

Wohl aber erhält man den Körper durch Vakuum-Destillation (Sdp. 203°) und nachfolgendes Umkrystallisieren aus Ligroin farblos in glänzenden Krystallen vom Schmp. 137°. Die Substanz sublimiert bei höherer Temperatur im Vakuum merklich.

0.1958 g Sbst.: 0.5716 g CO<sub>2</sub>, 0.0915 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NS (301.3). Ber. C 79.69, H 5.02.

Gef. » 79.64, » 5.23.

Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, weniger leicht in Äther, schwer in kaltem Petroläther. Konz. Schwefelsäure löst das Rhodanid mit gleicher Halochromie wie das Chlorid.

2 g fein gepulvertes Triphenylmethyl-rhodanid blieben bei 24 stündigem Schütteln mit 100 ccm Wasser völlig unverändert; das Wasser gab mit Eisenchlorid eine kaum merkliche Rhodanreaktion. Auch nach kurzem Aufkochen einer wäßrigen Suspension gibt Eisenchlorid nur eine sehr schwache Färbung.

Leitet man durch eine kochende benzolische Lösung von Triphenylmethyl-rhodanid eine Stunde lang Ammoniak, so bleibt das Rhodanid ganz unverändert. .

**79. Karl W. Rosenmund und F. Zetzsche: Die Beeinflussung der Wirksamkeit von Katalysatoren, 2. Mitteilung: Karl W. Rosenmund und F. Heise: Die Reduktion von Säurechloriden zu Alkohol und Ester.**

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin]

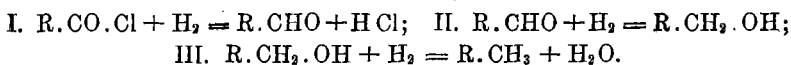
(Eingegangen am 8. Januar 1921.)

Wie in einer gleichnamigen Abhandlung dieser Berichte<sup>1)</sup> gezeigt werden konnte, führt die katalytische Reduktion von Säurechloriden zu Aldehyden, wenn der Katalysator durch Zugabe geringer Mengen bestimmter Stoffe in seiner Wirksamkeit begrenzt und zu einem spezifischen gemacht wird.

Damit war ein Weg aufgefunden worden, der allgemein die Beeinflussung von Katalysatoren hinsichtlich ihrer Stärke und Wirkungsart zu gestatten schien. In Anbetracht der Bedeutung, welche infolgedessen der benutzten Methode als allgemeines Prinzip zukommen dürfte, mußte sie weiterhin erprobt werden. Für ihre Beurteilung war die gegebene experimentelle Basis noch zu schmal, vor allem ließ sich einwenden, daß der Ersatz des Halogens im Säurechlorid infolge der besonderen Reaktionsfähigkeit desselben so leicht erfolge, daß die Ausschaltung weiterer Reaktionen in der Hauptsache diesem

<sup>1)</sup> B. 54, 425 [1921].

Umstände zuzuschreiben sei und daß die Katalysator-Beeinflussung an weniger günstigen Fällen versagen würde. Hier bot die weitere Untersuchung der Säurechlorid-Reduktion, die ja im unbeeinflussten System über Aldehyd und Alkohol zum Kohlenwasserstoff führt, einen guten Prüfstein, wenn man sich die Aufgabe stellt, die Reduktion so zu leiten, daß hauptsächlich das Produkt der zweiten Stufe, der Alkohol, entsteht. Zu diesem Zweck muß der Katalysator in die Lage versetzt werden, zwei verschiedene Reaktionen nebeneinander zur Durchführung zu bringen, nämlich eine Substitutionsreaktion, bestehend in dem Austausch des Halogens gegen Wasserstoff (I.) und eine Additionsreaktion, welche den entstehenden Aldehyd in Alkohol überführt (II.). An der Reduktion des letzteren zum Kohlenwasserstoff (III.) mußte er jedoch verhindert werden.



