

# Anlagerungsreaktionen.

Von

REINHARD SEKA, Graz.

## Inhaltsverzeichnis.

| Allgemeiner Teil.  |  | Seite |
|--|--|-------|
| Einteilung des Stoffes .....   |  | 4     |
| Katalytische Einflüsse auf Anlagerungsreaktionen .....                   |  | 4     |
| Wirkung des Katalysators auf den Reaktionsmechanismus .....              |  | 5     |
| Reaktionsmechanismen der Anlagerungsreaktionen .....                     |  | 6     |
| Lösungsmiteleinflüsse .....  |  | 10    |
| Spezieller Teil.   |  |       |
| A. Anlagerung von Halogenen .....  |  | 11    |
| I. Anlagerung an zweifache Atombindungen .....                           |  | 11    |
| 1. Reaktionen in der flüssigen Phase .....                               |  | 12    |
| a) Olefine und verschiedene ungesättigte aliphatische Verbindungen ..... |  | 12    |
| b) Aromatische Systeme .....   |  | 14    |
| 2. Reaktionen in der Gasphase .....                                      |  | 14    |
| II. Anlagerung an dreifache Atombindungen .....                          |  | 16    |
| 1. Dihalogen-äthylene .....  |  | 16    |
| 2. Tetrahalogen-äthan .....  |  | 17    |
| III. Anlagerung von Halogen an Kohlenoxyd .....                          |  | 18    |
| a) Chlor .....   |  | 18    |
| b) Brom .....  |  | 21    |
| B. Anlagerung von Halogenwasserstoff .....                               |  | 21    |
| I. Anlagerung an zweifache Atombindungen .....                           |  | 21    |
| 1. Äthylen .....   |  | 22    |
| a) Fluorwasserstoff .....  |  | 22    |
| b) Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff .....                               |  | 22    |
| Reaktionen in der flüssigen Phase .....                                  |  | 22    |
| Reaktionen in der Gasphase .....   |  | 23    |
| 2. Propylen und höhere Olefine .....                                     |  | 25    |
| Peroxydeffekt .....  |  | 25    |
| 3. Diene .....   |  | 28    |
| a) Chlorwasserstoff .....  |  | 28    |
| b) Bromwasserstoff .....   |  | 29    |
| 4. Terpene .....   |  | 30    |
| 5. Ungesättigte Säuren .....   |  | 30    |
| 6. Keten .....   |  | 31    |
| II. Anlagerung an dreifache Atombindungen .....                          |  | 31    |
| 1. Acetylen .....  |  | 31    |
| a) Reaktionen in der flüssigen Phase .....                               |  | 32    |
| Vinylhalogenide .....  |  | 32    |
| Dihalogenäthane .....  |  | 32    |
| b) Reaktionen in der Gasphase .....                                      |  | 33    |

|   | Seite |
|---|-------|
| 2. Alkine .....   | 35    |
| 3. Monovinylacetylen und Divinylacetylen .....                            | 35    |
| C. Anlagerung von Wasser .....  | 37    |
| I. Anlagerung an zweifache Atombindungen .....                            | 37    |
| 1. Einfache Olefine .....   | 37    |
| a) Alkoholbildung .....   | 37    |
| Reaktionen in der flüssigen Phase .....                                   | 37    |
| Reaktionen in der Gasphase .....  | 44    |
| b) Ätherbildung .....   | 47    |
| 2. Terpene .....  | 48    |
| 3. $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Aldehyde .....                        | 50    |
| 4. Ungesättigte Säuren .....  | 50    |
| 5. Kohlenoxyd .....   | 51    |
| II. Anlagerung an dreifache Atombindungen .....                           | 54    |
| 1. Anlagerung an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen .....          | 54    |
| a) Acetylen .....   | 54    |
| Reaktionen in der flüssigen Phase .....                                   | 54    |
| Reaktionen in der Gasphase .....  | 58    |
| b) Alkine .....   | 62    |
| c) Tertiäre Acetylenalkohole .....  | 63    |
| d) Acetylen-carbonsäuren .....  | 64    |
| e) Vinylacetylen .....  | 64    |
| f) Diacetylen .....   | 65    |
| 2. Anlagerung an Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindungen .....           | 66    |
| a) Nitrile .....  | 66    |
| b) Cyanamid .....   | 68    |
| c) Dinitrile (Dicyan) .....   | 70    |
| D. Anlagerung von hydroxylgruppentragenden organischen Verbindungen ..... | 71    |
| I. Anlagerung an zweifache Atombindungen .....                            | 71    |
| 1. Alkohole an Olefine .....  | 71    |
| 2. Phenole an Olefine .....   | 73    |
| 3. Alkohole an Terpene .....  | 74    |
| 4. Alkohole und Phenole an Vinyläther bzw. Enoläther .....                | 75    |
| 5. Alkohole und Phenole an Diene .....                                    | 76    |
| 6. Alkohole an Allen .....  | 77    |
| 7. Alkohole an ungesättigte Aldehyde .....                                | 77    |
| 8. Alkohole an ungesättigte Ketone .....                                  | 77    |
| 9. Alkohole an ungesättigte Säuren .....                                  | 78    |
| 10. Alkohole an ungesättigte Nitrile .....                                | 78    |
| 11. Alkohole an ungesättigte Nitroverbindungen .....                      | 78    |
| 12. Alkohole an Kohlenoxyd .....  | 79    |
| 13. Alkohole an Phenylformylacetat .....                                  | 80    |
| 14. Alkohole an Ketene .....  | 80    |
| 15. Alkohole an Isocyanat-ester .....                                     | 81    |
| II. Anlagerung an dreifache Atombindungen .....                           | 82    |
| 1. Acetylen .....   | 82    |
| a) Reaktionen in der flüssigen Phase .....                                | 82    |
| b) Reaktionen in der Gasphase .....                                       | 85    |
| 2. Substituierte Acetylene .....  | 86    |
| 3. Acetylen-carbonsäuren und Derivate .....                               | 88    |
| 4. Diacetylene .....  | 89    |
| 5. Vinylacetylen .....  | 89    |
| 6. Nitrile .....  | 90    |

|   | Seite |
|---|-------|
| E. Anlagerung organischer Säuren .....                          | 91    |
| I. Anlagerung an zweifache Atombindungen .....                  | 91    |
| 1. Olefine .....  | 91    |
| 2. Terpene, hydroaromatische Verbindungen .....                 | 95    |
| 3. Diene .....  | 97    |
| 4. Vinylester .....   | 97    |
| 5. Lactonbildung ungesättigter Säuren .....                     | 97    |
| II. Anlagerung an dreifache Atombindungen .....                 | 99    |
| 1. Acetylen .....   | 99    |
| a) Reaktionen in der flüssigen Phase .....                      | 99    |
| b) Reaktionen in der Gasphase .....                             | 103   |
| 2. Alkine .....   | 103   |
| 3. Vinylacetylen .....  | 104   |
| F. Anlagerung von Schwefel und schwefelhaltigen Verbindungen .. | 105   |
| 1. Anlagerung von Schwefel an ungesättigte Verbindungen .....   | 105   |
| 2. Anlagerung von Schwefelchloriden an Äthylen .....            | 105   |
| 3. Anlagerung von Schwefelwasserstoff .....                     | 105   |
| a) an zweifache Atombindungen .....                             | 105   |
| b) an dreifache Atombindungen .....                             | 108   |
| $\alpha$ ) Acetylen .....                                       | 108   |
| $\beta$ ) Nitrile .....   | 109   |
| $\gamma$ ) Cyanamid .....                                       | 109   |
| 4. Anlagerung von Mercaptanen und anderen Thiokörpern .....     | 109   |
| a) an zweifache Atombindungen .....                             | 109   |
| Ungesättigte Kohlenwasserstoffe .....                           | 109   |
| $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Ketone .....                   | 111   |
| b) an dreifache Atombindungen .....                             | 112   |
| Acetylen .....  | 112   |
| Substituierte Acetylene .....                                   | 112   |
| 5. Anlagerung von Thioglykolsäuren .....                        | 113   |
| 6. Anlagerung von Schwefeldioxyd und Bisulfiten .....           | 113   |
| a) Kohlenwasserstoffe .....                                     | 113   |
| $\alpha$ ) Anlagerung von Schwefeldioxyd .....                  | 113   |
| $\beta$ ) Anlagerung von Bisulfiten .....                       | 114   |
| b) Ungesättigte Ketone und Säuren .....                         | 114   |
| 7. Anlagerung von Sulfinsäuren an Acetylen .....                | 115   |
| 8. Anlagerung von Schwefelsäure an Olefine .....                | 115   |
| G. Anlagerung von Ammoniak und Aminen .....                     | 120   |
| I. Anlagerung an zweifache Atombindungen .....                  | 120   |
| 1. Olefine .....  | 120   |
| 2. Diene .....  | 120   |
| 3. $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Ketone .....                | 120   |
| 4. Ungesättigte Säuren .....                                    | 121   |
| 5. Alkylensulfone, Alkylensulfoxyde .....                       | 122   |
| 6. Isocyan säureester .....                                     | 122   |
| 7. Senföle .....  | 123   |
| II. Anlagerung an dreifache Atombindungen .....                 | 123   |
| 1. Acetylen .....   | 123   |
| 2. Alkine .....   | 126   |
| 3. Acetylenalkohole .....                                       | 126   |
| 4. Nitrile .....  | 127   |
| 5. Cyanamid .....   | 127   |

