

# Dehydrierung unter Abspaltung von Wasserstoff<sup>1</sup>.

Von

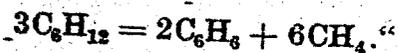
O. NEUNHOEFFER, Breslau.

## Inhaltsverzeichnis.

I. Dehydrierung hydroaromatischer und hydrierter heterocyclischer Ringe ..	Seite 605
II. Dehydrierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe .....	612
III. Dehydrierung der Alkohole mit Metall- und Oxydkatalysatoren .....	617
IV. Dehydrierung der Alkohole mit Alkalihydroxyden und Alkoholaten .....	620

## I. Dehydrierung hydroaromatischer und hydrierter heterocyclischer Ringe.

Dem Entdecker der katalytischen Hydrierung, SABATIER, selbst, verdankt man die Beobachtung, daß bei erhöhter Temperatur sich die Hydrierung umkehren und zur Dehydrierung werden kann. Gemeinschaftlich mit SENDERENS<sup>2</sup> beschreibt er seine Beobachtungen bei der Hydrierung von Benzol folgendermaßen: „Wenn man aber die Temperatur bis gegen 300° erhöht, wird das gebildete Cyclohexan zersetzt unter Rückbildung von Benzol und Methan nach der Gleichung:



Und in derselben Arbeit an anderer Stelle: „Man beobachtet einen regelrechten Zerfall in Benzol und Wasserstoff, welche bei dieser Temperatur (270°) sich zum mindesten zum Teil unter Methanbildung umsetzen.“ Es gelang SABATIER also nicht, die bei der Dehydrierung als Nebenreaktion auftretende destruktive Hydrierung völlig zu unterdrücken.

Durch geeignete Auswahl sowohl des Katalysators wie der Substrate konnten E. KNOEVENAGEL und W. HECKEL<sup>3</sup> Dehydrierungen ohne Nebenreaktionen vornehmen. Als Katalysator diente Palladiummohr. Die untersuchten Substanzen waren so hochsiedend, daß die Dehydrierung in flüssiger Phase vorgenommen werden konnte. *Dihydrolutidindicarbonsäureester* (I) beginnt in Gegenwart von Palladiummohr schon bei 90° Wasserstoff zu entwickeln unter Übergang in Lutidindicarbonsäureester (II). Bei dieser Temperatur ist die Dehydrierung jedoch von einer teilweisen Hydrierung des Dihydroesters durch den abgespaltenen Wasserstoff begleitet, die zum Hexahydroester (III) führt. Man kann daher den Gesamtvorgang auch als eine Disproportionierung des Dihydroesters ansehen. Bei höheren Temperaturen wird diese Nebenreaktion weitgehend unterdrückt. Es wurde festgestellt, daß die Dehydrierung den Gesetzen einer

<sup>1</sup> Vgl. dazu den Beitrag MANTZ über „Hydrierung“, besonders die S. 691 ff.

<sup>2</sup> Ann. Chimie (8), 4, 336, 363 (1905).

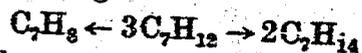
<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 2848, 2857 (1903).



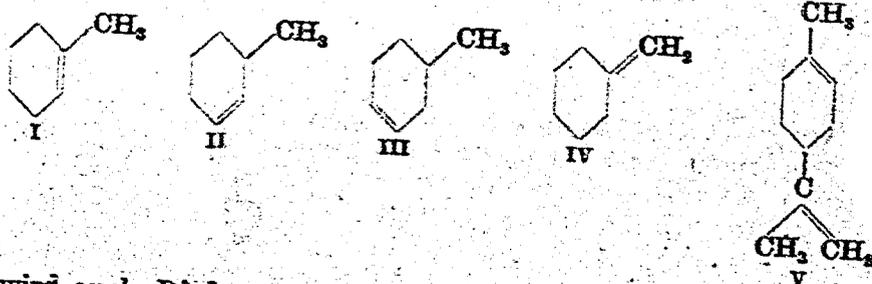
*Dekahydronaphthalin*<sup>1</sup> konnte in glatter Reaktion zum Naphthalin dehydriert werden, ohne daß es gelang, das als Zwischenprodukt zu formulierende Tetrahydronaphthalin zu isolieren. Weiter gelang es, einen Nickelkatalysator herzustellen, der bei 180° zu Hydrierungen verwendet werden kann und bei 300° dehydrierend wirkt, ohne daß Methanbildung als störende Nebenreaktion auftritt<sup>2</sup>. Es handelt sich hierbei um einen Mischkatalysator mit Aluminiumoxydhydrat. Auch Osmium ist hier als Dehydrierungskatalysator geeignet, während es bei anderen Dehydrierungen häufig schnell seine Wirksamkeit einbüßt<sup>3</sup>.

*Piperidin*<sup>4</sup> läßt sich noch leichter zu Pyridin dehydrieren als Cyclohexan zu Benzol. Dabei erwies sich Palladium wirksamer als Platin. Die Dehydrierungsgeschwindigkeit zeigt mit steigender Temperatur ein Maximum, bei dessen Überschreitung wieder ein Abfall stattfindet. Bei Palladium wird dasselbe schon bei 250° erreicht.

Partiell hydrierte aromatische Verbindungen zeigen bei der Dehydrierung ein etwas abweichendes Verhalten insofern, als bei ihnen schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen eine Disproportionierung einsetzt unter Bildung eines Gemisches von aromatischer und gesättigter hydroaromatischer Verbindung. Untersucht<sup>5</sup> wurden die drei isomeren *Methylcyclohexene* (I, II, III), die schon bei 116—118° nach der Gleichung:



reagieren. Auch das Methylcyclohexan (IV) reagiert in derselben Weise unter Wanderung der Doppelbindung in den Ring. Selbstverständlich lassen sich diese Verbindungen bei höheren Temperaturen auch vollständig dehydrieren. *Limonen* (V) wurde bei 180—185° oder unter Anwendung eines mäßigen Unterdrucks bei 130° zu p-Cymol und Menthan disproportioniert. Die Reaktion ist auch, wie schon beim Dekahydronaphthalin gezeigt wurde, auf polycyclische Verbindungen ausdehnbar. *Dicyclohexyl*<sup>6</sup> wird zum Diphenyl dehydriert, während Dicyclopentyl und Dimethyl-dicyclopentyl nicht dehydriert werden. Etwas komplizierter ist der Reaktionsmechanismus der Dehydrierung bei denjenigen Verbindungen, bei denen zwei Sechsringe unter Zwischenschaltung von einem oder zwei Kohlenstoffatomen verknüpft sind. Aus *Dicyclohexylmethan* (II)<sup>7</sup> entsteht Fluoren. Aus dem als Zwischenprodukt zu formulierenden Diphenylmethan (III) werden also zwei weitere Wasserstoffatome abgepalten. Dement-



sprechend wird auch *Diphenylmethan* als solches am Platinkatalysator bei 300° zu Fluoren dehydriert. Entsprechend verhalten sich *Dicyclohexylamin* (IV) und

<sup>1</sup> N. ZELINSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1723 (1923).

<sup>2</sup> N. ZELINSKY, W. KOMAREWSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 667 (1924).

<sup>3</sup> BALANDIN: Z. physik. Chem., Abt. B 9, 49 (1930).

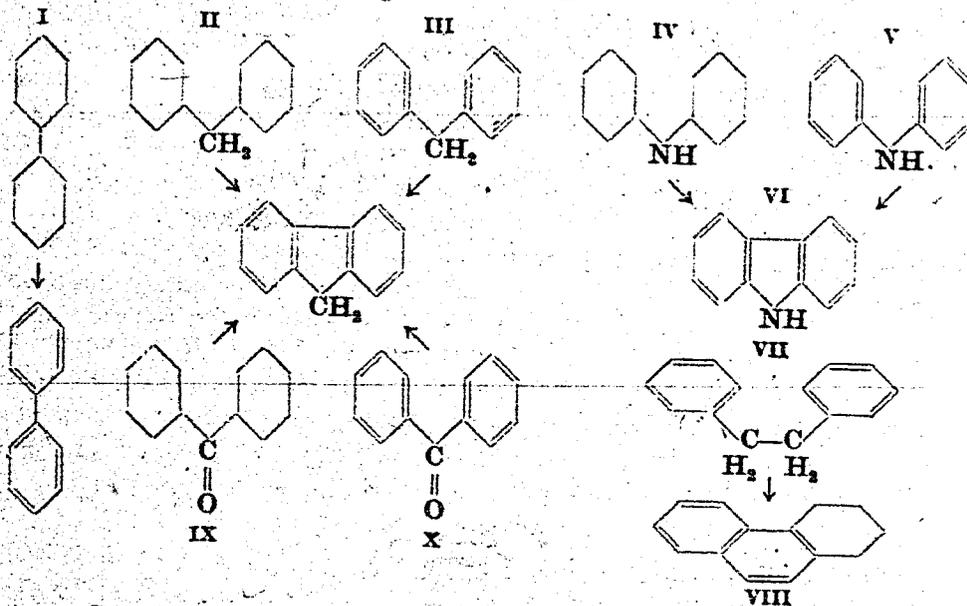
<sup>4</sup> N. ZELINSKY, N. PAWLOW: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 669 (1924).

