

wir konnten bei Hefe keine Strahlung feststellen. Die Empfindlichkeit unserer Apparatur war so groß, daß wir einwandfrei registriert hätten, wenn eine einzelne sprossende Hefezelle in etwa einer Viertelstunde ein einziges Quant in Richtung unserer Zelle emittiert hätte. Gurwitsch wandte gegen unsere Versuche ein, daß nach neueren Feststellungen in seinem Institut Hefe nur bei Licht mitogenetisch strahlen würde, während wir wegen des verwendeten Kaliums doch sorgfältig alles Licht von unserer Apparatur ferngehalten hätten. Wir haben daraufhin neuerdings unsere Versuche in etwas abgeänderter Methodik bei Tageslicht mit Platin als lichtelektrischem Metall wiederholt, konnten aber bisher wiederum an Hefe keinerlei mitogenetische Strahlung finden.

Gesenius hat manometrisch die Beeinflussung des Gärungs- und Atmungsstoffwechsels von Hefekulturen durch Blut und Hefe untersucht. Er fand, daß die Gärung erhöht, die Atmung der Hefezellen dagegen vermindert wird, und schloß daraus auf die Existenz der nachzuweisenden Strahlung. Seinen Ergebnissen, die von anderer Seite nicht nachgeprüft wurden, wäre vielleicht gegenüberzustellen, daß Rajewsky mit Blut lichtelektrisch keine Strahlung nachweisen konnte. — Wir sehen also auch hier bei exakten physikalisch-chemischen Methoden einander widersprechende Versuchsergebnisse, für die wir keine Erklärung zu geben vermögen. Das gleiche gilt auch für die öfter angestellten Versuche, mit künstlichem Licht Stimulation, d. h. zellteilungsfördernde Wirkung zu erzielen. Die russische Schule findet diese nur in einem Wellenlängenbereich um 200 m $\mu$ , während Reiter und Gabor im Gegensatz dazu eine solche nur um 280 und 340 m $\mu$  haben feststellen können.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Problem der mitogenetischen Strahlen von einer Klärung noch sehr weit entfernt ist. Die biologischen Nachweismethoden können sämtlich unseres Erachtens einer

strengen Kritik nicht standhalten, und die angewandten physikalisch-chemischen Methoden waren entweder zu unempfindlich oder haben einander widersprechende Resultate geliefert. Es gilt daher vor allem, vollkommen einwandfreie Methoden auszuarbeiten und vorhandene Widersprüche aufzuklären. Einzelheiten zu untersuchen, ist heute noch unmöglich, denn es werden unseres Erachtens noch viele Versuche nötig sein, um erst einmal die Existenz der mitogenetischen Strahlung einwandfrei zu beweisen oder — was wir nach unseren Erfahrungen beinahe noch eher glauben möchten — zu widerlegen.

[A. 82.]

## Literaturverzeichnis.

1. Zusammenfassende Bearbeitungen: H. Molisch, Leuchtende Pflanzen, Jena 1912. R. Dubois, La vie et la lumiere, Paris 1914. E. N. Harvey, The nature of animal light, Philadelphia 1919. A. Pratje, Das Leuchten der Organismen, München 1923. P. Buchner, Tierisches Leuchten und Symbiose, Berlin 1926.
2. U. Dahlgren, Journ. Franklin Inst. 180 [1915]. E. Mangold, H. Wintersteins Hdb. d. vergl. Physiol. 3, II [1910].
3. P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek, Wien, Harms Hdb. d. Experimentalphys. 23, II. 1024.
4. R. Dubois, Bull. Soc. Zool. de France 11, 1 [1886].
5. E. N. Harvey, Naturwiss. 12, 165 [1924].
6. M. W. Beijerinck, Arch. Néerland. 23, 416 [1889]; Botan. Ztrbl. 96, 298 [1904].
7. Zusammenfassende Darstellungen: A. Gurwitsch, Das Problem der Zellteilung, physiologisch betrachtet, Berlin 1926. J. Schwemmle, Biol. Ztrbl. 49, 421 [1929]. A. Gurwitsch, Protoplasma 6, 443 [1929].
8. G. Haberlandt, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 45, 318 [1913]; 46, 1096 [1914]; 51, 320 [1916]; 51, 721 [1919]; 52, 323 [1920]; 53, 221 [1921].
9. T. Reiter u. D. Gabor, Zellteilung und Strahlung, Wissensch. Veröffentl. Siemens-Konzern, Berlin 1928.
10. H. Sussmanowitsch, Roux-Archiv 113, 753 [1928].
11. A. Gurwitsch, in Abderhaldens Hdb. d. biol. Arbeitsmethoden, Abt. V, Teil 2, 1929.
12. W. Siebert, Biochem. Ztschr. 202, 123 [1928]; 215, 152 [1929]; 220, 487 [1930]; 226, 253 [1930].