|   | Seite |
|---|-------|
| H. Anlagerung verschiedener Stoffe .....  | 127   |
| 1. Anlagerung von Alkalimetall .....  | 127.  |
| 2. Anlagerung von Magnesium (katalytische Einflüsse bei der Bildung gemischter Organomagnesiumverbindungen) ..... | 129   |
| 3. Anlagerung von Siliciumtetrachlorid .....  | 137   |
| 4. Anlagerung von Arsenhalogeniden .....  | 137   |
| 5. Katalytische Einflüsse bei der Bildung von Oniumverbindungen ...   | 139   |
| a) Ammoniumsalze .....  | 139   |
| b) Phosphonium-, Arsonium-, Stiboniumsalze .....  | 143   |
| c) Oxoniumsalze .....   | 143   |
| d) Sulfoniumsalze .....   | 144   |
| 6. Katalytische Einflüsse bei der Bildung von Phthalocyaninen .....   | 144   |
| 7. Anlagerung von Quecksilberacetat .....   | 146   |
| Patentverzeichnis .....   | 146   |

## Allgemeiner Teil.

**Einteilung des Stoffes.** Der folgende Beitrag des Handbuches der Katalyse beschreibt im Gebiete der organischen Verbindungen den Einfluß von Katalysatoren auf den Verlauf von Anlagerungsreaktionen an ungesättigte Systeme. Es ist dabei vorgesehen, nur jene Anlagerungsreaktionen zu behandeln, bei denen sich

1. im Anlagerungsprodukt keine neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen bilden und

2. auch nach erfolgter Anlagerung keine weiteren Veränderungen im Molekül, wie Umlagerungen oder Abspaltungen, eintreten.

Als Katalysatoren kommen nur definierte anorganische und organische Stoffe unter Ausschluß der Fermente in Frage.

Jene Anlagerungsreaktionen, bei denen im Verlaufe der Anlagerung sich neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen bilden, sind dem Beitrage von ADICKES und DU MONT über Kondensationsreaktionen vorbehalten. Das Gebiet der katalytischen Hydrierung behandelt MAXTED in einem besonderen Abschnitt; es wird deshalb hier nicht besprochen.

Die Einteilung des Stoffes erfolgt nach den Anlagerungsreaktionen an die verschiedenen ungesättigten Systeme, wobei sowohl die homogene als auch die heterogene Katalyse berücksichtigt werden. In den einzelnen Kapiteln werden zuerst immer die Reaktionen in der flüssigen Phase und dann die Reaktionen in der gasförmigen Phase behandelt. Die Gruppierung der Katalysatoren bei den einzelnen Reaktionen ergibt sich aus der Eigenart der Reaktion und dem Stande der Erforschung der Katalysatorwirkung.

**Katalytische Einflüsse auf Anlagerungsreaktionen.** Die Erforschung der Wirkung der Katalysatoren bei den Anlagerungsreaktionen ist in allen Teilen dieses Gebietes durchaus nicht gleich weit fortgeschritten. In vielen Fällen muß man sich damit begnügen, rein empirisch festzustellen, daß einzelne Reaktionen, die unter normalen Bedingungen ohne wesentlichen Umsatz bleiben, nach dem Zusatz von Katalysatoren beträchtliche Reaktionsumsätze aufweisen. Insbesondere zahlreiche Angaben aus der umfangreichen Patentliteratur können hier nur in allgemeiner Form als Aufzählung der empirischen Befunde der Katalyse und der Katalysatoren wiedergegeben werden. Oft ist es auf Grund der Literatur- oder Patentangaben nicht einmal möglich exakt festzustellen, ob eine Anlagerungsreaktion durch wahre Katalyse oder durch sonstige Einflüsse, wie Stufenreaktionen, Lösungsmiteleinflüsse oder „Hilfsstoffe“, nach R. KUHN<sup>1</sup> so verändert wird, daß jetzt erhöhte Umsätze auftreten.

<sup>1</sup> Chemiker-Ztg. 61, 17 (1937).

**Wirkung des Katalysators auf den Reaktionsmechanismus.** Da die Anlagerungsreaktionen im allgemeinen nicht sehr kompliziert und unübersichtlich sind, kann man grundsätzlich über die Wirkung der Katalysatoren folgendes festhalten:

Der Katalysator ist ein Stoff, der, ohne selbst im Endprodukt zu erscheinen, die Geschwindigkeit ändert, mit der die Reaktion ihrem Gleichgewichte zustrebt. Im Sinne der zuerst von A. MITTASCH<sup>1</sup> in allgemeinste Form gebrachten Zwischenreaktionstheorie der Katalyse schafft der Katalysator durch seine aktive Vermittlung einen neuen Reaktionsweg über Zwischenreaktionen oder Zwischenverbindungen. Dieser neue Reaktionsweg führt zu einem rascheren Gesamtverlauf der Reaktion als die Umsetzung der Moleküle ohne Mitwirkung des Katalysators. Die Anlagerungsreaktion selbst verläuft durch den Eingriff des Katalysators über verschiedene Teilvorgänge; dabei sind sowohl *chemische* als auch *physikalische* Teilvorgänge mit charakteristischen Geschwindigkeiten möglich. Die Aufhellung der Teilvorgänge, die den Gesamtverlauf der katalysierten Reaktion bilden, ist nur dann möglich, wenn der wahre Verlauf der chemischen Reaktionen selbst genau erforscht ist. Die abschließende Aufklärung der Reaktionsmechanismen ist demnach die Grundlage für das Verständnis der Katalyse. Über die Erforschung des wirklichen Verlaufes der chemischen Reaktionen ist hier vor allem festzustellen, daß die meisten chemischen Vorgänge sich nicht nach den Bruttoformeln als *einaktige* Prozesse vollziehen. Die nur die Anfangs- und Endprodukte berücksichtigenden Bruttoformeln sind vielfach das Ergebnis einer Reihe aufeinanderfolgender Teilreaktionen, die über verschiedene, oft nicht isolierbare Zwischenprodukte führen. Da die Zergliederung der Bruttoreaktion in „Urreaktionen nach A. SKRABAL“ zumeist noch nicht erfolgt ist, macht auch die Aufklärung der Katalyse bis in diese letzten Teilvorgänge der Reaktionen Schwierigkeiten. Es ist aber notwendig, die Bruttoreaktion bis in die letzten Elementarprozesse aufzulösen, wenn man die Wirkung des Katalysators bei der Schaffung neuer Elementarakte, die den Anstoß zu neuen Reaktionen geben, erkennen will. Die Erforschung der Wirkung des Katalysators hängt demnach in erster Linie von dem Stande ab, den die Erforschung der Elementarprozesse der chemischen Reaktionen erreicht hat. Da dieses Kapitel in allgemeinsten Form von berufener Seite im Handbuch der Katalyse besprochen wird, braucht hier nicht näher darauf eingegangen zu werden, zumal die entscheidenden Erkenntnisse über diese Vorgänge nicht im Bereiche der Anlagerungsreaktionen gewonnen wurden.

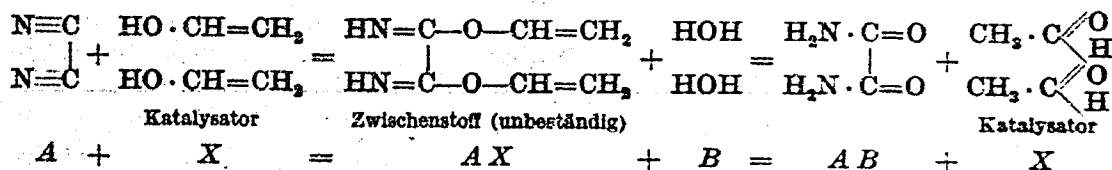
Für die Anlagerungsreaktionen soll hier vielmehr nur gezeigt werden, welche Vorstellungen man über die Teilvorgänge entwickeln kann, die im Gesamtverlauf der Reaktion durch die chemischen und physikalischen Einflüsse auftreten können.