<sup>5</sup> N. ZELINSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 2055, 2058 (1924).

<sup>6</sup> N. ZELINSKY, I. TITZ, L. FATJEW: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2580 (1926).

<sup>7</sup> N. ZELINSKY, I. TITZ, M. GAWERDOWSKAJA: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2590 (1926).

Diphenylamin (V), die bei der Dehydrierung Carbazol (VI) geben. Diphenyl-  
 äthan (VII) bildet bei der Dehydrierung Phenantren (VIII). Dicyclohexylketon (IX)  
 und Benzophenon (X) erleidet am Platinkatalysator eine gleichzeitige Hydrierung  
 und Dehydrierung unter Bildung von Fluoren.



Untersuchungen über die Abhängigkeit der Dehydrierung von feineren  
 strukturellen Unterschieden wurden am *cis*- und *trans*-Dimethylcyclohexan, und  
 zwar sowohl an der o- wie an der p-Verbindung durchgeführt<sup>1</sup>. Ein wesentlicher  
 Unterschied der Dehydrierungsgeschwindigkeit konnte nicht festgestellt werden.

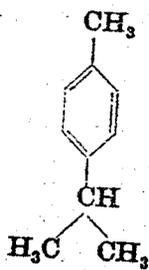
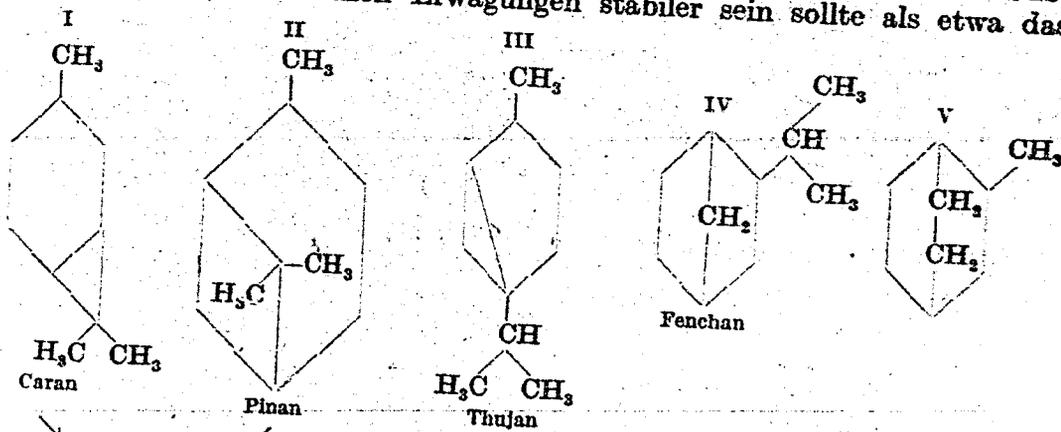
Vergleichende Untersuchungen über die Dehydrierungsgeschwindigkeit von  
 Cyclohexan und Methylcyclohexan stammen von A. BALANDIN und A. M. RUBIN-  
 STEIN<sup>2</sup>. Sie fanden, daß das Methylcyclohexan etwas schneller dehydriert wird  
 als Cyclohexan.

Dehydrierungen an hydroaromatischen Alkoholen und Ketonen führten  
 TREIBS und SOEMDT<sup>3</sup> durch. Als Endprodukt der Dehydrierung wurden die  
 entsprechenden Phenole isoliert. Bei den Alkoholen ließ sich als Zwischen-  
 produkt der Dehydrierung in manchen Fällen das Keton isolieren. Es kamen  
 Kupfer- oder Nickelkatalysatoren zur Anwendung.

Eingehende Untersuchungen widmeten ZELINSKY und seine Schüler der  
 Untersuchung der Dehydrierung derjenigen Verbindungen, bei denen ohne  
 Änderung des Kohlenstoffgerüsts die Bildung eines aromatischen Systems nicht  
 möglich wäre, bei denen aber dennoch Dehydrierung beobachtet wird. Es gelang,  
 für die dabei auftretenden Änderungen des Kohlenstoffgerüsts Gesetzmäßig-  
 keiten aufzufinden. In der Reihe der Terpene und Campher erleiden diejenigen  
 Brückenringssysteme eine Aufspaltung, die einen Drei- oder Vierring enthalten<sup>4</sup>.  
 Caran (I) und Pinan (II) geben p-Cymol; im Gegensatz hierzu wird im Thujan (III)  
 der Dreiring in einer Weise aufgesprengt, daß es nicht zur Ausbildung eines de-  
 hydrierbaren Sechsrings kommt. Brückenringssysteme, an deren Aufbau außer  
 dem Sechsring nur Fünfringe beteiligt sind, werden durch den Katalysator nicht  
 verändert, z. B. Fenchan (IV). Dagegen fanden B. A. KASANSKY und A. F. PLATE<sup>5</sup>,  
 daß das 2-Methyl-2,2,2-bicyclo-octan (V) bei der Dehydrierung am Platinkataly-

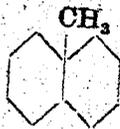
<sup>1</sup> N. ZELINSKY, E. J. MARCOIS: Ber. deutsch. chem. Ges. 65, 1616 (1932); Z. physik.  
 Chem., Abt. A 167, 431 (1934). <sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 1715 (1934).  
<sup>3</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 60, 2335 (1927); <sup>4</sup> Liebigs Ann. Chem. 476, 60 (1929).  
<sup>5</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 68, 1259 (1935).

sator ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe gibt, obwohl diese Substanz nach strukturchemischen Erwägungen stabiler sein sollte als etwa das

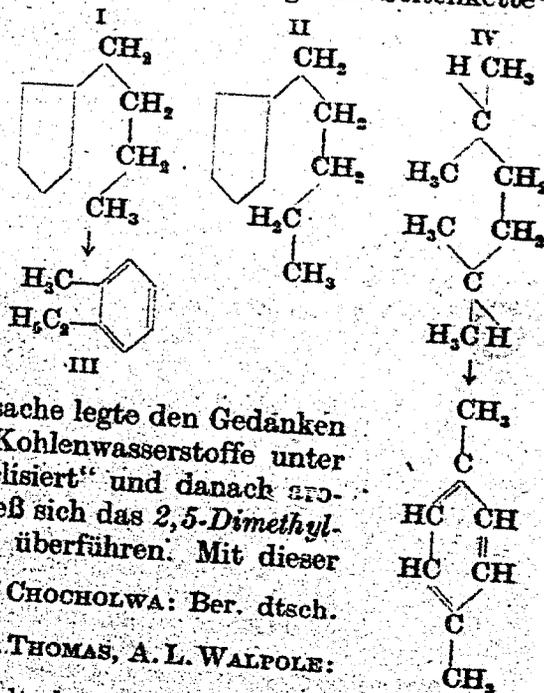


Fenchan. Eine Wiederholung der Untersuchung betreffend des 1,1-Dimethyl-cyclohexans<sup>1</sup> ergab, daß dasselbe auch unter energischen Bedingungen nicht dehydriert wird.

Beim angular-Methyldekalin (I) tritt bis 200° ebenfalls keine Dehydrierung ein. Dagegen wird bei 300° die angular-Methylgruppe entweder ganz abgespalten oder nach einem α-ständigen Kohlenstoffatom hin verschoben, worauf Dehydrierung eintritt<sup>2</sup>.



Interessante Zusammenhänge ergaben sich bei der Untersuchung der Dehydrierbarkeit von Cyclopentanderivaten mit verschiedener Länge der Seitenkette<sup>3</sup>. Es wurde nämlich festgestellt, daß zwar Methyl-, Äthyl- und -Propylcyclopentan sich gegenüber der Dehydrierung stabil erwiesen, Butyl- (I) und Amylcyclopentan (II) dagegen unter Bildung aromatischer Verbindungen dehydriert werden. Butylcyclopentan ergab hierbei o-Methyl-äthyl-benzol (III). Daraus war der Schluß zu ziehen, daß die Seitenkette sich am Aufbau eines neuen Sechsrings beteiligt, der aromatisiert wird, während der Fünfring hydrierend aufgesprengt wird. Diese Tatsache legte den Gedanken nahe, daß auch geeignete aliphatische Kohlenwasserstoffe unter den Bedingungen der Dehydrierung „cyclisiert“ und danach aromatisiert werden könnten. Tatsächlich ließ sich das 2,5-Dimethylhexan (IV) (Di-isobutyl) auch in p-Xylole überführen. Mit dieser



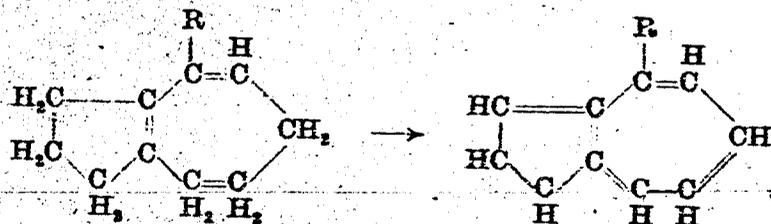
<sup>1</sup> N. ZELINSKY, K. PACKENDORFF, E. G. CHOCHOLWA: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 98 (1935).