Da die beiden Reaktionen II. und III. hinsichtlich der Leichtigkeit, mit der sie eintreten konnten, nicht allzuweit differieren, so handelte es sich darum, eine ganz besonders feine Abstufung der katalytischen Wirkung zu erzielen.

Der nach II. sich bildende Alkohol wird mit dem gleichzeitig vorhandenen Säurechlorid zu einem Ester zusammentreten, so daß dieser als Endprodukt der gewünschten Reaktion zu erwarten war. Im Verlauf der Untersuchung zeigte es sich, daß der entstehende Ester seinerseits von dem Katalysator verändert wurde. Es waren daher Spezialuntersuchungen notwendig, um diese Reaktion auszuschalten; in den Kreis dieser Untersuchung mußte ferner die Reduktion der Aldehyde und ihre Beeinflussung einbezogen werden, da der Reaktionsverlauf unter den gewählten Bedingungen z. T. recht kompliziert verlief. Über diese Untersuchungen soll gesondert berichtet werden, ihre Ergebnisse werden in der vorliegenden Arbeit nur gestreift.

Der Gang der Hauptuntersuchung nahm seinen Anfang mit der Reduktion von Benzoylchlorid in siedendem Xylol mittels Wasserstoff und Palladium.

An Reaktionsprodukten wurden hierbei festgestellt ca. 45% hochsiedende Kohlenwasserstoffe, in der Hauptsache Dibenzyl, 16% Benzoesäure, 15% Benzoesäure-benzylester, der Rest war z. T. als leicht flüchtige Verbindung — Toluol — mit dem Wasserstoff entführt worden, teils bei der Aufarbeitung in Verlust geraten.

Aufgabe war nun, den Katalysator so zu beeinflussen, daß in der Hauptsache Ester entstand.

Den ersten Erfolg in dieser Richtung ergab die Herabsetzung des Partialdruckes des Wasserstoffes, also eine rein physikalische Maßnahme.

Unter vermindertem Druck stieg die Esterausbeute um 22% auf 37%, die Menge der hochsiedenden Kohlenwasserstoffe sank um 23% auf 22%. Parallelversuche ergeben, daß lediglich die geringe Wasserstoff-Konzentration, nicht die Erniedrigung des Siedepunktes des Lösungsmittels hieran Anteil hatte.

Da das Ergebnis nicht befriedigte, wandten wir uns der Beeinflussung durch Zusatzstoffe zu, wobei wir insbesondere solche stickstoff- oder sauerstoffhaltige Verbindungen zur Anwendung brachten, bei denen die Möglichkeit des Valenzwechsels, somit die Entwicklung von Nebenvalenzen und Bildung der von der Theorie<sup>1)</sup> geforderten »Komplexe« vorauszusehen war — Chinolin, dessen Stickstoff 3- bis 5-wertig, Xanthon, dessen Sauerstoff 2- bis 4-wertig auftreten kann.

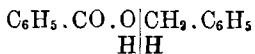
Beide Zusätze wirkten verschieden:

Minimale Chinolin-Mengen brachten die oben erwähnten Reaktionsprodukte, Kohlenwasserstoffe, Benzoesäure und Ester völlig zum Verschwinden; an ihre Stelle trat in erster Linie Benzylalkohol, dann Benzaldehyd und Dibenzyläther. Obwohl hierbei Ansätze einer recht ergiebigen Alkoholbildung vorhanden waren, sahen wir vorerst von der Verfolgung dieser Richtung ab, da infolge des völlig unerwarteten Verlaufs für die Kenntnis der systematischen Katalysator-Beeinflussung zunächst nichts zu erhoffen war.

Der zweite Zusatz Xanthon wirkte wie erwartet, d. h. die Reaktion wurde lediglich quantitativ, nicht qualitativ beeinflußt. Die Menge der hochsiedenden Kohlenwasserstoffe sank, Benzoesäure stieg von 16% auf 20%, Ester von 15% auf 24%.