1. Der Katalysator bildet mit einem Reaktionspartner eine *chemische* Verbindung, einen Zwischenstoff, dessen besondere Reaktionsfähigkeit nun den neuen Reaktionsweg eröffnet. Unter dem Einfluß der Molekularkräfte des Katalysators reagiert nun der Zwischenstoff mit dem anzulagernden Molekül. Am Ende der Reaktion wird der Katalysator wieder freigelegt; in der Beschreibung der Bruttoreaktion scheint er demnach gar nicht auf. Für diesen Fall der sogenannten *Hauptvalenzkatalyse* hat bei den Anlagerungsreaktionen W. LANGENBECK<sup>2</sup> besonders eindrucksvolle Beispiele erbracht. Bei der Wasseranlagerung an Dicyan unter Mitwirkung von Acetaldehyd als Katalysator konnte er den

<sup>1</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 23ff. (1926).

<sup>2</sup> Die organischen Katalysatoren, S. 32. Berlin: Springer 1935.

Mechanismus der Katalysatorwirkung eindeutig aufklären. Die Reaktion verläuft dabei über folgende Zwischenstufen: Der Katalysator Acetaldehyd vereinigt sich zuerst in der Enolform als Vinylalkohol mit dem Dicyan zum Oxalimino-divinyläther. Dieser sehr unbeständige Zwischenstoff geht unter Wasser-



aufnahme in das Reaktionsendprodukt, das Oxamid, über. Dabei wird der Katalysator Acetaldehyd wieder in Freiheit gesetzt.

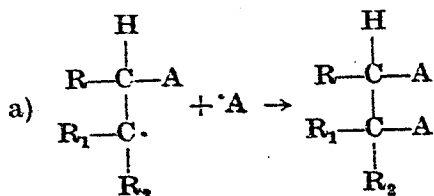
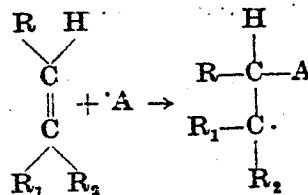
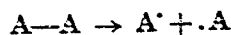
Die Anlagerung von Alkohol an Diphenylketen in Gegenwart von Chinolin als Katalysator (siehe S. 80 ff.) oder die über quecksilberhaltige Zwischenstufen verlaufende Wasseranlagerung an Acetylen in Gegenwart von Säuren und Quecksilberverbindungen (siehe S. 54 ff.) oder die Anlagerung von Wasser, Alkohol oder Fettsäuren an bestimmte Olefine unter dem katalytischen Einfluß starker Säuren (siehe S. 37 ff., 75 ff., 91 ff.) sind weitere Beispiele für Hauptvalenzkatalysen. Die Beständigkeit und Lebensdauer der einzelnen Zwischenstoffe ist bei den Anlagerungsreaktionen sehr verschieden. Die Isolierung und Identifizierung der Zwischenstoffe gelingt wegen der besonderen Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen nur in ganz seltenen Fällen.

2. Der Katalysator kann auch durch *physikalische* Einflüsse auf die Reaktionspartner und damit auch auf den Reaktionsverlauf entscheidend einwirken. Dabei braucht man nicht nur die im Bereiche der heterogenen Katalyse besonders wichtigen Adsorptionserscheinungen in Betracht zu ziehen; sondern die Wirkung des Katalysators kann auch darin bestehen, daß er die Reaktionsfähigkeit des Moleküls z. B. durch Dehnung oder Verzerrung erhöht. Durch spezifisch wirkende Katalysatoren können dabei auswählend nur ganz bestimmte Molekülbereiche deformiert, bzw. bestimmte für die Reaktion wichtige Einzelbindungen aktiviert werden. Da es dabei nicht notwendig ist, das ganze Molekül, sondern nur einzelne für die Reaktion wichtige Teile des Moleküls zu aktivieren, sind durch den Einfluß des Katalysators schon bei geringeren Aktivierungsenergien verschiedene Reaktionen möglich.

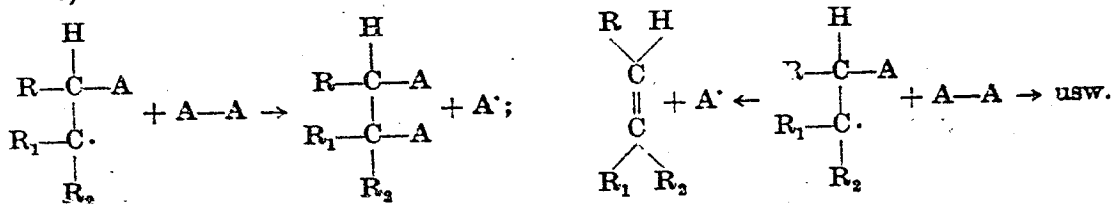
Zu diesen physikalischen Einflüssen der Katalysatoren gehören außer Adsorptionserscheinungen auch Dipolwirkungen, Polarisierungen von Bindungen, mesomere Verschiebungen, Dissoziations- und Ionisationserscheinungen. Hierher gehört auch der Fall, bei dem der Katalysator mit einem Reaktionspartner einen stark ionisierten Komplex bildet, der für die Anlagerung an die ungesättigte Gruppe geeigneter ist, als die nicht mit dem Katalysator in den Komplex eingebauten Moleküle. Schließlich kann der Katalysator besonders befähigt sein, Energie abzuleiten oder Energie auf andere zu aktivierende Moleküle zu übertragen.

**Reaktionsmechanismen der Anlagerungsreaktionen.** Bevor hier nun Beispiele für die physikalischen Einflüsse der Katalysatoren auf das Reaktionsgeschehen erörtert werden können, muß man in Betracht ziehen, daß die Anlagerungsreaktionen nach verschiedenen Reaktionsmechanismen verlaufen können. Die Formulierung der Anlagerungsreaktionen hängt von den Annahmen ab, die über den Zustand des ungesättigten Systems und über den Zustand jenes Moleküls oder Molekülteiles gemacht werden, der angelagert werden soll. Der Eingriff des Katalysators wird je nach dem Reaktionsmechanismus verschieden sein.

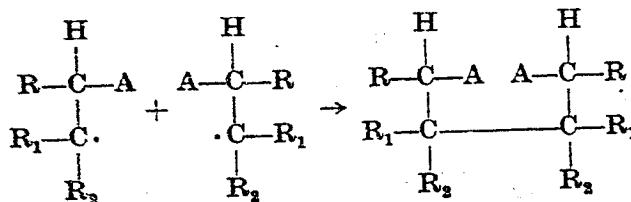
I. Das Molekül, das an die Doppelbindung angelagert werden soll, zerfällt durch entsprechende Einflüsse zuerst in die reaktionsfähigen Atome (Radikale). Das Elektronenpaar, das die Bindung vermittelt, wird dabei in zwei Einzel-



b) Kettenreaktion.



c) Nebenreaktion.



elektronen entkoppelt. Die Anlagerung der Atome an die Doppelbindung führt in der ersten Stufe zu einem Radikal, dessen Auftreten in einzelnen Fällen aus Nebenreaktionen oder Nebenprodukten erwiesen werden konnte (siehe S. 13). Dieses Radikal kann nun in verschiedener Weise weiterreagieren:

- Es kann mit einem zweiten Atom das Endprodukt der Anlagerung bilden.
- Im Wege einer Kettenreaktion kann sich das Radikal mit einem zweiten Molekül des anzulagernden Stoffes so umsetzen, daß einerseits das Anlagerungsprodukt und andererseits ein neues reaktionsfähiges Atom entsteht, das sich im weiteren Verlauf der Reaktionskette mit einem Molekül des ungesättigten Stoffes zum Radikal vereinigt, worauf nun derselbe Zyklus von neuem beginnt.
- In einer Nebenreaktion können sich auch zwei Radikale zu einem größeren dimeren Reaktionsprodukt vereinigen.

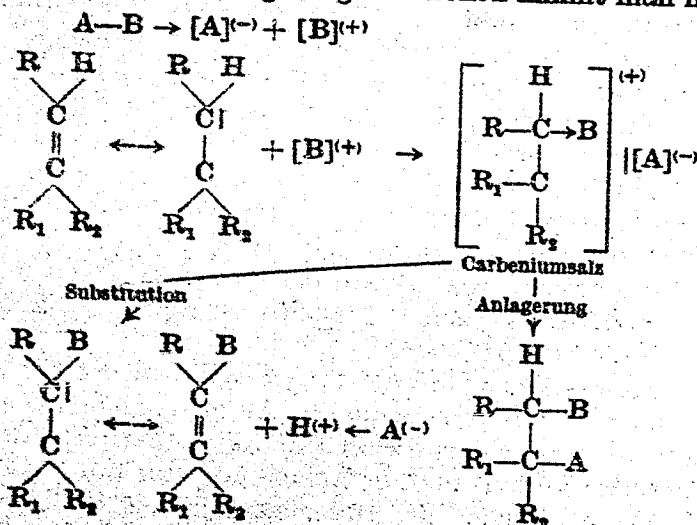
Bei diesem Reaktionsschema sind die Träger der Reaktion die Atome (Radikale) des anzulagernden Stoffes und die aus den Atomen und den Doppelbindungssystemen als Zwischenprodukte auftretenden Radikale. Beispiele für Anlagerungsreaktionen mit *atomarem* Verlauf sind die Anlagerung von katalytisch angeregtem Wasserstoff an Doppelbindungen, die Halogenanlagerung an Doppelbindungen unter Lichteinfluß oder die Anlagerung von Natrium an Doppelbindungssysteme. Weiter muß insbesondere bei Reaktionen, die bei hohen Temperaturen in der Gasphase durchgeführt werden, mit dem Auftreten von Radikalen und Atomen gerechnet werden.