<sup>2</sup> R. P. LINSTAD, A. F. MILLIDGE, S. L. S. THOMAS, A. L. WALPOLE: J. chem. Soc. [London] 1937, 1146.

<sup>3</sup> B. A. K. KASANSKY, A. F. PLATE: Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1862 (1936).

Feststellung ist allerdings das Gesetz einer strengen Selektivität durchbrochen, so daß bei der analytischen Anwendung des Verfahrens einige Vorsicht geboten erscheint.

Die Dehydrierung kondensierter 5- und 7-Ringsysteme zu Azulenen beschreiben ST. PFAU und P. L. PLATTNER<sup>1</sup> in mehreren Arbeiten. Diese Dehydrierungen verdienen besonders Interesse, da es sich um die Bildung eines Systems konjugierter Doppelbindungen handelt, das nicht im entferntesten dieselbe Stabilität aufweist wie aromatische Verbindungen. Die Ausbeute an Azulenen übersteigt dementsprechend auch selten 5%.



Eingehende Untersuchungen wurden der Dehydrierung von Verbindungen gewidmet, die hydrierte *heterocyclische* Ringsysteme enthalten. M. EHRENSTEIN und W. BUNGE<sup>2</sup> untersuchten die Dehydrierung von *cis*- und *trans*-*Dekahydrochinolin*. Sie machten dabei die überraschende Feststellung, daß von Palladiumkatalysatoren nur die *cis*-Form, nicht aber die *trans*-Verbindung dehydriert wird. Platin dehydriert auch die *trans*-Verbindung, jedoch langsamer als die *cis*-Verbindung. Bei diesen Dehydrierungen gelingt es verhältnismäßig leicht, eine Zwischenstufe festzuhalten, und zwar nach Dehydrierung des Pyridinringes. Man kann so verhältnismäßig einfach das sonst schwer zugängliche *Bz*-Tetrahydrochinolin herstellen. Auch bei der Dehydrierung des *Dekahydro-naphthalins* zeigte es sich, daß die *cis*-Verbindung leichter dehydriert wird als die *trans*-Form, wenn hierbei die Unterschiede auch nicht sehr groß sind.

In der Reihe der heterocyclischen Verbindungen lassen sich nicht nur Verbindungen mit sechs, sondern auch solche mit fünf Ringgliedern leicht dehydrieren. N. ZELINSKY und J. K. JURJEW<sup>3</sup> konnten am Palladiumkatalysator bei 250° N-Methylpyrrolidin in N-Methylpyrrol überführen und bei 300° Pyrrolidin in Pyrrol. J. K. JURJEW und A. E. BORISSOW<sup>4</sup> gelang es sogar, Tetrahydrothiophen an Palladium- und Nickelkatalysatoren zu Thiophen zu dehydrieren. Hierbei tritt allerdings eine teilweise Zersetzung ein, vermutlich durch eine destruktive Hydrierung.

E. SPÄTH und F. GALINOWSKY widmeten im Zusammenhang mit Untersuchungen an Naturstoffen der Dehydrierung heterocyclischer Verbindungen ein eingehendes Studium. An dieser Stelle kann nur auf die grundsätzlichen Resultate eingegangen werden; wegen der an einzelnen Naturstoffen gewonnenen Ergebnisse sei das Studium der Originalliteratur empfohlen; die zitierten Arbeiten enthalten eine diesbezügliche Literaturzusammenstellung.  $\alpha$ -Pyridon (I) wird zu  $\alpha$ -Oxypyridin (II) dehydriert, Dihydrocarbostyryl (III) zu Carbostyryl (IV), Tetrahydroisochinolon (V) zu Oxyisochinolin (VI<sup>5</sup>). Die Umsetzungen erfolgten am Palladiumkatalysator bei 260–270°. In einer weiteren Arbeit<sup>6</sup> wird die Dehydrierung des Dihydrocumarins (VII) zum Cumarin (VIII) beschrieben;

<sup>1</sup> Helv. chim. Acta 19, 866 (1936); 20, 224 (1937); 52, 202 (1939).

<sup>2</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1715 (1934).

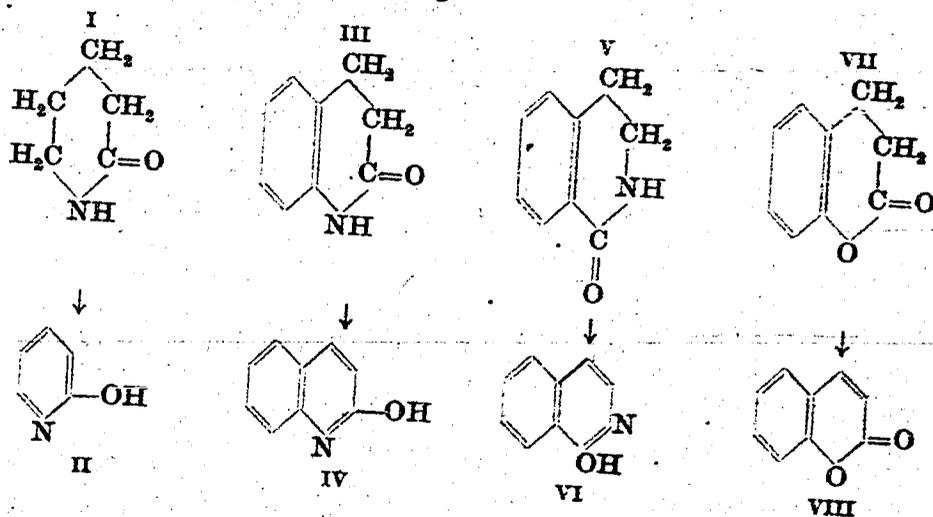
<sup>3</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2589 (1929); 64, 101 (1931).

<sup>4</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1395 (1936).

<sup>5</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2059 (1936).

<sup>6</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 235 (1937).

die hierbei neu gebildete C=C-Doppelbindung gehört keinem aromatischen System an, steht jedoch in Konjugation zu einer Doppelbindung des Benzolkerns und einer C=C-Doppelbindung.



Bei den bisher besprochenen Dehydrierungen wurden neben reinen Metallkatalysatoren auch *Trägerkatalysatoren* mit verschiedenen Trägersubstanzen verwendet. Diese beeinflussten zwar die Reaktionsgeschwindigkeit unter Umständlichkeiten erheblich, führten jedoch zu keiner grundsätzlichen Änderung des Reaktionsmechanismus, so daß auf ihre Angabe im einzelnen verzichtet werden konnte. Es sind jedoch auch Fälle bekannt, in denen die Trägersubstanz den Reaktionsmechanismus beeinflusst. J. K. PFAFF und R. BRUCK<sup>1</sup> beschreiben einen Ni-Aluminiumoxydhydrat-Mischkatalysator, der bei tiefen Temperaturen zwar energisch hydrierend, bei höheren jedoch nicht dehydrierend wirkt. Dagegen beschreiben W. I. KARSHEW und S. A. WASSILJEWA<sup>2</sup> einen Chromoxydkatalysator, der bei Temperaturen von 350—400° zwar dehydrierend wirkt, bei tieferen Temperaturen jedoch nicht hydrierend. Es dürfte sich in beiden Fällen um eine außerordentlich starke Temperaturabhängigkeit der Katalysatoraktivität handeln. A. JULIARD<sup>3</sup> untersuchte systematisch den Einfluß von Zusätzen zu reinen Nickel- und Kobaltkatalysatoren auf die dehydrierende Wirkung. Er kommt zu zwei Gruppen von Zusätzen, hemmenden und aktivierenden, und stellt dabei folgende einfache Beziehung fest: Zusätze von Metallen, deren Oxyde leicht reduzierbar sind, wie beispielsweise Fe, Cu, Cd, Pb, hemmen, diejenigen, deren Oxyde schwer reduzierbar sind, wie beispielsweise Mn, Zn, Cr, Ce, Th, Al, Be, können zur Aktivierung dienen.