## Über die katalytische Reduktion der Carboxylgruppe.

Von W. NORMANN, Chemnitz.

(Eingeg. 20. April 1931<sup>1)</sup>.)

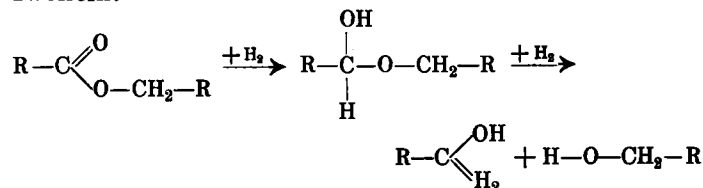
Die nachstehende Untersuchung hatte den Zweck, festzustellen, ob sich die Carboxylgruppe aliphatischer Verbindungen auf katalytischem Wege ebenso gut zur alkoholischen Hydroxylgruppe reduzieren läßt wie nach der bekannten Methode mit metallischem Natrium.

Durch eine längere Versuchsreihe wurde gefunden, daß die Reduktion besonders gut mit Kupfer, aber auch mit Nickel und anscheinend auch mit allen übrigen zur Ölhärtung, bezüglicherweise zur Wasserstoffanlagerung an Doppelbindungen geeigneten Katalysatoren durchführbar ist, wenn man geeignete Versuchsbedingungen wählt. Diese wurden gefunden in einem hohen Wasserstoffdruck und einer hohen Temperatur. Man kommt auf diese Weise ohne Schwierigkeit zu einer Ausbeute an Alkohol bis zu 97% der Theorie. Die katalytische Reduktion ist ebenso wie die Natriumreduktion mit einem Ester ausführbar, und im Gegensatz zur Natriumreduktion auch mit freien Säuren.

Es war nicht möglich, für das Studium bzw. für die zahllosen vergeblichen Vorversuche genügende Mengen eines passenden, reinen, einheitlichen Ausgangsstoffes zu beschaffen; die Arbeit wurde daher mit nur an-

nähernd einheitlichen Fraktionen von Äthylester der Fettsäuren natürlicher Fette, mit natürlichen Glyceriden sowie mit reinen Fettsäuren und Gemischen von Fettsäuren, die aus natürlichen Glyceriden freigemacht waren, ausgeführt.

Der Ablauf der Reaktion ist noch nicht ganz festgestellt, doch ist an folgender Umsetzung wohl kaum zu zweifeln:



Das Zwischenprodukt, ein Halbacetal, ist noch nicht isoliert worden.

Wurden Glyceride als Ausgangsstoff gewählt, so stellte sich heraus, daß nicht, wie nach der vorstehenden Umsetzungsgleichung zu erwarten ist, Glycerin abgespalten wird, sondern daß dieses Glycerin zum Propylalkohol abgebaut wird. Der Abbau reinen Glycerins zu Propylalkohol wurde zur Bestätigung mit annähernd quantitativem Ergebnis in einem besonderen Versuche durchgeführt.

<sup>1)</sup> Die Arbeit war am 27. Oktober 1930 als versiegeltes Schreiben beim V. d. Ch. hinterlegt worden.