Bei dieser Reaktionsform kann der Katalysator folgende Rolle spielen:

1. Der Katalysator kann die Bildung besonders reaktionsfähiger Atome aus dem Molekül erleichtern. Mit Hilfe des Katalysators kann die in der unkatalysierten Reaktion ungeteilte Aktivierungsenergie in kleinere Beträge unterteilt werden. Die Dissoziationsenergie des Chlors in zwei Chloratome wird dadurch verkleinert, daß durch den Zusatz von Jod mit einer kleineren Aktivierungsenergie Chlor-Jod gebildet wird, das wieder mit einer kleineren Aktivierungsenergie in die Chlor- und Jodatome zerfällt (siehe S. 13).

2. In gewissem Sinne gehören die Kettenreaktionen selbst zu den katalysierten Reaktionen; denn bei ihnen bilden sich die reaktionsbeschleunigenden Stoffe aus den Ausgangsprodukten und verschwinden am Ende der Kette wieder in den Endprodukten der Reaktion. Die Funktion des Katalysators geht bei der Kettenreaktion ständig auf neue Atome oder Radikale über, die sich aus den reagierenden Molekülen bilden. Der Unterschied zwischen den übrigen katalysierten Reaktionen besteht nur darin, daß bei der Kettenreaktion die die Katalysatorfunktion tragenden Zwischenstoffe aus den reagierenden Molekülen selbst gebildet werden, während der Katalysator sonst ein selbständiges, chemisches Individuum ist, das in den Reaktionszyklus eingreift.

II. Das zweite Reaktionsschema deutet den Verlauf der Anlagerungsreaktion als *ionogene* bzw. *kryptoionogene* Reaktion. H. MEERWEIN<sup>1</sup> hat den Ausdruck *kryptoionogene* Reaktion für jene organischen Reaktionen geprägt, die man als Ionenreaktionen auffassen darf, wenn auch die Fähigkeit der Reaktionspartner zur Ionenbildung nicht unmittelbar durch Leitfähigkeitsmessungen nachzuweisen ist. F. ARNDT, B. EISTERT, CH. K. INGOLD und R. ROBINSON haben die Elektronentheorie der Valenz zur Erklärung der Reaktionsfähigkeit organischer Verbindungen in der flüssigen Phase ausgewertet. Der Begriff *Polarität* und der Begriff *Polarisierbarkeit*<sup>2</sup> erlauben die Reaktionsfähigkeit zahlreicher organischer Verbindungen zu erklären. Dabei sieht man die Polarisierbarkeit als ein Vorstadium der Ionisation an, während der Grenzzustand der Polarisierung der einfachen Bindungen die Dissoziation in Ionen wäre. Eine zusammenfassende Darstellung aller dieser Anschauungen hat B. EISTERT<sup>3</sup> in seinem Buche „Tautomerie und Mesomerie“ gegeben. Zur Erklärung der Anlagerungsreaktionen nimmt man nun folgendes an:



<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 897.

<sup>2</sup> Siehe auch z. B. G. WIRRIC; Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 471 (1936); Chem. Zbl. 1936 I, 4132 (über die Polarisierbarkeit der Äthylenbindung).

<sup>3</sup> Tautomerie und Mesomerie, Gleichgewicht und Resonanz. Stuttgart: Ferdinand Enke 1938. — Siehe auch EUGEN MÜLLER: Neuere Anschauungen der organischen Chemie. Berlin: Springer 1940.



Das Molekül, das an die Doppelbindung angelagert werden soll, dissoziiert in Ionen; dabei verbleibt das gemeinsame Elektronenpaar bei der einen Gruppe des sich in Anion und Kation spaltenden Moleküls. Um nun mit den Ionen reagieren zu können, muß die Doppelbindung im Rahmen der mesomeren Grenzzustände in die polare, zwitterionische Form übergehen, in der an einem Kohlenstoffatom der Doppelbindung das einsame Elektronenpaar, am zweiten Kohlenstoffatom die entsprechende Lücke vorliegen. Die Anlagerungsreaktion vollzieht sich nun so, daß das einsame Elektronenpaar der Doppelbindung mit dem Kation des anzulagernden Molekülteiles sich zuerst unter Bildung eines *Carbeniumsalzes* vereinigt. Die in diesem Carbeniumsalz am zweiten Kohlenstoffatom der Doppelbindung vorhandene Valenzlücke (Sextett) strebt nun danach, sich dadurch aufzufüllen, daß das einsame Elektronenpaar des Anions des anzulagernden Molekülteiles in die Lücke eintritt. Dabei bildet sich das normale Anlagerungsprodukt.

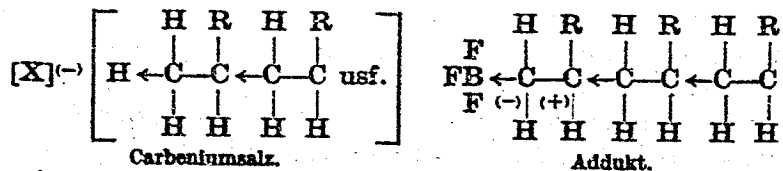
Allerdings kann das Anion auch so mit dem Carbeniumion reagieren, daß diesem Ion ein Proton entzogen und dadurch im Molekül eine Doppelbindung gebildet wird. Als Endprodukt dieses Prozesses entsteht dann kein Additionsprodukt, sondern ein Substitutionsprodukt.

Bei diesem Reaktionsschema müssen demnach wenigstens vorübergehend beide Komponenten, aus denen sich das Anlagerungsprodukt bilden soll, ionoid bzw. kryptoionoid werden: die Doppelbindung durch Polarisierung und das anzulagernde Molekül durch Dissoziation.

Die Katalysatoren können bei diesem Reaktionsschema der Anlagerungsreaktionen verschieden wirken:

1. Der Katalysator kann die Doppelbindung dadurch aktivieren, daß er die Elektronenverteilung umordnet, d. h. daß er die Doppelbindung polarisiert. Dadurch erleichtert er die Ausbildung zwitterionischer Grenzlagen, die eine Voraussetzung für die Reaktion bilden.

Es ist bekannt, daß die Polymerisation von Äthylenen nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Halogenide, wie Borfluorid, Aluminiumchlorid oder Zinntetrachlorid katalysiert werden kann. B. EISTERT<sup>1</sup> erklärt diesen katalytischen Effekt dadurch, daß aus dem Olefin und dem Halogenid Carbeniumsalze bzw. Addukte entstehen, die durch die Polarisierung der Doppelbindung eine Oktettlücke besitzen und nun weitere Äthylenmoleküle polarisieren und einlagern können.



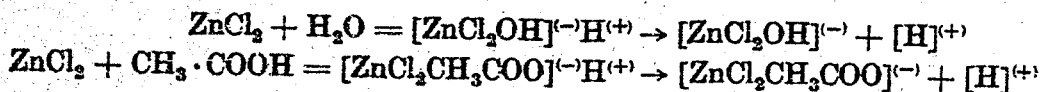
Die polarisierende Wirkung dieser Art von Katalysatoren erklärt EISTERT dadurch, daß sie unausgefüllte Außenelektronenschalen besitzen, in die sie das  $\pi$ -Elektronenpaar des Äthylens einlagern können.

Zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung ist es gar nicht notwendig, daß sich wirklich die Addukte bilden; es genügt oft schon die gegenseitige Polarisierung von ungesättigtem System und Katalysator.

2. Der Katalysator kann auch die Ionisation des anzulagernden Moleküles durch Komplexbildung erleichtern; er kann eine auswählende Aktivierung einer einzelnen Bindung, in diesem Falle der ionisierbaren Bindung herbeiführen. Die

<sup>1</sup> Tautomerie und Mesomerie, S. 107. 1938.

umfassenden Untersuchungen von H. MEERWEIN<sup>1</sup> haben gezeigt, daß die Ionisation von Stoffen, wie Alkohol, Wasser oder Essigsäure, die sonst nicht oder nur schwach ionisiert sind, durch Komplexbildung so stark gesteigert werden kann, daß sie sich an ungesättigte Systeme anlagern können. Die Halogenwasserstoffsäuren zeigen z. B. mit Metallhalogeniden, wie  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ , sehr beträchtliche Aciditätssteigerungen. H. MEERWEIN nennt jene Stoffe, die die Fähigkeit haben, Anionen von nur ganz schwach dissoziierenden Verbindungen zu Komplexen zu binden, in denen das Dissoziationsgleichgewicht zugunsten der Ionenbildung verschoben ist, *Ansolvosäuren*. Beispiele für derartige Komplexe sind: die Hydroxosäure aus Chlorzink und Wasser (siehe S. 39),



die Chlorzinkessigsäure (siehe S. 92, 96) oder das Borfluoriddihydrat (siehe S. 39), das Borfluoriddialkoholat (siehe S. 73) und die Borfluoridessigsäure (siehe S. 93).