Der Umstand, daß bei der Esterbildung stets erhebliche Mengen Säure auftraten, führte zu der Vermutung, daß ein Zusammenhang zwischen beiden bestände.

Um dies festzustellen, wurde reiner Benzoesäure-benzylester in Xylollösung der Hydrierung unterworfen. Es zeigte sich, daß der Ester hierbei eine Spaltung in Benzoesäure und Toluol erlitt:



Diese Reaktion ist in verschiedener Hinsicht von Interesse, insbesondere bezüglich der Konstitution der Ester<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Rosenmund und Zetzsche, B. 54, 425 [1921].

<sup>2)</sup> van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 2. Aufl., 3. Heft, S. 139 (Braunschweig 1903).

Auch Sabatier<sup>1)</sup> und Murat haben bei ihren Versuchen die Erfahrung gemacht, daß Ester des Benzylalkohols eine derartige Spaltung erleiden. Sie erhielten bei der Behandlung von Benzylacetat mit Wasserstoff bei 180° bei Gegenwart von Nickel Toluol und Essigsäure.

Auch die von E. Späth<sup>2)</sup> bei der Darstellung von Trimethyläther-gallusaldehyd nach unserer Methode beobachteten Nebenprodukte, nämlich ein krystallisierter Körper vom Schmp. 106—107°, Trimethyläther-gallussäure und Pyrogallol-trimethyläther, lassen sich nach unseren Erfahrungen hinsichtlich ihrer Art und Entstehung nunmehr erklären.

Der krystallisierte Körper ist der Trimethyläthergallussäure-ester des Trimethyläther-gallusalkohols,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ , der sich analog dem Benzoesäure-benzylester als Nebenprodukt bildete. Die von Späth ausgeführte Analyse des Körpers bestätigt dies.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8$ . Ber. C 61.19, H 6.18.  
Gef. » 60.92, » 6.06.

Dieser Ester wird reaktiv gespalten in Trimethyläthergallussäure, Pyrogallol-trimethyläther und Methan. Die Bildung des letzteren ist zunächst nur eine Annahme, die aber durch Beobachtungen analoger Fälle gestützt wird.

Wir selbst erhielten bei der Hydrierung von Anissäurechlorid neben *p*-Methyl-anisol auch Anisol, Mailhe<sup>3)</sup> fand bei der Hydrierung von Benzoylchlorid nach der Methode Sabatier Benzol und Toluol.

Nachdem die reduktive Esterspaltung als Hinderung für eine gute Esterausbeute erkannt war, mußte sie ausgeschaltet werden.

Zusätze von Chinolin verhinderten die Esterspaltung merklich, doch hatte dies keine praktische Bedeutung, da ja nach den vorhergehenden Ausführungen die Hydrierung bei Gegenwart von Chinolin in andrer Richtung verlief.

Schließlich fanden wir, daß durch Toluol die Spaltung fast ganz unterdrückt werden konnte. Diese Wirkung des Toluols darf nicht auf den niedrigeren Siedepunkt zurückgeführt werden, da Xylol bei entsprechender Temperatur den Ester noch ausgiebig spaltet.

Die Reduktion des Benzoylchlorids in Toluol ergab dann auch wie erwartet eine erhebliche Steigerung der Esterausbeute, während die Menge der Benzoesäure stark sank.

<sup>1)</sup> C. r. **156**, 424—427. <sup>2)</sup> M. **40**, 143 [1919]. <sup>3)</sup> Bl. [4] **19**, 449 [1916].

Unter gleichzeitiger Benutzung der fördernden Wirkung des Xanthon fanden wir dann in der Kombination Toluol + Xanthon geeignete Bedingungen, die in der Hauptreaktion zum Ester führten. Die Wirkung dieser Kombination läßt sich dahin definieren, daß das Xanthon den Katalysator an der Durchführung der Reaktion III. hindert, die Reaktionen I. und II. jedoch noch zuläßt. Das Toluol wirkt als Antiferment der reduktiven Esterspaltung.