In neuerer Zeit ist die Dehydrierung hydroaromatischer Substanzen auch an Oxyd- und Sulfidkatalysatoren durchgeführt worden. Mit diesen wird eine genügende Reaktionsgeschwindigkeit erst bei wesentlich höheren Temperaturen erreicht als mit den Metallkatalysatoren. Andererseits ist die Anwendung dieser Temperaturen möglich, ohne daß Nebenreaktionen in erheblichem Maße auftreten; auch eine merkliche Schädigung der Aktivität und Lebensdauer des Katalysators tritt hierdurch nicht ein. B. MOLDAWSKI, G. KANUSCHER und S. LISCHWITZ<sup>4</sup> beschreiben die Dehydrierung von Cyclohexan mit Molybdänsulfid bei 440—465°. Während MoS<sub>2</sub> in glatter Reaktion Benzol liefert, tritt am MoS<sub>2</sub>-Kontakt als Nebenreaktion Methanbildung auf. S. GOLDWASSER und

<sup>1</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 2463 (1923).

<sup>2</sup> Chem. Zbl. 1933 I, 3323.

<sup>3</sup> Chem. Zbl. 1933 II, 4207.

<sup>4</sup> Chem. Zbl. 1933 I, 4604.

H. S. TAYLOR<sup>1</sup> untersuchten die Dehydrierung von Cyclohexen an einem Chromoxydkatalysator. Ähnlich wie bei Metallkatalysatoren überwiegt bei tieferen Temperaturen die Disproportionierung in Cyclohexan und Benzol, während von etwa 395° ab quantitative Dehydrierung erfolgt.

In Übereinstimmung mit dem Befund ZELINSKYS, daß Metallkatalysatoren auf geeignete aliphatische Kohlenwasserstoffe cyclisierend wirken, lassen sich auch an Oxyd- und Sulfidkatalysatoren derartige Reaktionen verwirklichen. Sie erscheinen sogar hierzu noch geeigneter, da die hohen Temperaturen bei ihrer Anwendung die Cyclisierung begünstigen. Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen der Konstitution von Paraffin- bzw. Olefinkohlenwasserstoffen und der Geschwindigkeit der Cyclisierung stammen von B. L. MOLDAWSKY, G. D. KANUSCHER und M. W. KOBYSKAJA<sup>2</sup> und S. GOLDWASSER und H. S. TAYLOR<sup>3</sup>. Es wurde gefunden, daß am Chromoxydkatalysator mit steigender Kettenlänge die Cyclisierungsgeschwindigkeit zunimmt. Unter übereinstimmenden Bedingungen wurden aus Hexan 17%, aus Heptan 26%, aus Octan 60% Aromaten erhalten. Kettenverzweigung setzt die Cyclisierungsgeschwindigkeit herab, wenn man von der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome ausgeht; 2,5-Dimethylhexan lieferte z. B. 36% Aromaten. Auch die Doppelbindungen der Olefinkohlenwasserstoffe vermindern die Cyclisierungsgeschwindigkeit; außerdem wird die Spaltung in Produkte niedrigeren Molekulargewichts begünstigt.

## II. Dehydrierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Zum erstenmal dürfte die Beobachtung, daß Dehydrierungen auch zu olefinischen Verbindungen führen können, von J. TAUSZ und N. v. PUTNOKY<sup>4</sup> genau beschrieben sein. Sie fanden, daß Pentan, Hexan, Heptan und Octan nach dem Überleiten über einen besonders aktiven Palladiumkatalysator bei 300° geringe Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten. Der Katalysator wird hierbei sehr rasch erschöpft. Bei der mehrfachen Verwendung frischen Katalysators läßt sich die Dehydrierung weitertreiben, kommt jedoch nach der fünften Erneuerung desselben endgültig zum Stillstand, wobei insgesamt nur ein sehr mäßiger Bruchteil des vorhandenen Paraffins dehydriert wurde. ~~Es konnte~~ unter denselben Versuchsbedingungen nicht quantitativ hydriert werden. Es wurde angenommen, daß ein Gleichgewicht zwischen Hydrierung und Dehydrierung besteht, jedoch konnte die Einstellung desselben wegen Nebenreaktionen nicht erreicht werden.

Erst die Verwendung von Sulfid- und Oxykatalysatoren gab mit der Anwendung höherer Temperaturen die Möglichkeit, die Dehydrierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe in verwertbarem Maßstab durchzuführen. Untersuchungen hierüber waren die notwendige Folge der Herstellung synthetischen Benzins durch die I. G. Farbenindustrie. In Patentschriften<sup>5</sup> wird die Verwendung von Sulfiden, Phosphiden, Seleniden, Telluriden, Arsen-Antimon und Wismutverbindungen der Schwermetalle zur Durchführung katalytischer Hydrierungen beschrieben. Diese Katalysatoren dürften sich durch eine erhebliche Giftfestigkeit auszeichnen. Zweifellos handelte es sich bei den ersten in technischem Maßstab durchgeführten derartigen Reaktionen um sehr komplexe Vorgänge, wie man aus einer weiteren Patentschrift entnehmen kann<sup>6</sup>. Hierin wird die Dehydrierung und die gleichzeitige Hydrierung und Dehydrierung von Paraffin-

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 61, 1766 (1939).

<sup>2</sup> Chem. Zbl. 1937 II, 1546.

<sup>3</sup> J. Amer. chem. Soc. 61, 1766 (1939).

<sup>4</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 1573 (1919).

<sup>5</sup> E. P. 262120, 263877, 624980.

<sup>6</sup> E. P. 629838.

kohlenwasserstoffen zur Herstellung klopfester Treibstoffe beschrieben. Vermutlich wurde dabei hauptsächlich auf eine mehr oder weniger weitgehende *Cyclisierung* und nachfolgende *Aromatisierung* hingearbeitet, da ja gerade bei Olefinen, wie später gefunden wurde, eine vorangehende Hydrierung die Cyclisierung begünstigt. Trotzdem hat unter den angegebenen Temperaturbedingungen 400—800° sicher auch eine Dehydrierung unter Olefinbildung stattgefunden. Wichtig ist noch die Einbeziehung der Oxyde der Metalle der sechsten Gruppe des periodischen Systems in den Patentanspruch. Man wird mit der Annahme, daß hierbei insbesondere das in späteren Arbeiten so häufig angewandte Chromoxyd geschützt werden sollte, nicht fehlgehen.

B. A. KASANSKY, N. P. ZELINSKY<sup>1</sup> untersuchten die Kontaktcyclisierungen und Aromatisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe an Mischkatalysatoren von Vanadin, Molybdän, Uran und Thorium mit Aluminiumoxyd als Träger der Substanz. Alle untersuchten Katalysatoren waren weniger wirksam als Chromoxyd.

Bei Dehydrierungen im technischen Maßstab scheinen die Sulfidkatalysatoren in manchen Fällen Vorteile zu bieten, da durch die Gegenwart von Schwefelwasserstoff unerwünschte Reaktionen an den eisernen Gefäßwänden sicher ausgeschlossen werden, so daß sogar ein absichtlicher Zusatz von Schwefelwasserstoff empfohlen wird<sup>2</sup>. Jedoch können auch durch Anwendung gewisser legierter Stahlsorten Wandreaktionen vermieden werden. Derartiges Gefäßmaterial in Verbindung mit reinen Oxydkatalysatoren wird man insbesondere dann verwenden, wenn die Reaktionsprodukte nachträglich noch mit schwefelempfindlichen Katalysatoren in Berührung kommen.

Untersuchungen über die Aktivität von Chromoxydkatalysatoren, die nach verschiedenen Verfahren dargestellt wurden, stellten W. A. LAZIER und J. V. VAUGHEN<sup>3</sup> an. Als besonders wirksam erwiesen sich Katalysatoren, bei denen das Chromoxyd weitgehend amorph war. Sie wurden entweder durch vorsichtige thermische Zersetzung von Ammoniumbichromat oder durch Entwässerung gefällten Chromoxydhydrats dargestellt.

Das Dehydrierungsgleichgewicht von Äthan, Propan und Butan am Chromoxydkatalysator bei 400° untersuchten F. E. FREY und F. W. HUPKE<sup>4</sup>. Sie fanden, daß das Gleichgewicht bei dieser Temperatur für Äthan bei 1,2% Dehydrierungsprodukt, bei Propan bei 4,5% und für n-Butan bei 8,5% liegt. Während bei den beiden ersten Kohlenwasserstoffen neben Wasserstoff ein einheitliches Olefin als Dehydrierungsprodukt auftritt, bildet sich bei der Dehydrierung von n-Butan ein Gemisch von Buten-1 und cis-trans-Buten-2. Nebenreaktionen treten bei der Dehydrierung von n-Butan kaum auf, während sich beim Isobutan Methan in den Reaktionsprodukten findet. Auf die in dieser Arbeit eingehend und in ausgezeichneter Weise dargestellten theoretischen Zusammenhänge wird weiter unten eingegangen.