Da die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit durch die Ansolvosäuren letzten Endes auf die Bildung dissoziationsfähiger und damit saurer Komplexe zurückzuführen ist, hat man diese Form der Katalyse auch als eine Art Säurekatalyse bezeichnet.

**Lösungsmiteleinflüsse.** Die hier entwickelten theoretischen Vorstellungen über den Verlauf der Anlagerungsreaktionen berücksichtigen noch nicht den rein mechanischen Vorgang der Reaktion. Die Fragen der Einordnung der Elementarprozesse im Sinne der Stoßtheorie der Reaktionen oder die Verteilung der Aktivierungsenergie auf die Teilvorgänge sind nur bei einzelnen katalysierten Anlagerungsreaktionen als teilweise geklärt anzusehen. Im Falle der homogenen Katalyse werden die Prozesse noch durch die *Lösungsmiteleinflüsse*, im Falle der heterogenen Katalyse durch die Erscheinungen der *Adsorption* und *Desorption* an der Oberfläche des Katalysators kompliziert. Die sich an der Oberfläche des Katalysators abspielenden Prozesse werden hier nicht näher besprochen, da sie den Gegenstand besonderer Beiträge des Handbuches bilden. Die Lösungsmiteleinflüsse auf verschiedene katalysierte Reaktionen behandelt R. P. BELL in einem besonderen Beitrage des zweiten Bandes des Handbuches der Katalyse. Bei verschiedenen katalysierten Anlagerungsreaktionen, z. B. bei der Halogenanlagerung (siehe S. 12), bei der Halogenwasserstoffanlagerung (siehe S. 21, 25, 27, 28, 31) u. a., kann man sehr bemerkenswerte Einflüsse des Lösungsmittels auf den Verlauf der Anlagerungsreaktion feststellen. Bekannt ist die MENSCHUTKINSche Reaktion<sup>2</sup>, die in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufende Anlagerung von Jodäthyl an Triäthylamin, die in der letzten Zeit insbesondere von H. G. GRIMM, H. RUF und A. WOLFF<sup>3</sup> sehr eingehend bearbeitet wurde. Die Deutung derartiger Lösungsmiteleinflüsse ist schwierig; sie hängen mit dem Problem der Solvation, dem Problem der Beteiligung der Lösungsmittel an den Reaktionen zusammen. Es könnten hier bis jetzt keine allgemeingültigen Beziehungen zwischen einer Eigenschaft der Lösungsmittel und dem kinetischen Effekt aufgefunden werden. Da demnach Lösungsmittel und Katalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen können, ist es oft sehr schwer, einen scharfen Unterschied zwischen Katalyse und Lösungsmiteleinfluß zu machen. Es kommt vor, daß ein Stoff als Zusatz zu einem indifferenten Lösungsmittel dieselben kinetischen Wirkungen entfaltet, die er auch dann

<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927).

<sup>2</sup> N. MENSCHUTKIN: Z. physik. Chem. 6, 43 (1890).

<sup>3</sup> Z. physik. Chem., Abt. B 18, 301 (1931).

zeigt, wenn er im großen Überschuß der Reaktion als Lösungsmittel zugesetzt wird. Bei vielen Beispielen homogener Katalyse bei Anlagerungsreaktionen in der flüssigen Phase fällt es auch auf, daß man in konzentrierteren Lösungen mit größeren Katalysatormengen und höheren Katalysatorkonzentrationen arbeiten muß. Oft verlaufen die Reaktionen leichter in konzentrierteren, wie in verdünnten Lösungen. Es kommt auch der Fall vor, daß die Reaktionen ohne Lösungsmittel nur mit den Komponenten und dem Katalysator durchgeführt werden, oder daß der Katalysator selbst die Rolle des Lösungsmittels spielt. In diesem ersteren Falle werden auch undissoziierte Säuren und Basenmoleküle als Katalysatoren wirksam sein müssen, da unter diesen Umständen eine Dissoziation oft gar nicht möglich ist (siehe z. B. S. 67).

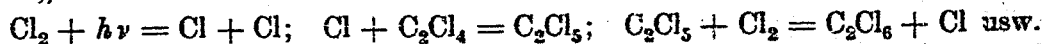
Die Grenzen zwischen reiner Katalysatorwirkung und Lösungsmiteleinflüssen oder anderen Einflüssen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerungsreaktionen sind oft nicht scharf zu erkennen. Deshalb wird im folgenden speziellen Teile eine möglichst umfassende Darstellung der hier in Frage kommenden Reaktionen versucht werden; dabei ist es aber möglich, daß auch Verfahren besprochen werden, bei denen die Natur der Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit noch nicht ganz geklärt sind, deren Zugehörigkeit zu den katalytisch beschleunigten Anlagerungsreaktionen aber zumindestens wahrscheinlich ist.

## Spezieller Teil.

### A. Anlagerung von Halogenen.

#### I. Anlagerung von Halogenen an zweifache Atombindungen.

Die Anlagerung von Halogenen an gut reaktionsfähige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen vollzieht sich im *Lichte* meist sehr rasch. Äthylen lagert Brom fast augenblicklich an und geht bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in Äthylenbromid über. Das Gleichgewicht dieser Anlagerungsreaktion liegt ganz auf der Seite der gesättigten Verbindung. Je nach der Substitution der Doppelbindung können die Anlagerungsgeschwindigkeiten und das Gleichgewicht, bis zu dem sich die Anlagerung entwickeln kann, verschieden sein. Zahlreiche Erfahrungen weisen darauf hin, daß die Halogenaddition durch physikalische und katalytische Einflüsse nachhaltig beeinflußt werden kann. Durch die Wahl entsprechender Reaktionsbedingungen, die das Studium ganz bestimmter Einflüsse auf den Reaktionsverlauf ermöglichen, gelang es auch bei diesen mit großer Geschwindigkeit verlaufenden Reaktionen, sowohl die Wirkung katalytischer Einflüsse zu erkennen, als auch den Reaktionsmechanismus insbesondere für Lichtreaktionen festzustellen. H. J. SCHUMACHER<sup>1</sup> hat den Mechanismus der Photohalogenierung von Doppelbindungen als Kettenreaktion folgenden Schemas mit „atomaren“ Reaktionsverlauf erkannt:



Zuerst werden primär (durch die Lichteinwirkung) Halogenatome gebildet, die mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff unter Bildung von Radikalen reagieren. Diese Radikale reagieren weiter mit Halogenmolekülen; dabei entsteht das gesättigte Halogenanlagerungsprodukt und ein Halogenatom, das die Reaktionskette fortsetzt. Die Kette wird durch Reaktionen beendet, bei denen entweder Halogenatome oder Kohlenstoffradikale verbraucht werden, ohne neue Ketten-träger zu bilden. Bereits geringe Mengen *Sauerstoff* sind in der Lage, die Photo-

<sup>1</sup> Angew. Chem. 49, 613 (1936); Chem. Zbl. 1938 I, 2523; Angew. Chem. 53, 503 (1940).

halogenierung der Doppelbindungen, soweit die Reaktionen unter 180° stattfinden, vollkommen zu unterdrücken. Bei Anwesenheit großer Mengen Sauerstoffs treten sensibilisierte Oxydationsreaktionen auf.

### 1. Reaktionen in der flüssigen Phase.

a) Olefine und verschiedene ungesättigte aliphatische Verbindungen.

Der Verlauf der Halogenanlagerung an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in der flüssigen Phase kann sowohl nach dem atomaren (siehe S. 7) als auch nach dem kryptoionogenen Reaktionsschema (siehe S. 8) erklärt werden<sup>1</sup>. Für die photochemischen Reaktionen hat H. J. SCHUMACHER denselben Kettenmechanismus wie bei den Gasreaktionen (siehe S. 11) erwiesen<sup>2</sup>. Auch hier hemmt Sauerstoff die Anlagerungsreaktion.

Die Feststellung der katalytischen Einflüsse auf die Halogenanlagerungsreaktionen in Lösung unter Lichtabschluß erfordert einwandfreie Versuchsbedingungen. Als Lösungsmittel kommen für derartige Messungen vor allem Stoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. a., die keine Hydroxylgruppen enthalten, in Frage.