Bei diesem Abbau des Glycerins wird Wasser frei, und dieses Wasser wird auf noch unzersetztes Glycerid spaltend wirken. In der Tat tritt bei nicht zu Ende geführter Reaktion freie Fettsäure auf, die somit nicht als eine eigentliche Zwischenstufe, sondern mehr als Stufe eines Nebenweges anzusehen ist, der zum selben Endziel führt.

Auch Aldehyde lassen sich auf diesem Wege leicht quantitativ in Alkohole überführen.

Der Verlauf der Reaktion wurde verfolgt durch Feststellung der Säure-, Ester-, Hydroxyl- und Jodzahl sowie durch qualitative Prüfung auf die Anwesenheit von Aldehyd. Aldehyd trat jedoch nur bei gelegentlichem Versagen des Katalysators durch irgendwelche Vergiftung infolge rein thermischer Zersetzung der Öle auf.

Die bekannten Methoden zur Bestimmung der Hydroxylzahl waren nicht ohne weiters brauchbar, sondern mußten dem vorliegenden Zweck erst angepaßt werden; hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

#### Versuchsausführung.

Die Ausführung der Versuche geschah in einem Hochdruck-Schüttelautoklaven aus V2A-Stahl von Hofer-Mülheim. Der Autoklav hatte einen Gesamtvolumen von etwa 250 cm<sup>3</sup>; beschickt wurde er mit verschiedenen Mengen, zumeist mit 15 bis 20 g Fett oder Fettsäure, und 1½ bis 2 g, gleich 10%, Katalysator. Der nötige Wasserstoffdruck wurde durch einen Hochdruckkompressor erzeugt.

Zur Anwendung als Katalysator wurde das Kupfer zumeist auf Kieselgur niedergeschlagen in derselben Weise, wie das Nickel für Fetthärtungszwecke auf Kieselgur niedergeschlagen wird. Man wählt hierzu zweckmäßig eine weiße, eisenfreie Kieselgur. Das Kupfer befindet sich auf dem Träger als Carbonat. Man kann es vor seiner Anwendung im Wasserstoffstrom bei etwa 190° reduzieren, man kann es aber auch als Carbonat direkt anwenden, da bei der verhältnismäßig hohen Arbeitstemperatur die Reduktion des Carbonats zu metallischem Kupfer während des Arbeitsganges leicht von selbst vor sich geht, wie es ja ebenfalls bei einigen technischen Ausführungsformen der Fetthärtung mit dem Nickelkatalysator geschieht.

Statt das Kupfercarbonat auf Kieselgur niederzuschlagen, kann man es auch direkt anwenden. Man nimmt in diesem Falle zur Katalyse zweckmäßig etwa 5% Carbonat. In Analogie zu Beobachtungen bei der Fetthärtung zeigt sich, daß technisches, also unreines Carbonat besser wirkt als chemisch reines. Die Erklärung hierfür ist dieselbe wie beim Fetthärtungskatalysator: das aus dem reinen Carbonat abgeschiedene sehr reine Kupfer hat bei der obwaltenden Temperatur eine starke Neigung, zusammenzusintern. Wir finden es am Ende des Versuches als einen schweren kupferroten (kristallinen?) Sand, oft auch zu großen Schuppen zusammengebacken im Autoklaven vor. Durch diese Sinterung hat das Kupfer die notwendige Oberflächenentwicklung und damit seine Wirksamkeit verloren. Beim unreinen Carbonat dagegen wirken die Verunreinigungen ähnlich wie die Kieselgur als Sperrmittel und verhindern das Zusammensintern der Kupferstäubchen. Wir finden solches Kupfer am Ende des Versuches als sammetartig blauschwarzes, unfühbares Pulver auf dem Filter.