ARISTID V. GROSSE und V. N. IPATIEFF<sup>5</sup> geben Einzelheiten über die technische Durchführung der katalytischen Dehydrierung von Äthan, Propan und Butan. Sie beschreiben ein Verfahren und die Herstellung eines Katalysators, bei deren Anwendung die Olefinausbeuten 90—95% des eingesetzten Paraffins entsprechen. Die Wirksamkeit des Katalysators bleibt hierbei mehr als 1000 Stunden erhalten.

<sup>1</sup> Chem. Zbl. 1941 I, 759, 760.

<sup>2</sup> E. P. 498859; Chem. Zbl. 1939 I, 3071.

<sup>3</sup> J. Amer. chem. Soc. 54, 3080 (1932).

<sup>4</sup> Ind. Engng. Chem. 25, 54 (1933).

<sup>5</sup> Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 32, 268 (1940).

Die Verfasser weisen an dieser Stelle besonders darauf hin, daß der Dehydrierungskatalysator ganz ausgesprochen selektiv wirken muß, da die Energie, die für die Spaltung einer C—C-Bindung aufgewendet werden muß, nur 58,6 Kal. pro Mol beträgt, für eine CH-Bindung 87,3 Kal. pro Mol.

M. KUROKAWA und Y. TAKENAKA<sup>1</sup> beschreiben die Dehydrierung von Propan, wobei besonders günstige Wirkungen mit einem  $\text{UO}_3$ -Katalysator erzielt wurden.

Die technisch wichtige Dehydrierung von Äthylbenzol zu Styrol ist nur unter Reaktionsbedingungen zu erreichen, die wesentlich energischer sind, als sie sonst für Dehydrierungen angewendet werden. Die meist in Patentschriften beschriebenen Verfahren arbeiten im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 600 bis 700°. Als Katalysatoren werden meist Trägerkatalysatoren beschrieben, die als Trägermaterial Magnesiumoxyd und insbesondere Zinkoxyd enthalten, die mit Ceroyd und den Oxyden des Molybdäns, Wolframs und Urans kombiniert werden. Daß die technische Durchführung dieses Verfahrens noch gewisse Schwierigkeiten macht, muß man daraus schließen, daß in neueren Arbeiten auf Katalysatoren verzichtet wird<sup>2</sup>.

Von verschiedener Seite ist versucht worden, Einblick in das Wesen der Dehydrierungskatalyse zu gewinnen und zu theoretischen Vorstellungen zu kommen. A. A. BALANDIN<sup>3</sup> stellte fest, daß ultraviolettes Licht die Dehydrierung nicht beschleunigt. Hieraus ist zu schließen, daß die „Aktivierung“ der Reaktionsteilnehmer in spezifischer Weise am Katalysator erfolgt, ohne daß es gelänge, mit Hilfe durch Licht angeregter Moleküle in die Reaktion einzugreifen. ST. COCOSINSOHI<sup>4</sup> fand, daß sich bei der katalytischen Dehydrierung mit gleichzeitiger Oxydation des gebildeten Wasserstoffs durch Luft der Katalysator negativ auflädt. Diese Beobachtung läßt sich jedoch schlecht verwerten, da sich nicht entscheiden läßt, von welchem der beiden Vorgänge die Aufladung herrührt.

Eingehende Untersuchungen physikochemischer Größen bei der Dehydrierung stammen von ZELINSKY und seiner Schule. Gemeinschaftlich mit BALANDIN<sup>5</sup> untersuchte er die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydrierung von Dekahydronaphthalin an Platin, Palladium- und Nickelkatalysatoren. Solange der Katalysator nicht durch Nebenreaktionen geschädigt wird, bleibt die Temperaturabhängigkeit innerhalb eines ziemlich großen Temperaturgebietes für ein bestimmtes Katalysatormetall konstant, auch wenn die absolute Reaktionsgeschwindigkeit infolge der Anwendung verschiedener Trägersubstanzen nicht übereinstimmt. Aus der Temperaturabhängigkeit läßt sich nun nach bekannten Formeln die Aktivierungsenergie berechnen. Diese Berechnung führt bei homogenen Gasreaktionen zu einer klar definierten Größe; bei heterogenen Reaktionen beruht die Ableitung dieser errechneten Größe nicht auf einer völlig gesicherten Grundlage; man darf daher die Möglichkeiten ihrer Auswertung nicht überschätzen. Da sie jedoch offensichtlich im Falle der Dehydrierung innerhalb gewisser Fehlergrenzen reproduzierbar ist, läßt sie in geeigneten Fällen Zusammenhänge erkennen, die sonst nicht ohne weiteres gefunden werden könnten; an dieser Stelle des Handbuchs muß jedoch auf eine eingehende Behandlung dieser Gesichtspunkte verzichtet werden. Die niedrigste Aktivierungswärme zeigt Platin, eine etwas höhere Palladium und eine wesentlich höhere wiederum Nickel. Es ist daraus immer-

<sup>1</sup> Chem. Zbl. 1941 II, 265.

<sup>2</sup> Chem. Zbl. 1931 I, 3171; 1931 II, 1928; 1932 II, 1970, 2109; 1936 I, 147; 1936 II, 1796; 1939 I, 1043.

<sup>3</sup> Z. physik. Chem., Abt. B 9, 319 (1930).

<sup>4</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 876 (1936).

<sup>5</sup> Z. physik. Chem. 126, 267 (1927).

hin ersichtlich, daß bei der Dehydrierung an Nickelkatalysatoren Nebenreaktionen besonders stark in Erscheinung treten können, da mit steigender Temperatur die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydrierung nur mäßig ist. Da die Werte der „Aktivierungsenergie“ der Dehydrierung von Cyclohexan mit denen von Dekahydronaphthalin übereinstimmen, dürfte auch im Reaktionsmechanismus eine weitgehende Übereinstimmung herrschen. Von den Verfassern ist weiter noch die Möglichkeit einer Korrektur der erhaltenen Größen gezeigt worden. Durch Messung unter gleichzeitigem Zusatz eines der Reaktionsprodukte kann die Selektivität der Adsorption bestimmt werden, die bei der Berechnung der Aktivierungsenergie berücksichtigt werden muß.

Weiter wurden von den Autoren einige Gesichtspunkte über den Aufbau der Katalysatoren herausgestellt. Sie zeigten nämlich, daß die Atome aller Katalysatormetalle einen Gitterabstand haben, der größenordnungsmäßig innerhalb ziemlich enger Grenzen liegt. Außerhalb der Grenzen dieses Atomabstandes werden keine zu Katalysatoren geeignete Substanzen gefunden.

BALANDIN<sup>1</sup> entwickelte diese Vorstellung noch wesentlich weiter. Für diejenigen Dehydrierungen, bei denen aromatische Verbindungen gebildet werden, sollen noch bestimmte Symmetrieverhältnisse des Krystallgitters des Katalysators notwendig sein. Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, so kann man an Hand von Modellbetrachtungen zeigen, daß sich ein hydroaromatisches Molekül so an den Katalysator anlagern kann, daß die Katalysatoratome auf sämtliche Kohlenstoffatome des Sechsrings und die in einer Ebene liegenden Wasserstoffatome desselben den gleichen Einfluß ausüben. Derartige Atomkonstellationen nennt der Verfasser „Multiplet“, die Zusammenfassung seiner diesbezüglichen Vorstellungen „Multipletthypothese“. Hierdurch soll sich die Tatsache erklären lassen, daß immer sechs Wasserstoffatome gleichzeitig abgelöst werden. Andererseits dürfte eine Dehydrierung nicht stattfinden, wenn aus konstitutiven Gründen eine derartige Anlagerung des Substrats an den Katalysator nicht möglich ist. Dieser Fall ist beispielsweise gegeben, wenn im Cyclohexanring zwei Substituenten in trans-Stellung stehen. Da hierbei indessen Dehydrierung stattfindet, wird zur Erklärung angeführt, daß sich cis- und trans-Verbindungen am Katalysator ineinander umlagern lassen. Tatsächlich wird ja auch bei trans-Verbindungen häufig eine geringere Dehydrierungsgeschwindigkeit beobachtet. Im weiteren Ausbau dieser Hypothese stellten A. BALANDIN und J. BRUSSOW<sup>2</sup> fest, daß eine derartige Sextetorientierung sich in besonders günstiger Weise beim Platin und Palladium ausbilden kann, noch möglich, aber weniger günstig beim Nickel und Rhodium ist. Hierauf soll die Tatsache beruhen, daß bei diesen Metallen Nebenreaktionen bei besonders niedrigen Temperaturen beobachtet werden. An Chromoxyd kann sich nun, wie Modellbetrachtungen lehren, eine Sextetorientierung nicht ausbilden, sondern es können nur zwei Kohlenstoffatome gleichzeitig in den Einflußbereich des Katalysators kommen. Daher müßte der Wirkungsmechanismus des Chromoxydes ein völlig anderer sein derart, daß z. B. Cyclohexan primär zu Cyclohexen dehydriert wird. Tatsächlich fanden die Autoren bei der Dehydrierung von Cyclohexan an Chromoxyd im Reaktionsprodukt auch Verbindungen von ungesättigtem Charakter, jedoch ist nicht völlig ausgeschlossen, daß diese von einer Krackung herrührten.