W. BOCKEMÜLLER<sup>3</sup> hat nachgewiesen, daß man prinzipiell auch Fluor an Doppelbindungen anlagern kann. Die bei dieser Anlagerung frei werdende Energie (107,2 kcal) übersteigt aber wesentlich die Spaltungsarbeit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (71 kcal). Deshalb ist eine direkte Vereinigung, z. B. zwischen Äthylen und Fluor unmöglich, weil durch die bei der Anlagerung frei werdende Energie die C—C-Bindung des entstehenden Difluoräthans zerrissen würde. Als Wandreaktion oder als Reaktion in flüssiger Phase, also in Lösung, ist es jedoch möglich, Fluor an Doppelbindungen anzulagern, wobei aber auch unter diesen Bedingungen die Anlagerungsreaktionen von Substitutionsreaktionen und Polymerisationsreaktionen begleitet sind. Man hat aber auch versucht, die Verwendung elementaren Fluors bei der Fluoranlagerung an Doppelbindungen zu vermeiden und hat mit „abgeschwächtem Fluor“ gearbeitet; hierzu verwendeten O. DEMBOTH und W. BOCKEMÜLLER<sup>4</sup> Blei(IV)-fluorid und später W. BOCKEMÜLLER Aryljodidfluoride<sup>5</sup>. Dabei zeigte er, daß reine Aryljodidfluoride mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen nicht reagieren, während ihre Additionsprodukte mit HF oder SiF<sub>4</sub> sich leicht mit ungesättigten Verbindungen umsetzen. Zur Fluoranlagerung ist demnach unter diesen Bedingungen der katalytische Einfluß von HF oder SiF<sub>4</sub> notwendig.

Die Anlagerung von Brom an Äthylen im Dunkeln weist nach D. M. WILLIAMS und seinen Mitarbeitern<sup>6</sup> in Tetrachlorkohlenstoff eine Induktionsperiode auf und zeigt die Erscheinungen der Autokatalyse. Die Ursache dieser Erscheinungen liegt in der Bildung von Bromwasserstoff, der ein starker Katalysator für die Anlagerungsreaktion ist. Am Beginn der Reaktion kommt es zuerst zu einer Substitution und damit zur Bildung von Bromwasserstoff. Der Bromwasserstoff katalysiert die Anlagerungsreaktion, die nun schneller verläuft als die Substitutionsreaktion. Dieser katalytische Einfluß der Bromwasserstoffsäure wurde

<sup>1</sup> Siehe E. HÜCKEL: Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, S. 132 bzw. 137, 1933. — Siehe auch Handbuch der Katalyse Bd. 2, S. 147. J. W. BAKER, E. ROZMARIN: Erscheinungen der Säure-Basen-Katalyse.

<sup>2</sup> Lichtreaktionen der Halogene mit organischen Verbindungen der aliphatischen Reihe. Angew. Chem. 49, 616 (1936); Chem. Zbl. 1938 I, 2523.

<sup>3</sup> Liebigs Ann. Chem. 506, 20 (1933); Chem. Zbl. 1933 II, 3111; Angew. Chem. 55, 419 (1946); Chem. Zbl. 1941 I, 2516.

<sup>4</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 516 (1931).

<sup>5</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 522 (1931).

<sup>6</sup> J. chem. Soc. [London] 1932, 2911; Chem. Zbl. 1933 I, 1602.

auch bei anderen Substanzen beobachtet<sup>1</sup> und von verschiedenen Autoren bestätigt<sup>2</sup>.

Denselben Effekt haben auch O. DIMROTH und G. ROOS<sup>3</sup> bei der kinetischen Untersuchung der Reaktion zwischen Stilben und Phenyljodidchlorid festgestellt. Die bei dieser Umsetzung erfolgende Chloranlagerung an Stilben, die zum  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stilbendichlorid führt, wird durch Chlorwasserstoff stark katalysiert.

Außer der Bromwasserstoffsäure katalysieren die Bromanlagerungen nach S. V. ANANTAKRISHNAN und CH. K. INGOLD<sup>4</sup> Bromjod, Antimontribromid und Chinolin; es handelt sich dabei um Stoffe, die befähigt sind, Dihalogenide zu bilden. Diese Befunde bestätigen die seinerzeitigen Angaben von L. BRUNER und J. FISCHLER<sup>5</sup> über die katalytische Beschleunigung der Brom- und Chloranlagerung in Tetrachlorkohlenstoff und Nitrobenzol an Tetrachloräthylen und Zimtsäuremethylester durch Chlorjod und Antimonpentachlorid. Bromwasserstoff und Chlorjod sind nach S. V. ANANTAKRISHNAN und R. VENKATARAMAN wirksame Katalysatoren bei der Anlagerung von Brom an Tiglinsäure und Crotonsäure unter Lichtabschluß. Den bisherigen Erfahrungen widerspricht der Befund dieser Autoren, daß sich bei dieser Anlagerungsreaktion Antimontribromid als negativer Katalysator erwiesen hat. Eine Erklärung dieser Erscheinung wurde in folgender Weise versucht:  $SbBr_3$  ist in der Lage, den katalytisch wirksamen Bromwasserstoff zu  $HSbBr_4$  zu binden und dadurch zu inaktivieren. Dadurch könnte die Induktionsperiode der Reaktion verlängert werden<sup>6</sup>. Außer  $SbCl_3$  und  $SbCl_5$  werden in einem Patent als Katalysatoren für die Chloranlagerung an Tetrachloräthylen noch Jod,  $AlCl_3$  und  $FeCl_3$  genannt<sup>7</sup>.

Sauerstoff hat, wie verschiedene Autoren<sup>8, 9</sup> zeigten, einen hemmenden Einfluß auf die Anlagerungsgeschwindigkeit. Nach D. VERHOOGEN<sup>8</sup> ist die Geschwindigkeit der Bromanlagerung an Dichloräthylen in Tetrachlorkohlenstofflösung in reinem Sauerstoff fünfmal kleiner als in Luft.

Die Erklärung für diese Sauerstoffwirkungen gaben W. BOCKEMÜLLER und L. PFEUFFER<sup>10</sup>. Sie zeigten, daß das bei der Kettenreaktion entstehende Radikal mit dem Sauerstoff zu einem Peroxyd zusammentreten kann.

<sup>1</sup> N. W. HANSON, D. M. WILLIAMS: J. chem. Soc. [London] 1930, 1059; Chem. Zbl. 1930 II, 908 (Bromaddition an ungesättigte Säuren und Ester). — D. M. WILLIAMS, TH. C. JAMES: J. chem. Soc. [London] 1928, 343; Chem. Zbl. 1928 I, 2089 (Brom an ungesättigte Säuren, Cumarin, Maleinsäureanhydrid,  $\alpha$ -Cyanstilben). — Siehe dagegen Y. URUSHIBARA, M. TAKEBAYASHI (Chem. Zbl. 1939 I, 3145), die feststellen, daß der Bromwasserstoff die Bromanlagerung an Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff weder bei Gegenwart noch bei Abwesenheit von Sauerstoff beeinflußt.

<sup>2</sup> S. V. ANANTAKRISHNAN, CH. K. INGOLD: J. chem. Soc. [London] 1935, 984; Chem. Zbl. 1936 I, 4139 (Anlagerungsversuche in Methylenchlorid). — S. V. ANANTAKRISHNAN, R. VENKATARAMAN: J. chem. Soc. [London] 1939, 224; Chem. Zbl. 1939 I, 3525; 1942 I, 859 (Kinetik der Olefin-Bromreaktion [Dunkelreaktion und Temperaturkoeffizient in Essigsäure]). — I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 853 643, Chem. Zbl. 1940 II, 552; Ital. P. 373 113, Chem. Zbl. 1940 II, 1076.

<sup>3</sup> Siehe W. BOCKEMÜLLER: Ber. dtch. chem. Ges. 64, 525 (1931).

<sup>4</sup> J. chem. Soc. [London] 1935, 984; Chem. Zbl. 1936 I, 4139 (Anlagerungsversuche in Methylenchlorid).

<sup>5</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 20, 84 (1914); Chem. Zbl. 1914 I, 1031.

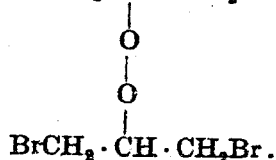
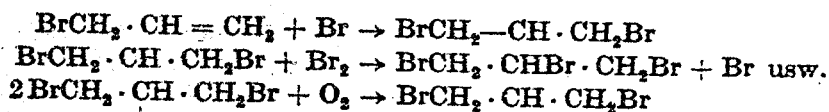
<sup>6</sup> S. V. ANANTAKRISHNAN, R. VENKATARAMAN: J. chem. Soc. [London] 1939, 224; Chem. Zbl. 1939 I, 3525.

<sup>7</sup> A. A. LEVINE, H. A. BOND, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2037 419, Chem. Zbl. 1936 II, 864.

<sup>8</sup> D. VERHOOGEN: Bull. Soc. chim. Belgique 24, 434 (1925); Chem. Zbl. 1926 II, 2408.

<sup>9</sup> Y. URUSHIBARA, M. TAKEBAYASHI: Chem. Zbl. 1936 I, 3902; 1939 I, 3145 (Bromanlagerung an Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff im Dunkeln).