Als beste Arbeitstemperatur wurde für Kupfer der Bereich von 310 bis 325° gefunden. Dieses ist eine Temperatur, bei der höhere Fettsäureester für gewöhnlich schon weitgehende Zersetzungen erleiden. Es wurde daher versucht, diese Zersetzungen dadurch zu unter-

drücken, daß die Erhitzung in Wasserstoffatmosphäre unter Druck vorgenommen wurde. Blindversuche ohne Katalysator zeigten aber (Nr. 1 bis 3 in Tab.), daß Druck die Zersetzung nicht zurückhält, sondern sie sogar etwas verstärkt. Anders dagegen in Gegenwart des Kupferkatalysators. Während der Druck bei der Fetthärtung bei der bei ihr üblichen Temperatur von 180 bis 200° die Reaktion lediglich in dem Ausmaße der Erhöhung der Wasserstoffkonzentration beschleunigt<sup>2)</sup>, und während auch, wie wir soeben gesehen haben, der Druck die thermische Zersetzung des Öles an sich nicht behindert, finden wir bei der vorliegenden Katalyse einen wesentlichen Einfluß des Druckes. Hier tritt eine ausgesprochene Verbesserung der Ausbeute an Alkohol ein bis zu einem Druck von etwa 250 at. Mit diesem ist die höchstmögliche Ausbeute fast erreicht, so daß eine weitere Erhöhung des Druckes im wesentlichen nur noch zur Folge haben kann, daß die Reaktion über die Bildung von Alkohol hinaus zum Kohlenwasserstoff fortschreitet. Dies bemerken wir an einem, wenn auch geringen Sinken der Hydroxylzahl bei noch höheren Drucken (siehe Nr. 4 bis 13 in Tab.).

Die Zeitdauer des Versuches hängt von der Füllung des Apparates ab. Bei einer Füllung von 15 bis 20 g genügt etwa 1 h; bei einer größeren Füllung von etwa 100 g mußte wenigstens 4 h lang geschüttelt werden. Es ist dabei Sorge zu tragen, daß der Druck während des Versuches infolge Wasserstoffverbrauchs nicht wesentlich unter 200 at sinkt; nötigenfalls muß während des Versuches Wasserstoff nachgefüllt werden. Für jede Füllungs- menge besteht ein Zeitoptimum, welches man empirisch feststellen muß. Geht man über dieses hinaus, so beginnt die Hydroxylzahl langsam wieder zu fallen. Es dürfte dies wieder durch den beginnenden Abbau des Alkohols zum Kohlenwasserstoff bewirkt werden.

Offenbar gehen bei dieser Katalyse zwei Reaktionen nebeneinander her. Die erste ist die Reduktion zu Alkohol bei Estern über das Halbacetal; die zweite ist die thermische Zersetzung des Esters. Beim glatten Verlauf der Katalyse wird die zweite Reaktion von der ersten überflügelt, wobei ihre Produkte, insbesondere die freie Säure und der leicht reduzierbare Aldehyd, ebenfalls zum entsprechenden Alkohol reduziert werden. Wird die erste Reaktion behindert, z. B. bei zu großer Autoklavenfüllung, durch ungenügend innige Vermischung der Reaktionsteilnehmer, so kann die zweite Reaktion überwiegen.

Es scheint, daß der Kupferkatalysator unter den vorliegenden Arbeitsbedingungen für Vergiftungen empfindlicher ist als das Nickel bei der Fetthärtung. Es empfiehlt sich darum, nur frische bzw. frisch raffinierte Ester oder frische Fettsäuren anzuwenden. Mit alten Ausgangsstoffen versagt die Reaktion vielfach. Welche Bestandteile der Öle hierfür verantwortlich zu machen sind, ist noch nicht festgestellt. Im geringeren Maße tritt dieselbe Erscheinung auch bei der Fetthärtung auf. Als starkes Gift ist bis jetzt oxydiertes Eisen, auch eisenhaltige Kieselgur festgestellt worden, während blankes metallisches Eisen nicht zu schaden scheint.