So überzeugend an sich die Hypothese von BALANDIN in der Darstellung ihres Schöpfers aussieht, so darf doch nicht vergessen werden, daß sie unter Außerachtlassung mancher recht wesentlicher Faktoren entstanden ist. Berücksichtigt man dieselben, so ergibt sich, daß die Hypothese BALANDINS zwar nicht als zwingende

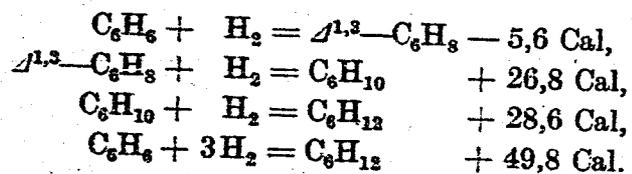
<sup>1</sup> Z. physik. Chem., Abt. B 2, 289 (1929).

<sup>2</sup> Z. physik. Chem., Abt. B 84, 96 (1936).

Schlußfolgerung aus den experimentellen Tatsachen folgt, daß diese ihr jedoch nicht direkt widersprechen. Als Hypothese wird sie auch weiterhin ihre Berechtigung haben, als Theorie kann sie nicht gewertet werden.

HUGH S. TAYLOR<sup>1</sup> weist darauf hin, daß die Anwendung thermochemischer Überlegungen ohne weiteres zeigt, daß bei 300° nur solche Verbindungen dehydriert werden könnten, die hierbei in aromatische Systeme übergehen. Zwar war ihm eine genaue Berechnung der Lage des Gleichgewichts an Hand der von KISTIAKOWSKY<sup>2</sup> bestimmten Hydrierungswärmen nicht möglich, da die spezifischen Wärmen der in Frage stehenden Verbindungen bei tiefen Temperaturen unbekannt waren, jedoch unterscheiden sich die zu vergleichenden Reaktionswärmen um derartig große Beträge, daß die hierauf aufgebauten Überlegungen auf alle Fälle Beweiskraft haben.

Für die stufenweise Hydrierung des Benzols wurden bei 82° folgende Werte gefunden:



Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß bei 82° der Energieaufwand für die Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol für eine Doppelbindung so viel geringer ist, als der für die Dehydrierung zu Cyclohexen, daß auch bei 300° noch eine erhebliche Differenz mit dem gleichen Vorzeichen vorhanden sein muß. Es ist also bei 300° noch gar nicht zu erwarten, daß Cyclohexen entsteht. Die gleichen Überlegungen gelten für das 1,1-Dimethylcyclohexan, da dessen Dehydrierung ja nur zu einer zweifach ungesättigten Verbindung führen könnte, so daß gerade der energieliefernde Vorgang der Bildung der dritten Doppelbindung in Wegfall kommt. Sinngemäß angewendet lassen diese Werte auch erkennen, daß die Disproportionierung von Cyclohexen und insbesondere Cyclohexadien ein besonders begünstigter Prozeß sein muß.

Die völlige rechnerische Erfassung der Lage des Gleichgewichts gelang bei der von F. E. FREY und W. F. HUPKE<sup>3</sup> durchgeführten Dehydrierung des Äthans, Propans und n-Butans, wobei insbesondere das Beispiel des n-Butans interessiert. Es wird bei 400° zu rund 8,5% zu n-Buten dehydriert; dieses n-Buten ist ein Gemisch von Buten-1 und cis- und trans-Buten-2, die sich wiederum untereinander in ein ebenfalls von der Temperatur abhängiges Gleichgewicht setzen. Für die Lage des Gleichgewichts ist der Unterschied der freien Energie maßgebend, der bei organischen Verbindungen aus der Bildungswärme und den spezifischen Wärmen berechnet werden kann<sup>4</sup>. Für die isomeren n-Butene hat sich hierbei ergeben, daß das Buten-1 thermodynamisch das instabilste ist, während sich cis- und trans-Buten-2 weniger unterscheiden; das trans-Buten ist etwas stabiler.

Die Analysen des experimentell gefundenen Butengemisches ergaben bei

	Buten-1 %	cis-Buten-2 %	trans-Buten-2 %
400° .....	25	29	49
350° .....	24	28	48

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 60, 627 (1938).

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. 58, 146 (1936).

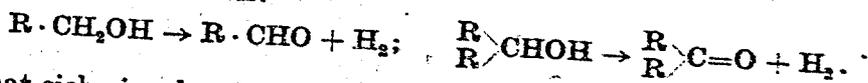
<sup>3</sup> Ind. Engng. Chem. 25, 54 (1933).

<sup>4</sup> Über die Ableitung speziell für organische Verbindungen siehe W. HÜCKEL: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 2, Kap. 11, S. 12, 1940.

aus der Temperaturabhängigkeit der procentischen Zusammensetzung ist ohne weiteres ersichtlich, daß sie mit den errechneten Werten parallel geht; die genaue Auswertung hat überdies eine durchaus befriedigende Übereinstimmung ergeben.

### III. Dehydrierung der Alkohole mit Metall- und Oxydkatalysatoren.

Die katalytische Dehydrierung primärer und sekundärer Alkohole führt zu Aldehyden und Ketonen:



IPATIEW hat sich eingehend mit dem Studium dieser Reaktion befaßt. Er untersuchte zuerst die pyrogenetische Zersetzung des Äthylalkohols ohne Katalysator<sup>1</sup> bei etwa 800°. Dabei stellte er fest, daß grundsätzlich zwei Reaktionen auftreten, nämlich Wasserabspaltung unter Olefinbildung und Dehydrierung, die zum Aldehyd führt. Ungefähr  $\frac{1}{5}$  des umgesetzten Alkohols bildet Äthylen,  $\frac{4}{5}$  Acetaldehyd, der jedoch unter den gewählten Versuchsbedingungen zu einem erheblichen Prozentsatz in Methan und Kohlenoxyd zerfällt. Die Einwirkung von Katalysatoren kann nun je nach dessen Eigenschaften eine der beiden grundsätzlichen Reaktionen so weitgehend beschleunigen, daß die andere praktisch nicht mehr ins Gewicht fällt. Für beide Möglichkeiten haben sich Katalysatoren finden lassen. Die Folgereaktion der Aldehydbildung, der Aldehydzerfall in Kohlenoxyd und Paraffinkohlenwasserstoff oder im Fall des Formaldehyds in Kohlenoxyd und Wasserstoff, lassen sich nur in günstigen Fällen in befriedigender Weise unterdrücken.

IPATIEW fand, daß die Aldehydbildung insbesondere von Zink bei 620—650° katalytisch beschleunigt wird. Auch Messing erwies sich als geeignet<sup>2</sup>. Er stellte ein Reaktionsschema auf, nach dem Zinkoxyd auf den Alkohol oxydierend wirkt, wobei metallisches Zink und Wasser gebildet wird, die wiederum unter Bildung von Wasserstoff und Zinkoxyd miteinander reagieren; jedoch zog er auch noch andere Möglichkeiten für den Reaktionsablauf in Betracht. Bei der Übertragung der Reaktion auf andere Alkohole zeigt es sich, daß die Aldehydausbeute mit steigendem Molekulargewicht besser wird. E. KNOEVENAGEL und W. HECKEL<sup>3</sup> konnten Benzhydrol im flüssigen Zustand mit Palladiummoor als Katalysator zu Benzophenon dehydrieren. Die Umsetzung beginnt schon bei 200° und gehorcht den Gesetzen einer monomolekularen Reaktion.

Den typischen Katalysator für die Alkoholdehydrierung fanden P. SABATIER und J. B. SENDERENS<sup>4</sup>. Sie stellten nämlich fest, daß fein verteiltes Kupfer schon von 200° ab aus Äthylalkohol Wasserstoff abspaltet und daß bis 330° kaum Nebenreaktionen auftreten. Oberhalb dieser Temperatur nimmt der Zerfall in Methan und Kohlenoxyd einen merklichen Umfang an. Bei anderen primären Alkoholen wurden übereinstimmende Resultate erhalten. Nur der bei der Dehydrierung des Äthylalkohols gebildete Acetaldehyd zerfällt etwas leichter unter Abspaltung von Kohlenoxyd als die anderen Aldehyde. Benzylalkohol dagegen wird erst bei etwas höheren Temperaturen dehydriert. Sekundäre Alkohole sind leichter dehydrierbar als die entsprechenden primären, die gebildeten Ketone werden erst bei höheren Temperaturen weiter verändert als die Aldehyde.

<sup>1</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 596, 3579 (1901).

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 1047 (1902); 36, 1990 (1903).