<sup>10</sup> Liebigs Ann. Chem. 537, 178 (1939); Chem. Zbl. 1939 I, 4449.



Es liegt demnach eine mit der Bromierung gekoppelte Sauerstoffaufnahme, also eine halogensensibilisierte Oxydation vor, die primär zum entsprechenden Peroxyd führt.

Da alle Anlagerungsreaktionen von Substitutionsreaktionen begleitet werden, haben T. D. STEWART, K. DOD und G. STENMARK<sup>1</sup> bei der Chloranlagerung an Olefine in Tetrachlorkohlenstofflösung das Verhältnis zwischen Substitution und Addition näher untersucht und dabei folgendes gefunden: Olefinüberschuß verstärkt, Chlorüberschuß verringert die Substitution. Auch in verschiedenen Patenten sind Methoden beschrieben worden, um das Überhandnehmen der Substitution bei den Anlagerungsreaktionen zu verhindern (siehe auch S. 16).

#### b) Aromatische Systeme.

Benzol kann im Sonnenlicht drei Moleküle Chlor oder Brom anlagern und dabei in die isomeren Hexahalogenacyclohexane übergehen. Als Katalysatoren, die die Anlagerung von Halogen im Gegensatz zur Substitution begünstigen, nannte C. WILLGERODT<sup>2</sup> in seiner umfassenden Studie über die Halogenüberträger vor allem Tonerdehydrat, Alaun und Berylliumcarbonat. Nach MATTHEWS<sup>3</sup> gelingt die Halogenaddition im Sonnenlicht auch in Gegenwart verdünnter Lauge (1%) oder verdünnter Sodalösung. Neben der Substitution konnte WILLGERODT auch bei vielen die Substitution beschleunigenden Katalysatoren Halogenanlagerung nachweisen. Beim Überleiten eines Gemisches von trockenem Benzol und trockenem Chlor über einen aus Kupfer durch Chlorbehandlung hergestellten, aus Kupferchloriden bestehenden Katalysator trat nach SHO-E TEI und SH. KOMATSU<sup>4</sup> neben der Substitution auch Anlagerung zu den isomeren Hexachlorcyclohexanen ein. Bei erhöhter Temperatur (150—300°) überwiegt die Anlagerung, wobei in fast 60% Ausbeute die Hexachlorcyclohexane gewonnen wurden.

#### 2. Reaktionen in der Gasphase.

Bei der Halogenanlagerung an einfache ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Gaszustande als Dunkelreaktion, also unter Ausschaltung des so bemerkenswerten Einflusses des Lichtes, hat man folgende katalytische Einflüsse festgestellt: die Chlor- bzw. Bromanlagerung an Äthylen im Dunkeln ist nach T. D. STEWART und Mitarbeitern<sup>5</sup> eine von der Gefäßwand katalysierte Wandreaktion. Die Chloranlagerung verläuft langsamer als die Bromanlagerung.

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 59, 1765 (1937); Chem. Zbl. 1939 I 913.

<sup>2</sup> J. prakt. Chem. (2) 84, 264, 275, 278 (1883).

<sup>3</sup> J. chem. Soc. [London] 59, 166, 170 (1891); 61, 110 (1892), 73, 244 (1898). — Siehe auch T. VAN DER LINDEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 231, 411 (1912). — Siehe auch BEILSTEIN Bd. 5, S. 23, 25; Erg.-Bd. 5, S. 8.

<sup>4</sup> Chem. Zbl. 1928 I, 2370.

<sup>5</sup> T. D. STEWART, K. R. EDLUND: J. Amer. chem. Soc. 45, 1014 (1923); Chem. Zbl. 1923 III, 900. — T. D. STEWART, R. D. FOWLER: J. Amer. chem. Soc. 48, 1187 (1926); Chem. Zbl. 1926 II, 325.

Das nähere Studium des Wandeinflusses durch R. G. W. NORRISH und G. G. JONES<sup>1</sup> ergab folgendes: trockenes Äthylen reagiert mit trockenem Chlor im Dunkeln und in der Kälte nicht. Wenn die Glaswand mit Paraffin überzogen ist, reagiert trockenes Chlor und Brom mit trockenem Äthylen nur sehr schwach unter Ausbildung einer deutlichen Induktionsperiode. Bei einem Überzug der Glaswand mit polaren Substanzen reagieren beide Stoffe sehr gut miteinander. Bei der Anlagerung von Brom an Äthylen ergibt verschiedenes Wandmaterial folgende Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten: Paraffin 0,0030, Cetylalkohol 0,0266, Glas 0,0506, Stearinsäure 0,0864. Die Ausschaltung der polaren Einflüsse der Glaswand durch einen Paraffinüberzug läßt die Reaktionsgeschwindigkeit der Chloranlagerung an Äthylen auf  $\frac{1}{1200}$  sinken. Auch Wasserdampf katalysiert die Anlagerungsreaktion. Er erhöht die Anlagerungsgeschwindigkeit ( $C_2H_4 + Cl_2$ ) an Glasflächen um 30%, hat aber auf die Reaktionen an mit Paraffin überzogenen Glaswänden keinen Einfluß. Denselben Einfluß des Wasserdampfes auf die Anlagerung von Brom an Äthylen stellte auch G. WILLIAMS<sup>2</sup> fest. Er vertrat dabei die Ansicht, daß sich an der Wand ein Bromhydrat bildet, das dann weiter mit dem Äthylen reagiert. Auch das Anlagerungsprodukt selbst, das Äthylenbromid, kann die Anlagerungsgeschwindigkeit erhöhen. Die Bromanlagerung an Vinylbromid ( $CH_2=CHBr$ ) ist nach G. WILLIAMS zwischen 0 und 50° eine von der Wand katalysierte Oberflächenreaktion, die durch Wasserdampf katalytisch beschleunigt werden kann.

Eine eingehende Untersuchung von T. D. STEWART und D. M. SMITH<sup>3</sup> über die Chloranlagerung an Äthylen ergab, daß auch bei Ausschluß aller störenden Stoffe neben der *Addition* stets *Substitution* zu 1,1,2-Trichloräthan eintrat. Durch gleichzeitigen Sauerstoffzusatz kann man die Substitutionsreaktion verlangsamen. Auch die Anlagerung von Jod an Äthylen ist nach R. B. MOONEY und H. G. REID<sup>4</sup> eine Oberflächenreaktion, bei der die Oberflächen der Jodkristalle die absorbierende Schichte bilden. Die Reaktion selbst spielt sich in der am festen Jod absorbierten Äthylenschicht ab. Die Glaswand hat sich hier als katalytisch unwirksam erwiesen. Die Erkenntnis, daß die Halogenanlagerung durch die Gefäßwand oder durch Materialien mit stark entwickelten Oberflächen katalysiert wird, hat zu einer Reihe von Patenten geführt, die Kontakte beschreiben, die die Anlagerung beschleunigen. Nach den Patentangaben haben sich z. B. folgende Kontakte bewährt: Tierkohle (bei 120—125°)<sup>5</sup>, aktive Kohle<sup>6</sup>, entwässerter Bauxit<sup>7</sup>, dann vor allem  $FeCl_3$ ,  $CuCl_2$ , und  $SbCl_5$  (zwischen 30—120°)<sup>8</sup>, poröse Holzkohle, getränkt mit den Halogeniden der Elemente Schwefel, Phosphor, Antimon, Zink, Eisen oder Chrom<sup>9</sup>, dann wasserfreies Calciumchlorid oder Kontakte, die die Halogenide von Ba, Sr, Be, Ni, Fe, Co, Cu, Pb, Mo, Al, Sb ent-

<sup>1</sup> J. chem. Soc. [London] 1926, 55; Chem. Zbl. 1926 I, 2525.— R. G. W. NORRISH: J. chem. Soc. [London] 1923, 3006; Chem. Zbl. 1924 I, 1764.

<sup>2</sup> J. chem. Soc. [London] 1932, 1747, 1758; Chem. Zbl. 1932 II, 2785, 2786; siehe weiter Trans. Faraday Soc. 34, 1144 (1938); Chem. Zbl. 1939 II, 1265.

<sup>3</sup> J. Amer. chem. Soc. 51, 3082 (1929); Chem. Zbl. 1930 I, 358; J. Amer. chem. Soc. 52, 2869 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 1968.

<sup>4</sup> J. chem. Soc. [London] 1931, 2597; Chem. Zbl. 1932 I, 341.

<sup>5</sup> E. ALEKSEJEWSKI: Chem. Zbl. 1925 II, 642.

<sup>6</sup> G. WIETZEL, J. DIERKSEN, B.A.S.F.: DRP. 420500, Chem. Zbl. 1926 I, 2245 (abwechselnde Behandlung aktiver Kohle mit Äthylen und Chlor).

<sup>7</sup> H. FRITZWEILER, B. C. STUER, W. GROB, Rhenania-Kunheim Ver. chem. Fabriken: DRP. 443020, Chem. Zbl. 1927 I, 3119.