Mit Nickel als Katalysator läßt sich ebenfalls die Reduktion der Carboxylgruppe zum Alkohol durchführen. Die Temperatur muß aber wesentlich niedriger, am besten auf 250°, und der Druck höher gehalten werden. Die beste mit Nickel, aus Cocosfett, erhaltene Ausbeute an entsprechendem Alkohol betrug 62% bei einem Druck von etwa 500 at. Diese Ausbeute dürfte sich voraussichtlich noch steigern lassen.

<sup>2)</sup> Normann, im Ubbelohdes Handbuch 1929, IV, S. 324.

Der Katalysator, Nickelcarbonat auf Kieselgur, wurde hierbei ebenfalls in unreduzierter Form angewandt. Bei Überschreitung der gefundenen günstigsten Arbeitsbedingungen scheint die Reaktion mit Nickelkatalysator leichter unter Bildung von Kohlenwasserstoffen über das Ziel hinauszuschießen als beim Kupfer. So entstand bei 500 at und 250 bis 55° bei achtstündiger Versuchsdauer aus Cocosfetten fast reiner Kohlenwasserstoff. S. Z.: 0, E. Z.: 0,6, H. Z.: 9, J. Z.: 0, Aldehyd: 0, während unter denselben Bedingungen in 2½stündiger Versuchsdauer ein Produkt erhalten wurde mit den Kennzahlen: S. Z.: 4, E. Z.: 52, H. Z.: 180, J. Z.: 0,5, Aldehyd: 0. Auch bei diesen Versuchen zeigt ein Vergleich der Kennzahlen, daß schon etwas Kohlenwasserstoffbildung eingetreten sein muß, trotzdem noch überschüssiger Ester vorhanden ist.

## Cocosfett.

Versuchsdauer 2 Std. Temp. 310—325°, Füllg. 16 g, Kat. 1,6 g.

Nr.	Cocosfett	Druck at	Säure- zahl	Ester- zahl	Hydroxyl- zahl	Jod- zahl	
1	Blindversuche:	—	13,5	241	5	10	Aldehyd
2		137	50,7	206,3	18,6	10,3	
2a		198	53	198	23	11	
3		295	56,2	197,5	28,5	9,9	
4	Druckversuche:	120	3,3	67	150	4	
5		140	0,5	20	229	0,1	
6		160	0,5	15	233	0,2	
7		180	1,5	12	235	0,1	
8		200	1,5	13	237	0,3	
9		210	0,3	10	240	0,1	
10		230	0,2	8	253	1,0	
11		260	0,3	7	261	0,5	
12		400	0,2	2,5	257	0,5	
13		500	0	1	251	0,8	
14	Säuren:						
15	Cocossäuren . . . .	255	1	23	275	1,2	
16	Cocossäuren . . . .	260	0,1	7	285	—	
17	Laurinsäure, Merck . . . . .	250	1	8	282	0,6	300,1
18	Stearinsäure, Merck . . . . .	250	0,3	4	190	4	
19	Synthet. Ester:						207
20	Cocos-Methylester Fraktion 170/190°	250	0	4	292	—	
21	Cocos-Methylester Fraktion 240/265	250	0	12	285	—	
22	Cocos-Butylester Gesamtester . .	250	0	10	250	—	
23	Ölsäure-Methyl- ester . . . . .	250	0	7,5	189	2	
24	Natürl. Glyceride:						
25	Leinöl . . . . .	250	0	6,5	193	0,9	
26	Erdnußöl . . . . .		0	3,5	189	0,4	
27	Spermöl . . . . .		0,3	12	182	—	
28	Palmöl . . . . .		0	6	206,5	0,4	
29	Senföl . . . . .		0	6	195	0,6	
30	Sesamöl . . . . .		0	6	192	0,7	
31	Sojaöl . . . . .		0	5	189	1,6	
32	Sonnenblumenöl .		0	8	186	1,5	
33	Mohnöl . . . . .		0	7	169	0,7	
34	Mandelöl . . . . .		0	5	183	0,7	
35	Klaunenöl . . . . .		0	11	184	—	
36	Olivenöl . . . . .		0	11	182	0,6	
37	Robbentran . . . .		0	7	186	—	
38	Ricinusöl, gehärtet		0,4	8	287	—	
39							ber. H.-Z. 340—350
40	Laurinaldehyd v. Schimmel & Co.		0,1	6	283	—	
41	Laurinaldehyd (Ausgangsstoff).		9	24,6	63	—	war nicht mehr frisch

