

zufolge es praktisch nur bei hohen Drucken und höheren Temperaturen gelingt, die Carboxylgruppe zu reduzieren, mit den Ergebnissen seiner Arbeiten nicht in Einklang bringen könne. Zur Bestätigung seiner Angaben verweist er auf die Patentanmeldung B. 122821 der I.-G. Farbenindustrie A.-G. vom 20. November 1925, die am 3. Juli 1930 beim Reichspatentamt zur Auslage gelangte, und auf die in der oben zitierten Arbeit von uns bereits Bezug genommen wurde.

In dieser Patentanmeldung, die sich in der Tat mit der katalytischen Reduktion der Carboxylgruppe, aber nahezu ausschließlich ohne Anwendung von Druck, d. h. mit der drucklosen Hydrierung (Reduktion) in der Gasphase beschäftigt, ist allerdings mit einer kurzen Zeile auch darauf hingewiesen worden, daß die Reaktion auch unter Druck zur Durchführung kommen könne. Das Wort Hochdruck ist jedoch nicht verwendet, und es ist vielleicht die Frage berechtigt, wann das diesbezüglich in der Patentanmeldung vermerkte Beispiel in diese aufgenommen worden ist.

Hr. Schmidt schreibt nun, daß die der Reaktion zugrundeliegende Gleichung: $R.COOR' + 2 H_2 \rightleftharpoons R.CH_2.OH + R'.OH$ im Sinne des oberen Pfeils unter Volum-Verminderung verläuft, und daß sich demzufolge aus einfachen thermodynamischen Gründen das Gleichgewicht bei Anwendung von Druck im Sinne des nach rechts gerichteten Pfeils verschieben müsse. Diese an sich richtige Anschauung wird jedoch erst ausgesprochen, nachdem es aus unseren Arbeiten bekannt geworden ist, daß es tatsächlich nur bei Anwendung hoher Drucke gelingt, eine Umsetzung in praktisch verwertbarem Ausmaß zu erhalten. Die von Hrn. Schmidt über die drucklose Hydrierung des Ölsäure-äthylesters gemachten, von uns nicht bestätigten, noch recht unzureichenden Angaben lassen jedoch die Frage aufkommen, warum bei der in der Regel bei mäßigen Drucken erfolgenden katalytischen „Fetthärtung“ das Auftreten von Fettalkoholen als Reaktionsprodukt niemals bisher auch spurenweise beobachtet wurde. Denn namentlich bei Verwendung von Carbonat-Katalysatoren wird hier die für die Reduktion der Carboxylgruppe erforderliche Reaktions-Temperatur erreicht, und auch die Wasserstoff-Konzentration, sowie die Reaktionszeit würden völlig ausreichend sein, um im Falle der Möglichkeit wenigstens in einem geringen, aber nicht mehr übersehbaren Ausmaße Fettalkohole entstehen zu lassen. Den Beweis für die Richtigkeit unserer Anschauungen erbringt im übrigen Hr. Schmidt selbst durch den unter Hochdruck am Ricinusöl wohl erst unlängst durchgeführten Einzelversuch.

Im übrigen ist entgegen den Ausführungen des Hrn. Schmidt die Reduzierbarkeit der Carboxylgruppe aber nicht nur aus der katalytischen Hydrierung des Ameisensäure-esters zu Methylalkohol³⁾, sondern darüber hinaus auch aus dem französischen Patent 581175 vom 7. VIII. 1923 bekannt, das die oben genannte Gleichung enthält und damit die allgemeine Durchführbarkeit der Reduktion von Fettsäure-estern in der Carboxylgruppe offenbart. Auch schon Sabatier und Mailhe⁴⁾ haben die katalytische Reduzierbarkeit des Essigsäure-esters, also eines höheren Homologen der Ameisensäure, zu Acetaldehyd beschrieben.

³⁾ D.R.P. 369574 vom 16. I. 1919.

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **169**, 760 [1919].

Es kann also nicht ohne Widerspruch bleiben, wenn Hr. Schmidt behauptet, daß er die Reduzierbarkeit der Carboxylgruppe in Fettstoffen durch katalytische Hydrierung als erster gefunden habe. Unter Berücksichtigung des bisherigen Standes der Wissenschaft dürfen aber zweifellos wir es für uns beanspruchen, den Weg für die wirtschaftliche Darstellung der Fettalkohole unter Verwendung katalytischer Methoden gewiesen zu haben, und zwar dergestalt, daß auch die großtechnische Herstellung dieser Produkte, die bei fehlender Erkenntnis ihrer Bedeutung niemand vor uns in Erwägung gezogen hat, heute keinen irgendwie gearteten Schwierigkeiten mehr begegnet⁵⁾.

Eine weitere Diskussion der Prioritätsfrage dürfte sich danach erübrigen.

22. W. Dilthey, W. Schommer und G. Escherich: Diphenyl-*p*-phenylendiamin und Triphenyl-chlor-methan. (Heteropolare, XV.)¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 5. Dezember 1931.)

Vor kurzem konnte mitgeteilt werden, daß das durch Einwirkung von Triphenyl-chlor-methan auf *symm.* Diphenyl-*p*-phenylendiamin entstehende blaue Chlorid ein „*meri*-chinoides“ Salz des Diamins vorstellt. Sein Oxydationsgrad wurde als „halb-chinoid“ angenommen. Da die Zusammensetzung des Salzes merkwürdig schien, die angegebenen, mehrfach bestätigten Analysen über ein Mehr oder weniger an Wasserstoff aber nicht entscheiden konnten, wurde die Titration mit TiCl_3 bzw. SnCl_2 nachgeholt.

Die Bereitung des Salzes geschah in Schwefelkohlenstoff. Bei I, III, IV im Ansatz von 1 Amin : 1 Chlorid; bei II: 2 Amin : 1 Chlorid; bei V: 1 Amin : 3 Chlorid. I—III waren $\frac{1}{2}$ Jahr alt, IV und V frisch dargestellt. Die blaue Farbe schlug bei der Titration nach gelblich um.

g Chlorid Schmp. 183° in Eisessig	ccm TiCl_3 -Lösg. (salzsauer)	Gew.-Proz. Wasser- stoff
I { 0.2483	17.6 (Titer 0.00405)	0.187
0.2789	19.2 „	0.182
II 0.1331	9.45 „	0.187
III 0.2546	17.25 „	0.179
IV { 0.2223	17.3 (Titer 0.003654)	0.185
0.2558	19.3 „	0.180
V 0.2599	19.6 „	0.180
Berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}$		0.182

⁵⁾ vergl. hierzu Ztschr. angew. Chemie 44, 922 [1931].

¹⁾ XIV. Mitteil.: B. 64, 1280 [1931].

²⁾ vergl. Piccard, B. 46, 1843 [1913]; H. W. Schwechten, B. 64, 971 [1931]: Das Schwechtensche Perchlorat bedarf noch der Titration, um es als halbchinoid anzuerkennen.