<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 2816 (1903).

<sup>4</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 136, 738, 921, 983 (1903).

Nickel als Katalysatormetall wirkt auf primäre Alkohole zwar schon bei etwas tieferen Temperaturen dehydrierend als Kupfer, jedoch beschleunigt es die Zersetzung der Aldehyde unter Abspaltung von Kohlenoxyd in so viel stärkerem Maßstab, daß diese nur noch in untergeordneter Menge isoliert werden können. Platin wirkt erst ab  $270^{\circ}$  dehydrierend, wobei sich eine Zersetzung unter Kohlenoxydabspaltung nicht vermeiden läßt.

Eine umfangreiche Untersuchung widmeten P. SABATIER und A. MAILHE<sup>1</sup> der Einwirkung von Oxydkatalysatoren auf Alkohole. Während geeignet bereitetes Aluminiumoxyd ausschließlich wasserabspaltend wirkt, tritt unter dem Einfluß von  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Mo_2O_5$  vorwiegend Dehydrierung ein. Für eine große Anzahl von Oxyden wurden die Mengenverhältnisse von Dehydrierungs- und Wasserabspaltungsprodukt bestimmt.

Später wurde noch im Silber ein sehr geeignetes Katalysatormetall für die Alkoholdehydrierung gefunden<sup>2</sup>. In neuerer Zeit ist auch die günstige Verwendbarkeit eines Rheniumkatalysators bei der Butylalkoholdehydrierung festgestellt worden<sup>3</sup>.

Die technische Bedeutung der Alkoholdehydrierung beruht hauptsächlich auf der Darstellung von Formaldehyd aus Methylalkohol. Hierbei wird allerdings nicht nach einem reinen Dehydrierungsverfahren gearbeitet, sondern man setzt den Methanoldämpfen von vorneherein so viel Luft zu, wie für die Oxydation zu Formaldehyd notwendig ist. Jedoch konnten LE BLANC und E. PLASCHKE<sup>4</sup> zeigen, daß der Vorgang dennoch als katalytische Dehydrierung und nicht als Oxydation zu betrachten ist. Denn in den gasförmigen Reaktionsprodukten wurde, auch wenn sie überschüssigen Sauerstoff enthielten, mehr Wasserstoff gefunden, als aus der Zersetzung des primär gebildeten Formaldehyds in Kohlenoxyd und Wasserstoff stammen konnte. Der Sauerstoffzusatz bewirkt außer der Verschiebung des Dehydrierungsgleichgewichts durch Verbrennung des Wasserstoffs eine ständige Regenerierung des Katalysators. Gleichzeitig wird der Prozeß so weit exotherm, daß eine äußere Wärmezufuhr nicht mehr notwendig ist. Auch hier haben sich Kupfer und Silber als Katalysatormetalle mit einer gewissen Ausschließlichkeit bewährt. Die Metalle der Eisengruppe sind in jedem Fall fernzuhalten, da sie die Zersetzung des Formaldehyds katalysieren. Es kann hier jedoch auf den technischen Prozeß der Formaldehyddarstellung nicht weiter eingegangen werden.

Eine besondere gleichzeitig mit der Alkoholdehydrierung verlaufende katalytische Umwandlung des gebildeten Aldehyds fanden C. MANNICH und W. GEILMANN<sup>5</sup>. Sie konnten zeigen, daß bei der Dehydrierung des Methanols am Kupferkatalysator bei  $240-260^{\circ}$  ein erheblicher Teil des gebildeten Formaldehyds zu Ameisensäuremethylester disproportioniert wird. Es ist wahrscheinlich, daß dieser Vorgang auf einer Verunreinigung des Katalysators beruht hat. Denn B. N. DOLGOW und M. M. KOTON<sup>6</sup> konnten zeigen, daß sich bei der Alkoholdehydrierung an geeigneten Mischkatalysatoren die Ester in bis zu 50proz. Ausbeute erhalten lassen. Als Reimischung zu Kupferkatalysatoren haben sich hierfür 0,2% Cer oder 0,9% Zink bewährt. Die Esterbildung läuft nicht als gesonderte Reaktion neben der Dehydrierung her, denn aus dem aldehydhaltigen Reaktionsprodukt bildet sich bei erneutem Überleiten kein weiterer Ester.

<sup>1</sup> C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 147, 106 (1908); Ann. Chimie (8) 20, 289 (1910).

<sup>2</sup> O. BLANK: DRP. 228 697 (Friedlaender 10, 29).

<sup>3</sup> Chem. Zbl. 1923 I, 4414.

<sup>4</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 17, 45 (1911).

<sup>5</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 49, 535 (1916).

<sup>6</sup> Chem. Zbl. 1926 II, 1898; 1927 I, 4086.

Die Dehydrierung von Alkoholen mit gleichzeitiger Disproportionierung der Aldehyde zu den Estern beschreiben T. IWANNIKOW<sup>1</sup>, und N. M. ABBAMOWA und B. N. DOLGOW<sup>2</sup>. Bei der Verwendung von Kupfer-Uran-Katalysatoren schwanken die Ausbeuten je nach dem eingesetzten Alkohol zwischen 51 und 75%.

Die Anwendung der katalytischen Dehydrierung auf Zuckeralkohole beschreiben J. W. E. GLATTFELD und S. GERSHON<sup>3</sup>.

Patentschriften der DU PONT DE NEMOURS<sup>4</sup> befassen sich mit der Beeinflussung dehydrierender und dehydratisierender Katalysatoren durch Zusätze. Es ergibt sich hierbei folgende einfache Regelmäßigkeit: Zusatz basischer Substanzen begünstigt bei Alkoholen die Dehydrierung, Zusatz von sauren Substanzen die Wasserabspaltung. Beispielsweise bildet ein Zinkoxydkatalysator aus Isopropylalkohol bei Zusatz von Soda hauptsächlich Aceton, bei Zusatz von Zinksulfat reichlich Propylen. Bei dem letzteren Zusatz dürfte es sich um wasserhaltiges Zinksulfat gehandelt haben, denn G. BRUS<sup>5</sup> stellte fest, daß wasserfreies Zinksulfat vorwiegend dehydrierend wirkt.

Im Zusammenhang mit der Alkoholdehydrierung weist H. WIELAND<sup>6</sup> auf einen bemerkenswerten Vorgang hin: Methyl- und Äthylalkohol werden von Palladiumschwarz unter beträchtlicher Erwärmung aufgenommen, jedoch findet man erst nach längerem Schütteln im überschüssigen Alkohol Aldehyd. Es besteht somit eine besondere Affinität zwischen dem Palladiumschwarz und dem Alkohol.

Mehrere Autoren untersuchten die Frage des Gleichgewichts der Alkoholdehydrierung und der Hydrierung von Aldehyden. C. J. ENGELDER<sup>7</sup> arbeitete mit einem Titandioxydkatalysator und stellte fest, daß die Alkoholdehydrierung durch Wasserstoffzusatz beeinflussbar ist. W. D. BANOROFF und A. B. GEORGE<sup>8</sup> arbeiteten mit einem Nickelkatalysator bei 140—145° und stellten fest, daß unter diesen Bedingungen die Äthylalkoholdehydrierung zu einem echten Gleichgewicht führt, das sowohl ausgehend vom Äthylalkohol wie auch von Acetaldehyd und Wasserstoff erreicht werden kann. Bei der angegebenen Temperatur bilden sich etwa 3% Aldehyd; bei höheren Temperaturen treten Nebenreaktionen auf. J. G. GOSH und J. N. CHAKRAVARTY<sup>9</sup> erhitzten Methanoldampf in Gegenwart eines Kupferkatalysators bis zur Gleichgewichtseinstellung. Alkoholdehydrierung und Aldehydzerfall laufen nebeneinander her. Für die Alkoholdehydrierung stimmten die gefundenen Werte des Gleichgewichts nicht mit den nach der NERNST'schen Formel berechneten überein, wohl aber für den Zerfall des Formaldehyds. J. C. GOSH und J. B. BAKSHI<sup>10</sup> stellten fest, daß bei der Einwirkung eines Kupferkatalysators auf Methanol Dehydrierung und Aldehydzerfall durch Kontaktgifte in verschiedener Weise beeinflusst werden. Die Autoren schließen daraus, daß die beiden Reaktionen an verschiedenen aktiven Zentren stattfinden.

F. H. CONSTABLE<sup>11</sup> nimmt an, daß sich bei der Alkoholdehydrierung eine monomolekulare Schicht auf der Oberfläche des Katalysators bildet, in der die

<sup>1</sup> Chem. Zbl. 1940 II, 2001.

<sup>2</sup> Chem. Zbl. 1940 I, 2455.

<sup>3</sup> J. Amer. chem. Soc. 60, 2015 (1938).

<sup>4</sup> E. P. 323 713 (Chem. Zbl. 1930 I, 3829); Amer. P. 1895 528 (Chem. Zbl. 1933 I, 3004).