Mit diesem Ergebnis war das Problem der stufenweisen Durchführung der Säurechlorid-Reduktion in seiner Gesamtheit gelöst. Mit ein und demselben Katalysator kann Aldehyd, Alkohol oder Kohlenwasserstoff erhalten werden, je nach seiner Beeinflussung durch Zusätze. Die Reaktion kann aber auch total abgelenkt werden, wie die Versuche mit Chinolin-Zusatz zeigen, ein Beweis dafür, wie modulationsfähig die Wirkung eines Katalysators mit Hilfe des angewandten Prinzips ist.

#### Zusammenfassung.

1. Die Reduktion des Benzoylchlorids mit Hilfe unbeeinflusster Katalysatoren führt hauptsächlich zu Kohlenwasserstoffen.
2. Der Zusatz von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen führt zu Aldehyden.
3. Die Kombination Toluol-Xanthon führt zum Benzoesäure-benzylester als Hauptprodukt.
4. Ester des Benzylalkohols erleiden in Xylol eine reduktive Spaltung in Säure und Toluol.
5. Toluol verhindert die Spaltung.
6. Chinolin begünstigt die Bildung von Alkohol, gleichzeitig entsteht Dibenzyläther.

#### Versuche.

Das Schema für die Aufarbeitung der Versuche war folgendes.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde nach dem Abfiltrieren des Katalysators mit Äther verdünnt und mit Sodalösung geschüttelt. In letzterer wurde die Säure bestimmt. Die ätherische Flüssigkeit wurde dann zur Entfernung des Aldehyds mit Bisulfatlösung geschüttelt. Die überbleibenden Stoffe wurden im Vakuum fraktioniert.

##### 1. Hydrierung von Benzoylchlorid.

10 g Benzoylchlorid werden mit 40 ccm Xylol und 3 g Palladium-Bariumsulfat Katalysator in der früher beschriebenen Weise hydriert. Es wurden 1.38 g (16%) Benzoesäure gefunden, dagegen kein Aldehyd. Die Vakuum-Destillation gab bei 19 mm 4.04 g eines zwischen 165–195° siedenden Öls. Um hierin den Esteranteil zu bestimmen, wurde es mit 20 ccm alkoholischer Normalnatronlauge längere Zeit zum Sieden erhitzt. Die Rücktitration ergab einen Gehalt von 1.132 g (15%) Benzoesäure-benzylester.

Das Reaktionsgemisch wurde vom Alkohol befreit, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus dem alkalischen Teil ließen sich 0.57 g Benzoesäure abscheiden. Die von der Esterverseifung herführende Menge Benzoesäure berechnet sich auf 0.65 g.

Der Ätheranteil wurde bei 20 mm Druck fraktioniert, wobei eine Fraktion bei 105°, eine andere zwischen 165—178° aufgefangen wurde. Die Fraktion von 105° konnte nach der Methode von J. Herzog<sup>1)</sup> mittels Diphenylharnstoffchlorids und Pyridins als Benzylalkohol identifiziert werden. Es entsteht dabei Diphenylbenzyl-urethan,  $(C_6H_5)_2N.CO.O.CH_2.C_6H_5$ , vom Sdp. 110°. Die so nachgewiesene Menge betrug 0.3 g gegen 0.45 g der Theorie. Die hochsiedende Fraktion wurde nun analysiert, und es ergab sich, daß sie nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestand. Die Feststellung eines bestimmten Kohlenwasserstoffes war nicht möglich, denn wie schon der unscharfe Siedepunkt zeigte, handelte es sich um ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe.

Doch geht man wohl nicht fehl, wenn man Dibenzyl,  $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$ , als den Hauptbestandteil des Gemisches annimmt.

Ber. für Dibenzyl C 92.24, H 7.76, Sa. 100.

Gef. » 91.58, » 8.55 » 100.13.

» 91.43, » 8.45, » 99.88.