In der Tabelle sind die wesentlichsten Untersuchungen, auf welche im vorstehenden bezug genommen wird, zusammengestellt, darunter auch eine Reihe Reduktionen von natürlichen Glyceriden, welche technisches Interesse haben. Bei diesen geht neben der Reduktion der Carboxylgruppe, wie zu erwarten, eine Sättigung der Doppelbindungen her. Beim Ricinusöl bleibt infolge von Wasserabspaltung zwischen der berechneten Hydroxylzahl und der tatsächlich erreichten ein etwas größerer Unterschied als bei den übrigen Ölen, im wesentlichen wird aber doch der zu erwartende zweiwertige Alkohol erhalten.

## Nachtrag.

(Eingeg. 12. Juni 1931.)

Die vorstehende Arbeit wurde im Auftrage der Firma H. Th. Böhme, Chemnitz, auf Anregung von deren Chefchemiker Dr. H. Bertsch, unter teilweiser Mitarbeit von Dr. H. Pruckner ausgeführt.

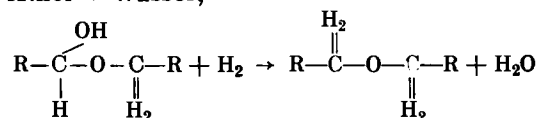
Vorveröffentlichungen lagen bei Beginn meiner Arbeit nicht vor. Eine ältere Patentanmeldung der I. G. Farbenindustrie über den gleichen Gegenstand ist erst kürzlich ausgelegt worden. Eine Veröffentlichung von Adkins und Folders im Journ. Amer. chem. Soc.<sup>3)</sup> ist jüngeren Datums als die Hinterlegung meiner Arbeit bei dieser Zeitschrift.

Wie mit Kupfer und Nickel wurden auch mit Kobalt als Katalysator gute Ausbeuten erzielt. Als Katalysatorträger können, ebenso wie bei der Fetthärtung, außer Kieselgur noch viele andere Stoffe in Betracht kommen. — Wie Aldehyde lassen sich auch Ketone nach diesem Verfahren leicht zu Alkoholen reduzieren.

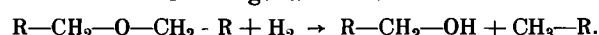
Zum chemischen Ablauf der Reduktion sind seit Niederschrift des Vorstehenden einige neue Gesichtspunkte hinzugekommen.

Der Ablauf ist bei freien Fettsäuren sehr einfach, indem sich aus der Säure unter Wasserstoffaufnahme und Wasserabspaltung direkt der Alkohol bildet. Es tritt jedoch eine Komplikation ein durch teilweise Bildung von Estern zwischen entstandenem Alkohol und noch unzersetzter Säure, wie sich durch eine Esterzahl vieler Produkte erkennen läßt. (Tab. Vers. 14 bis 17.)

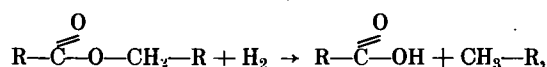
Bei der katalytischen Reduktion eines Esters kann das nach der im vorstehenden wiedergegebenen Gleichung als Zwischenstufe auftretende Halbacetal auch in einen Äther + Wasser,



der Äther dann weiter in den erstrebten Alkohol + Kohlenwasserstoff zerlegt werden:



Ferner kann der Ester zunächst in freie Säure und einen Kohlenwasserstoff gespalten werden,



worauf dann die Säure, wie oben angegeben, zum Alkohol reduziert wird. Alle bei diesen verschiedenen Umsetzungsmöglichkeiten entstehenden Spaltstücke sind bei Reduktionen, die absichtlich oder unabsichtlich nicht zu Ende geführt wurden, teils isoliert, teils nachgewiesen worden. Aus den Kennzahlen, Säure-, Ester- und Hydroxylzahl des Reduktionsproduktes, aus welchem Glycerin oder Propylalkohol durch Auswaschen entfernt ist, läßt sich der Gehalt an freier Fettsäure, an unange-

<sup>3)</sup> 53, 1095 [1931].

griffenem Ester und an gebildetem Alkohol berechnen. Bei einer solchen Berechnung einer Reihe von Produkten blieb die Summe der berechneten Bestandteile erheblich hinter 100% zurück, z. B.

Fett und Fettsäuren . . . .	0,6%
Alkohol . . . . .	51,2%
Es fehlen . . . . .	48,2%
	100,0%

Außerdem läßt sich aus den Kennzahlen der diesen entsprechende Sauerstoffgehalt berechnen und mit dem durch Elementaranalyse gefundenen vergleichen. In wenigen Fällen, deren berechnete Bestandteile nicht 100% ergaben, deckte sich der gefundene mit dem berechneten Sauerstoffgehalt. In diesen Fällen kann das an 100% der Bestandteile Fehlende nur ein Kohlenwasserstoff sein. Es zeigt dies ein Zuweitgehen der Reduktion an, während die weiter oben mitgeteilte Bildung von Propylalkohol aus Glycerin bezüglich zweier Kohlenstoffatome einer Kohlenwasserstoffbildung im Sinne einer der vorstehenden Gleichungen entsprechen dürfte. In den meisten Fällen zeigte sich ein Überschuß des gefundenen Sauerstoffs über den berechneten, z. B. gefunden 5,87%, berechnet 4,95%, Überschuß 0,92%. Dieser Sauerstoffüberschuß kann nur einer Verbindung angehören, die weder Säure noch Ester noch Alkohol ist. Wegen Zeitmangels konnten wir diese Verbindungen noch nicht isolieren, stellten aber in einigen Fällen durch Rechnung fest, daß sie aus dem als Zwischenstufe zu erwartenden Halbacetal bestehen mußte. In anderen Fällen wiesen wir nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure, Wiederabspaltung der Schwefelsäure und erneute Bestimmung der Hydroxylzahl durch das Steigen der letzteren die Anwesenheit eines Äthers nach. Wasser wurde mehrfach beobachtet, teils in geringfügigen, teils

in verhältnismäßig großen Mengen. Einen Aldehyd haben wir niemals, außer in einem einzigen zweifelhaften Falle unter vielen hunderten und bei Fehlversuchen, feststellen können. Wir schließen daraus, daß die Reduktion nicht über den Aldehyd geht.

Wir finden also sämtliche zu erwartenden Spaltstücke vor. Auch von Rosenmund und Zetsche wird das Auftreten eines Äthers bei der reduktiven Esterspaltung erwähnt<sup>4)</sup>. Mehr noch interessiert uns die von denselben Forschern beschriebene Spaltung des Benzoessäurebenzylesters in Benzoessäure und Toluol<sup>4)</sup>. Die freien Fettsäuren, die bei unvollständigen Reduktionen regelmäßig auftreten und die wir anfänglich als durch Nebenreaktion (Fettspaltung durch das bei der Ätherbildung entstandene Wasser) gebildet ansahen, dürften somit durch die dritte der möglichen Hauptreaktionen entstanden sein. Eine weitere Stütze für diese Annahme erblicken wir in dem häufigen Auftreten von freien Fettsäuren bei der Fetthärtung, die sich selbst dann bilden, wenn sowohl im Öl wie im Wasserstoffgas jegliche Feuchtigkeit sorgfältig entfernt ist. Hierfür fehlte bisher eine Erklärung.

Auch die Entstehung der bei der Fetthärtung unter der Bezeichnung „Härtungsgeruch“ überaus lästigen Geruchstoffe dürfte durch Nebenreaktionen im Sinne der vorliegenden Arbeit ihre Erklärung finden können.