<sup>5</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 33, 1433 (1923).

<sup>6</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 484 (1912).

<sup>7</sup> J. physik. Chem. 21, 689 (1917).

<sup>8</sup> J. physik. Chem. 35, 2194 (1931).

<sup>9</sup> Chem. Zbl. 1926 I, 1360.

<sup>10</sup> Chem. Zbl. 1930 I, 1265.

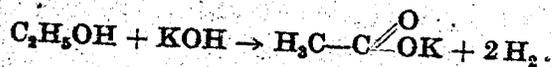
<sup>11</sup> Chem. Zbl. 1925 II, 881.

Alkoholmoleküle so ausgerichtet sind, daß die OH-Gruppen sich am Katalysator befinden, während die Ketten senkrecht zum Katalysator stehen. Hierdurch soll es zur Vergrößerung des Abstands des Wasserstoff- und Sauerstoffatoms der OH-Gruppe kommen. A. BALANDIN, M. MARUSCHIN und B. IKONNIKOW<sup>1</sup> kommen zur selben Vorstellung über die Ausrichtung der Alkoholmoleküle am Katalysator. Sie glauben in der Tatsache, daß Isopropylalkohol und Cyclohexanol mit derselben Geschwindigkeit dehydriert werden, einen Beweis hierfür gefunden zu haben.

#### IV. Dehydrierung der Alkohole mit Alkalihydroxyden und Alkoholaten.

WÖHLER und LIEBIG<sup>2</sup> berichten in ihrer klassischen Arbeit über das Bittermandelöl: „Bittermandelöl mit festem Kalihydrat (Kaliumhydroxyd), ohne Zutritt der Luft, zusammen erhitzt, bildet benzoensaures Kali, und es entwickelt sich reines Wasserstoffgas.“ CANNIZZARO<sup>3</sup> erkannte später, daß der eigentlichen Dehydrierung eine Disproportionierung des Benzaldehyds vorangeht, so daß der entwickelte Wasserstoff aus Benzylalkohol abgespalten wird. Die Dehydrierung führt offensichtlich nur bis zum Benzaldehyd, so daß bei der eigentlichen Dehydrierungsreaktion kein Verbrauch des Alkalis stattfindet, diese mithin als echte katalytische Reaktion aufzufassen ist. CANNIZZARO stellte weiter fest, daß in einer Nebenreaktion ein Teil des entwickelten Wasserstoffs hydrierend auf den Benzylalkohol wirkt, wobei sich Toluol bildet.

Auf breiterer Basis wurde diese Art der Alkoholdehydrierung von DUMAS und STAS<sup>4</sup> untersucht. Sie verwendeten als Katalysator einen erheblichen Überschuß des festen Gemisches von Kaliumhydroxyd und Calciumoxyd, durch welches sie den betreffenden Alkohol aufsaugen ließen. Dieses Produkt wurde erhitzt. Äthylalkohol gab unter Entwicklung fast reinen Wasserstoffs Kaliumacetat nach der Formel:



In einer Folgereaktion fand teilweise Decarboxylierung der Essigsäure unter Bildung von Methan statt. Methylalkohol gab unter gleichen Bedingungen Ameisensäure. Hier führt die Folgereaktion unter weiterer Entwicklung von Wasserstoff zur Oxalsäure, die nach dem bekannten Reaktionsschema weiter zersetzt werden kann. Beim Amylalkohol ließen sich die Temperaturbedingungen genauer studieren als bei den leichter flüchtigen niedrigen Alkoholen. Wenn man denselben mit der zehnfachen Menge Kali-Kalk erhitzt, so beginnt die Wasserstoffentwicklung schon bei 170°. Erst oberhalb 230° beginnt die Decarboxylierung der gebildeten Valeriansäure einen merklichen Umfang anzunehmen. Diese Art der Überführung von Alkoholen in Säuren verläuft so einheitlich und mit so guter Ausbeute, daß sie mit gutem Erfolg bei der Konstitutionsermittlung der Wachsalkohole herangezogen werden konnte. Erhitzt man Äthylalkohol mit Bariumoxyd, so erhält man an gasförmigen Reaktionsprodukten ein Gemisch von Äthylen, Wasserstoff und eventuell Methan. Es findet also neben der Dehydrierung eine Wasserabspaltung statt, so daß wir hier die Überleitung zu den eigentlichen Oxydkatalysatoren haben.

<sup>1</sup> Chem. Zbl. 1985 II, 1528.

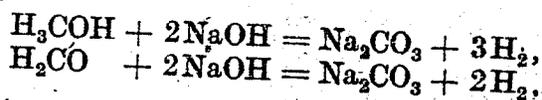
<sup>2</sup> Liebigs Ann. Chem. 8, 253 (1832).

<sup>3</sup> Liebigs Ann. Chem. 90, 252 (1854).

<sup>4</sup> Liebigs Ann. Chem. 35, 129 (1840).

M. GUERBET<sup>1</sup> machte die wertvolle Beobachtung, daß wasserfreies Alkalihydroxyd in Gegenwart von Alkoholen Glas bei 240—250° nur sehr wenig angreift. Es gelang ihm hierdurch, die Versuche von DUMAS und STAS unter wesentlich übersichtlicheren Bedingungen zu wiederholen. Er erhitzte die Alkohole mit einem Äquivalent Kaliumhydroxyd in zugeschmolzenen Röhren auf 240 bis 250°. Die Untersuchung der gasförmigen und festen Reaktionsprodukte ergab, daß bei den niederen Alkoholen neben der Dehydrierung in meßbaren Mengen Wasserabspaltung eintritt, während bei den Alkoholen mit sieben und mehr Kohlenstoffatomen als gasförmiges Reaktionsprodukt reiner Wasserstoff gefunden wurde und die Ausbeute an der entsprechenden Säure nahezu quantitativ war.

In etwas anderer Anordnung wiederholten H. SHIPLEY, FRY und E. SCHULZE<sup>2</sup> diese Versuche. Sie brachten ein geschmolzenes Gemisch äquimolekularer Mengen von Natrium- und Kaliumhydroxyd in eisernen Waschflaschen unter und leiteten Alkoholdämpfe bei etwa 300° ein. Bei diesen Temperaturen konnten die primär gebildeten Carbonsäuren nicht mehr gefaßt werden, sondern wurden durch Folgereaktionen weiter zerlegt. Methanol und Formaldehyd reagierten quantitativ nach den Gleichungen:



Äthylalkohol und Acetaldehyd entsprechend unter Bildung von Natriumcarbonat, Wasserstoff und Methan. Jedoch ist der Wasserstoffgehalt der gasförmigen Reaktionsprodukte hierbei größer, als es der Umsetzungsgleichung entspricht, so daß die Dehydrierung in irgendeinem Stadium der Reaktion auch an der Methylgruppe angreift. Wegen theoretischer Vorstellungen der Autoren über den Reaktionsmechanismus der Dehydrierung mit Alkalihydroxyd muß auf die Originalliteratur verwiesen werden.

Die Frage, ob das Alkalihydroxyd oder Alkoholat, das bis zu einem gewissen Prozentsatz während der Reaktion gebildet wird, der eigentliche Dehydrierungskatalysator ist, ist öfters aufgeworfen worden, ohne daß eine eindeutige Entscheidung hierüber geglückt wäre. Sicher scheint zu sein, daß das Alkoholat nicht als Zwischenprodukt bei der Dehydrierung in Frage kommt, da die thermische Zersetzung der Alkoholate nicht zu einer einheitlichen Dehydrierung führen kann. Dagegen sind die Alkoholate wirksame Dehydrierungskatalysatoren. M. GUERBET<sup>3</sup> fand, daß bei der Umsetzung von siedendem Amylalkohol mit metallischem Natrium auch nach vollständiger Auflösung des Natriums noch Wasserstoff entwickelt wird. Unter denselben Bedingungen tritt bei Äthyl- und Isobutylalkohol keine Wasserstoffentwicklung auf. Sie wird jedoch auch bei diesen Alkoholen sehr erheblich, wenn man im Einschlußrohr auf 210° erhitzt.

G. LOCK<sup>4</sup> hat die Dehydrierung des Benzylalkohols und Benzaldehyds von neuem bearbeitet und seine Untersuchungen auf eine Anzahl anderer aromatischer Alkohole und Aldehyde ausgedehnt. Die Besprechung der interessanten Resultate dieser Arbeiten würde jedoch über den Rahmen dieses Kapitels hinausgehen; es muß daher der Hinweis auf die Originalliteratur genügen.

<sup>1</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 153, 1487 (1911); Bull. Soc. chim. France (4) 11, 164 (1912).

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. 46, 2268 (1924); 48, 958 (1926).

<sup>3</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 128, 511, 1002 (1899).

<sup>4</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2334 (1928); 63, 551 (1930).