Die Menge des Kohlenwasserstoffs wurde ermittelt durch Subtraktion der Estermenge von dem Gemisch der ursprünglichen Fraktion:

4.04 g — 1.13 g = 2.91 g Kohlenwasserstoff.

## 2. Hydrierung von Benzoylchlorid bei vermindertem Druck.

1. 10 g Benzoylchlorid wurden wie oben hydriert; während des ganzen Versuches wurde der Druck im Apparat durch schwaches Saugen mit der Pumpe auf 560 mm gehalten. Die Badtemperatur betrug 125—130°.

Der Verlauf und das Ende der Reaktion wurden durch Titration der abgespaltenen Chlorwasserstoffsäure bestimmt. Nach 7½ Stdn. war der Versuch beendet.

Es wurden weiter Versuche bei 460 und 360 mm ausgeführt. Das Ergebnis ist aus der nachfolgenden Zusammenstellung zu entnehmen.

		Angewandte Menge			Dauer in Stdn.	Prozentuale Ergebnisse			
		Benzoyl- chlorid	Xylol	Kata- lysatör		Benzoe- säure	Benzal- dehyd	Ester	Kohlen- wasserstoff
1	760 mm	10 g	40 g	3 g	7	16	—	15	45
2	560 mm	10 g	40 g	3 g	7½	14	10	19	40
3	460 mm	10 g	40 g	3 g	7½	15	11	25	31
4	360 mm	10 g	40 g	3 g	7½	7	9	37	22

<sup>1)</sup> B. 40, 1831 [1907].

### 3. Hydrierung von Benzoylchlorid unter Zusatz von Fremdstoffen.

#### A. Mit Chinolin.

5 g Benzoylchlorid, gelöst in 15 g Xylol, wurden mit 1.5 g Katalysator unter Zugabe von 1 mg Chinolin, das in 5 ccm Xylol gelöst war, hydriert. Nach 5 Stdn. hörte die Salzsäure-Entwicklung am Ende des Kühlrohrs auf.

Die Aufarbeitung ergab keine Benzoesäure. 0.45 g (12 %) Aldehyd. 1.54 g (40 %) Benzylalkohol, identifiziert wie oben, und 0.56 g einer bei 176—177° und 20 mm Druck siedenden Flüssigkeit. Die Mikrosiedepunktsbestimmung bei gewöhnlichem Druck, die den Sdp. 295° gab, sowie die Analyse ließen die Verbindung als Dibenzyläther erkennen.

$C_{14}H_{14}O$ . Ber. C 84.79, H 7.14.

Gef. » 84.86, » 7.16.

Bei Zusatz von 2 mg Chinolin wurden nach 5 Stdn. Dauer gefunden:

1.13 g (30 %) Aldehyd,  
0.92 » (24 ») Alkohol,  
0.56 » (12 ») Benzyläther,

mit 5 mg Chinolin bei 5½ Stdn. Dauer:

1.59 g (42 %) Aldehyd,  
0.3 » (8 ») Alkohol,  
1 » (20 ») Benzyläther,

mit 10 mg Chinolin bei 6½ Stdn. Dauer:

1.59 g (42 %) Aldehyd,  
0.67 » (16 ») Alkohol,  
0.48 » (10 ») Benzyläther,

mit 20 mg Chinolin bei 6½ Stdn. Dauer:

2.08 g (55 %) Aldehyd,  
0.27 » (7 ») Alkohol,  
0.28 » (6 ») Benzyläther.

#### B. Mit Xanthon.

5 g Benzoylchlorid, gelöst in 15 ccm Xylol, wurden mit 1.5 g Katalysator unter Zugabe von 20 mg Xanthon, das in 5 ccm Xylol gelöst war, hydriert. Nach 5 Stdn. war der Versuch beendet. Gefunden wurden:

0.85 g (20 %) Benzoesäure,  
0.9 » (24 ») Ester,  
0.97 » (30 ») Kohlenwasserstoff.  
Kein Aldehyd, kein Alkohol.