Wir schließen aus den vorstehenden Beobachtungen, daß die katalytische Reduktion der Ester nicht nach einem einheitlichen Schema verläuft, sondern daß sich alle drei oben angegebenen Möglichkeiten verwirklichen können, wobei bald der eine, bald der andere Weg in den Vordergrund tritt in Abhängigkeit von geringfügigen Abweichungen in der Versuchsausführung, die noch nicht alle mit Sicherheit festgestellt sind. [A. 66.]

<sup>4)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 1921, I, 640, 641.

## Gold aus Eisen nach patentiertem Verfahren.

Von Patentanwalt Dr. ALFRED SCHNELL, Berlin.

(Eingeg. 25. Juli 1931.)

In Zeitungen und Zeitschriften las man vor kurzem verschiedentlich Mitteilungen über das englische Patent 306 048, das ein Verfahren zur Herstellung von Gold und Silber aus Eisen und Stahl schützt. Tatsächlich wurde dieses Patent ausweislich des Official Journal vom 9. Juli 1930 ordnungsgemäß erteilt und gesiegelt. Auf dasselbe Verfahren wurde auch in Frankreich unter Nummer 669 231 ein Patent eingetragen.

Der glückliche Besitzer des Monopols ist ein Herr Vittorio Volpato aus Mailand. Er berichtet in seiner englischen Patentschrift, daß die moderne Physik die Theorie der Existenz der sogenannten Elemente widerlegt habe, und daß es auf Grund der neuen Erkenntnisse möglich sein müsse, unedle Metalle in edle zu verwandeln. Eingehende theoretische und praktische Untersuchungen seien hierüber schon angestellt worden. Der Erfinder aber habe nun einen Weg gefunden, um aus kohlenstoffhaltigem Eisen oder Stahl Gold und Silber herzustellen. Als Ausgangsprodukt eignen sich am besten Späne aus mechanisch hoch beanspruchtem Material. Sie werden längere Zeit der Einwirkung eines starken Magnetfeldes ausgesetzt, das den Elektronen (in der französischen Patentschrift heißt es: den Ionen) in den Molekülen eine Zentripetalgeschwindigkeit verleiht. Die Späne werden dann einige Wochen lang in verdünnter Salzsäure gebadet; am Ende dieser Operation

wird feiner Sand eingeführt, der die beiden Edelmetalle kolloidal ausfällt. Von den Einzelheiten, die in der Patentschrift angegeben sind, ist noch von Interesse, daß Gold und Silber stets im Verhältnis 1 : 2 entstehen; über die Ausbeute wird allerdings nichts mitgeteilt.

Gegenstand des Patenten ist also ein im schlechtesten Sinn des Wortes alchimistisches Verfahren, über dessen Sinn- und Erfolglosigkeit kein Leser dieser Zeitschrift im Zweifel sein dürfte. Wie aber kann hierfür ein Schutzrecht gewährt werden?

Es darf als sicher angenommen werden, daß auf ein derartiges Verfahren in Deutschland ein Patent nicht erteilt würde. Denn das deutsche Patentgesetz bestimmt in § 1, daß Patente „für neue Erfindungen, welche eine gewerbliche Verwertung gestatten“, erteilt werden, und nach der ständigen Rechtsprechung des Reichspatentamtes gehört zu dem Begriff der gewerblich verwertbaren Erfindung auch ihre Ausführbarkeit. Entspricht eine Anmeldung nicht dieser Vorschrift des § 1, so ist sie von dem sachkundigen Prüfer nach ausdrücklicher gesetzlicher Bestimmung zurückzuweisen; dieser Fall tritt z. B. ein, wenn der Anmelder nicht imstande ist, Zweifel des Prüfers an der Ausführbarkeit der Erfindung durch theoretische Darlegungen oder praktische Versuche zu zerstreuen. Aus diesem Grunde wird auch für ein perpetuum mobile kein deutsches Patent gewährt. Sollte