylrestes durch Palladium und Wasserstoff.

Durch Salzsäureabspaltung aus acetoniertem  $\alpha$ -Chlorhydrin mittels Ätzkalidestillation kann man zur Acetonverbindung des enolisierten Acetols kommen, die durch verd. Essigsäure zu Acetol verseift und durch katalytisch erregten Wasserstoff zu Propylenglykol reduziert wird. Durch Oxydation mit Benzopersäure und Verseifung des Zwischenprodukts erhält man Dioxy-aceton. Oxydiert man mit Bleitetraacetat, so bildet sich in guter Ausbeute 1,2-Diacetyl-2,3-isopropyliden-propan-1.2.2.3-

<sup>4)</sup> Fischer u. C. Taube, ebenda 59, 851 [1926].

<sup>5)</sup> Fischer u. C. Taube, ebenda 60, 1704 [1927].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Colloquium im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

am 12. Januar 1931.

Hermann O. L. Fischer, Berlin, berichtet zusammenfassend über eigene Arbeiten, die Verbindungen der Zwei- und Dreikohlenstoffreihe betreffen; Monomeres Dioxy-aceton kann man durch Hochvakuumdestillation des Dimeren bereiten<sup>1)</sup>. Glycerinaldehyd läßt sich durch Kochen in Pyridinlösung teilweise in Dioxy-aceton umlagern, das in Substanz isoliert wurde; während beim Milchsäurealdehyd die analoge Umwandlung in Acetol nicht durchführbar war<sup>2)</sup>. Aus Dioxy-aceton erhält man durch Destillation mit  $P_2O_5$  im Vakuum reines, wasserfreies Methyl-glyoxal<sup>3)</sup> (Vorlesungsversuch).

Das technische Glyoxalsulfat ist ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial, um bequem polymeres Glyoxal, Tetraacetat und Tetraacetal des Dialdehyds zu gewinnen, ferner ein kristalli-

<sup>1)</sup> H. O. L. Fischer u. H. Mildbrand, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 707 [1924].

<sup>2)</sup> Fischer, C. Taube u. E. Baer, ebenda 60, 479 [1927]. <sup>3)</sup> Fischer u. C. Taube, ebenda 57, 1502 [1924].