Nach Zugabe von 60 mg Xanthon dauerte der Versuch 7 Stdn. und hatte das Ergebnis:

1.08 g (25 %) Benzoessäure,  
0.5 » (13 ») Ester,  
1 » (30 ») Kohlenwasserstoff.

Bei dem letzten Versuch war also, vermutlich durch die längere Dauer, die Esterspaltung in höherem Maße eingetreten.

### Hydrierung von Benzoylchlorid in Toluol.

#### A. Bei gewöhnlichem Druck.

5 g Benzoylchlorid, in 20 ccm gelöst, wurden mit 1.5 g Katalysator hydriert, wobei die Badtemperatur auf 125—130° gehalten wurde. Nach 5 Stdn. war der Versuch beendet. Es wurden gefunden:

0.26 g ( 6 %) Benzoessäure,  
1.7 » (45 ») Ester,  
0.58 » (18 ») Kohlenwasserstoff.  
Kein Aldehyd, kein Alkohol.

#### B. Bei vermindertem Druck.

Versuch wie A, durch Saugen mit der Pumpe wurde ein Druck von 660 mm während der ganzen Dauer des Versuches (7 Stdn.) aufrecht erhalten. Gefunden wurden:

0.5 g (11 %) Benzoessäure,  
1.9 » (51 ») Ester, ..  
0.32 » (10 ») Kohlenwasserstoff.

Bei Versuchen, den Druck noch weiter herabzusetzen, stieg die Versuchsdauer unverhältnismäßig an, so daß von einer Verfolgung der Reaktion unter diesen Bedingungen Abstand genommen wurde.

### Hydrierung von Benzoylchlorid in Toluol unter Zusatz von Fremdstoffen.

#### A. Mit Xanthon.

Versuch wie oben unter Zusatz von 20 mg Xanthon. Versuchsdauer 5½ Stdn. Es wurden gefunden:

0.25 g ( 6 %) Benzoessäure,  
2 » (53 ») Ester,  
0.45 » (14 ») Kohlenwasserstoff,

mit 50 mg Xanthon bei 6½ Stdn. Dauer:

0.2 g ( 5 %) Benzoessäure,  
2.26 » (60 ») Ester,  
0.33 » (10 ») Kohlenwasserstoff,  
0.15 » ( 4 ») Aldehyd,



mit 100 mg Xanthon bei  $6\frac{1}{2}$  Stdn. Dauer:

0.21 g ( 5 %) Benzoessäure,
2 » (53 » ) Ester,
0.32 » (10 » ) Kohlenwasserstoff,
0.3 » ( 8 » ) Aldehyd.

50 mg Xanthon bilden somit das Optimum der Esterausbeute, bei größeren Mengen findet auf Kosten des Esters Aldehydbildung statt.

### B. Mit Chinolin.

Versuch wie oben:

1. 1 mg Chinolin,	2. 0.5 mg Chinolin,
2.26 g (60 %) Aldehyd,	0.75 g (20 %) Aldehyd,
0.42 » (11 » ) Alkohol,	0.45 » (12 » ) Alkohol,
0.35 » (10 » ) Benzyläther.	1.3 » (35 » ) Ester,
	0.23 » ( 7 » ) Benzyläther
	+ Kohlenwasserstoff.
3. 0.4 mg Chinolin,	4. 0.3 mg Chinolin,
1 g (27 %) Aldehyd,	0.13 g ( 3 %) Benzoessäure,
1.5 » (40 » ) Ester,	0.1 » ( 3 » ) Aldehyd,
0.36 » (10 » ) Benzyläther	0.8 » (20 » ) Alkohol,
+ Kohlenwasserstoff.	1.3 » (35 » ) Ester,
	0.18 » ( 5 » ) Benzyläther
	+ Kohlenwasserstoff.
5. 0.2 mg Chinolin,	
0.12 g ( 3 %) Benzoessäure,	
0.12 » ( 4 » ) Aldehyd,	
0.2 » ( 5 » ) Alkohol,	
1.6 » (43 » ) Ester,	
0.35 » (10 » ) Benzyläther + Kohlenwasserstoff.	

Aus den Versuchen ist ersichtlich, daß bei Mengen unter 1 mg Chinolin die Beeinflussungsgrenzen sich verschieben. Bei Mengen von 0.4 mg abwärts treten alle 6 der überhaupt beobachteten Reaktionsprodukte auf.

### Hydrierung von Benzoylchlorid in Benzol.

Die Reaktion verläuft sehr langsam.

Nach 6 Stdn. wurden 2 g (40 %) unverändertes Benzoylchlorid, 1.5 g (40 %) Aldehyd und 0.42 g (10 %) Benzoessäure gefunden.

Zur besseren Übersicht finden sich die Versuchsergebnisse in folgender Tabelle zusammengestellt.

## Hydrierung von Benzoylchlorid, Lösungsmittel Xylol.

Nr	besondere Umstände Druck, Zusätze	angewandte Menge			Dauer Std.	Prozentuale Ergebnisse an					
		Benzoylchlorid	Xylol	Katalysator		Benzoesäure	Benzaldehyd	Benzylalkohol	Ester	Kohlenwasserstoff	Benzyläther
1	—	10	40	3	7	16	—	—	15	45	—
2	Druck 560 mm	10	40	3	7 1/2	14	10	—	19	40	—
3	» 460 »	10	40	3	7 1/2	13	11	—	25	31	—
4	» 360 »	10	40	3	7 1/2	7	9	—	37	22	—
5	1 mg Chinolin	5	20	1.5	5	—	12	40	—	—	12
6	2 » »	5	20	1.5	5	—	30	24	—	—	12
7	5 » »	5	20	1.5	5 1/2	—	42	8	—	—	20
8	10 » »	5	20	1.5	6 1/2	—	42	16	—	—	10
9	2 » »	5	20	1.5	6 1/2	—	55	7	—	—	6
10	20 » Xanthon	5	20	1.5	5	20	—	—	24	30	—
11	60 » »	5	20	1.5	7	25	—	—	13	30	—

## Lösungsmittel Toluol.

1	—	5	20	1.5	5	6	—	—	45	18	—
2	Druck 660 mm	5	20	1.5	7	11	—	—	51	10	—
3	20 mg Xanthon	5	20	1.5	5 1/2	6	—	—	53	14	—
4	50 » »	5	20	1.5	6 1/2	5	4	—	60	10	—
5	100 » »	5	20	1.5	6 1/2	5	8	—	53	10	—
6	1 » Chinolin	5	20	1.5	5	—	60	11	—	—	10
7	0.5 » »	5	20	1.5	7	—	20	12	35	7	—
8	0.4 » »	5	20	1.5	6 1/2	—	27	—	40	10	—
9	0.3 » »	5	20	1.5	8	3	3	20	35	5	—
10	0.2 » »	5	20	1.5	6 1/2	3	4	5	43	10	—

Weitere Mitteilungen folgen.

## 80. Karl Kindler: Darstellung von Glyoxal durch Einwirkung von Acetylen auf Goldchlorid bzw. Goldbromid.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 15. Januar 1921.)

Bekanntlich kann Gold aus den wäßrigen Lösungen der Aurihalogenide durch Einwirkung von Acetylen abgeschieden werden. Über das Schicksal, dem hierbei das Acetylen anheimfällt, herrscht in der chemischen Literatur Unklarheit. Während F. W. Martino und F. Stubbs<sup>1)</sup> vermuten, daß Acetylen dem Goldhalogenid gleichsam sein Halogen entziehe und mit ihm Dichloräthylen bzw. Tetra-

<sup>1)</sup> D. R. P. Nr. 121800 (19. 6. 1901); C. 1901, II 154.