<sup>8</sup> O. MATTEB, Th. Goldschmidt AG.: DRP. 298931, Chem. Zbl. 1922 II, 1170 (die Gase müssen trocken und schwefelfrei sein).

<sup>9</sup> A. ENGELHARDT, I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 442342, Chem. Zbl. 1927 I, 2685; F. P. 532735, Chem. Zbl. 1923 II, 476.

halten<sup>1</sup>, weiter Bleischnitzel<sup>2</sup> und auf aktive Kohle oder Bimsstein niedergeschlagene Mischkontakte aus ein oder mehreren Cyankomplexverbindungen in Mischung mit Metallchloriden (z. B.  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ )<sup>3</sup>. Da bei allen Anlagerungsreaktionen neben der Addition auch Substitutionsreaktionen auftreten, versucht man durch die Wahl entsprechender Reaktionsbedingungen die Substitutionsreaktionen zurückzudrängen: entsprechende Kühlung und die Anwendung eines Überschusses des ungesättigten Kohlenwasserstoffes haben sich hier bewährt<sup>4</sup>. Die Anlagerungsreaktion soll durch Zusatz der fertigen Halogenanlagerungsprodukte<sup>5</sup> oder auch eines ähnlichen, aber höher siedenden Dihalogenids beschleunigt werden können<sup>6</sup>. Außerdem wird als Katalysator für die Chloranlagerung an Propylen ein Zusatz von 0,5%  $\text{SO}_2$ , aber auch von Schwefelchloriden und Sulfurylchlorid genannt<sup>7</sup>.

## II. Anlagerung von Halogenen an dreifache Atombindungen.

Die Chloranlagerung an *Acetylen* kann in zwei Stufen erfolgen: aus Acetylen und einem Molekül Chlor bildet sich das Gemisch der stereoisomeren symmetrischen Dichloräthylene, die noch ein weiteres Molekül Chlor unter Bildung des symmetrischen 1,1,2,2-Tetrachloräthans aufnehmen können. Beide Reaktionen kann man durch Katalysatoren beeinflussen: Antimonhalogenide, Eisen und Eisenverbindungen, Schwefelverbindungen, Jod, Chlorjod, aber auch Kupferverbindungen mit großen Oberflächen, und Kontakte, wie Silicagel, aktive Kohle, Holzkohle, sind hier zu nennen. Da es sich bei diesen Halogenanlagerungsprodukten um Stoffe handelt, die technisch in großem Ausmaße hergestellt werden, besteht über die Verfahren eine umfangreiche Patentliteratur.

1. Die Anlagerung eines Moleküls Chlor an Acetylen führt zu einem Gemenge der beiden stereoisomeren symmetrischen Dichloräthylene, von denen die *cis*-Form den höheren Kochpunkt (Kp. 59,8°), die *trans*-Form den niederen (Kp. 48,8°) zeigt. Acetylen und Chlor reagieren in den für diese Anlagerung brauchbaren Mischungen bei etwa 200°, doch treten dabei Nebenreaktionen, wie Kohlenstoffabscheidung, Salzsäurebildung und Polymerisationen auf. Durch die zuerst von *Griesheim-Elektron*<sup>8</sup> eingeführten Kontaktverfahren gelang es, die Vereinigung von Chlor und Acetylen zu symmetrischem Dichloräthylen in kontinuierlichem Verfahren durchzuführen. Fast alle Kontaktverfahren arbeiten mit einem Acetylenüberschuß und erreichen dadurch, daß die Gasgemische selbst beim Erwärmen nicht mehr explodieren und deshalb auch bei höheren Temperaturen am Kontakt reagieren können<sup>9,10</sup>. Die optimale Reaktionstemperatur hängt nach den Angaben der Patente stark von der Natur des angewandten Kon-

<sup>1</sup> J. D. RUIJS, J. W. EDWARDS, Shell Development Co.: Amer. P. 2099231, Chem. Zbl. 1938 I, 3387.

<sup>2</sup> P. ASKENASY, A. HELLER: Amer. P. 1851970, C. 1932 II, 1363.

<sup>3</sup> N. V. de Bataafsche Petroleum Mj.: E. P. 446411, Chem. Zbl. 1936 II, 2611.

<sup>4</sup> A. MAIER: DRP. 529524, Chem. Zbl. 1931 II, 1921. — Union Carbide Comp. New York: DRP. 363269 bzw. Schw. P. 92116, Chem. Zbl. 1923 II, 475.

<sup>5</sup> E. A. DOBOGANIEWSKAJA: Chem. Zbl. 1931 II, 2335.

<sup>6</sup> H. H. DOW, Dow Chemical Co.: Amer. P. 1841279, Chem. Zbl. 1933 II, 3046.

<sup>7</sup> H. F. SAUNDERS, L. T. SUTHERLAND: Amer. P. 1362355, Chem. Zbl. 1921 II, 1060.

<sup>8</sup> Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 254069, Chem. Zbl. 1913 I, 83; DRP. 264006, Chem. Zbl. 1913 II, 1178.

<sup>9</sup> Nach DRP. 264006 darf der Chlorgehalt nicht über 10% Volumprozent liegen.

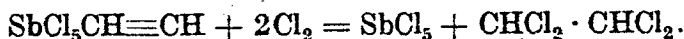
<sup>10</sup> Selbstverständlich kann man das Chlor-Acetylen-Gemisch auch mit inerten Gasen verdünnen.



taktes ab: Kupferkontakte sind bei 240<sup>01</sup>, Koksstücke bei 160<sup>0</sup>—190<sup>02</sup>, Silicagel bei 170<sup>03</sup>, Holzkohle bei 160—180<sup>04</sup>, Eisenkontakte bei 140—150<sup>2</sup> und hochaktive Kohle<sup>4</sup> zwischen 40—50<sup>0</sup> wirksam. Die Kontakte können auch den Reaktionsverlauf der Anlagerung in dem Sinne beeinflussen, daß eine von den beiden möglichen isomeren Formen der symm. Dichloräthylene vorherrscht. An Silicagelkontakt gewinnt man etwa zwei Drittel des Dichloräthylens in der tiefersiedenden Form, am Kupferkontakt und mit hochaktiver Kohle wird fast ausschließlich die tiefersiedende Form, also das symm. trans-Dichloräthylen gewonnen. Selbstverständlich bildet sich bei diesen Anlagerungsreaktionen außer verschiedenen Nebenprodukten auch Tetrachloräthan.

2. Die Anlagerung von zwei Molekülen Chlor an Acetylen führt zum Tetrachloräthan. Sie vollzieht sich unter besonderen Bedingungen (reinste Reagenzien, Luftfreiheit der Gase, eventuell Bestrahlung) in normaler Weise. In den meisten Fällen explodieren aber Chlor-Acetylen-Gemische unter Abscheidung von Ruß, Chlorwasserstoff und Hexachloräthanbildung, was hauptsächlich auf die Verunreinigung des Acetylens, aber auch auf andere, noch nicht vollkommen erfaßte Ursachen zurückzuführen ist. Diese Eigenschaft der Chlor-Acetylen-Gemische legt es nahe, durch Katalysatoren die Vereinigung von Chlor und Acetylen gefahrlos zu gestalten, wobei man sowohl in Lösung, als auch in der Gasphase am Kontakt arbeiten kann. In Lösung haben sich vor allem Antimonchloride, aber auch Eisenchloride, Schwefelchloride, Selenchloride<sup>5</sup> als Katalysatoren bewährt.

Der Mechanismus der Wirkung der Antimonchloride ist etwa folgender: wie schon M. BERTHELOT und E. JUNGFLIECH festgestellt haben<sup>6</sup>, nimmt Antimonpentachlorid Acetylen auf, wobei Doppelverbindungen, wie  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH} \equiv \text{CH}$  oder  $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{CH} \equiv \text{CH}$  entstehen. Überschüssiges Chlor verwandelt die Doppelverbindungen in Tetrachloräthan unter gleichzeitiger Rückbildung von  $\text{SbCl}_5$ .



Mit geringen Antimonpentachloridmengen kann man große Chlor- und Acetylenmengen umsetzen, wenn man durch entsprechende Apparaturen dafür sorgt<sup>7</sup>, daß Chlor und Acetylen nicht beim Einleiten, sondern erst in der Reaktionslösung aufeinandertreffen. Man kann auch in den Katalysator oder in das den Katalysator enthaltende Lösungsmittel (z. B. Tetrachloräthan) abwechselnd Chlor und Acetylen einleiten. H. K. TOMPKINS z. B.<sup>8</sup> leitet Acetylen in ein erhitztes Gemisch von  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{SbCl}_3$ . Die sich bildende Doppelverbindung setzt sich mit überschüssigem  $\text{SbCl}_5$  zu Tetrachloräthan um, das abdestilliert wird. Das bei dieser Umsetzung sich bildende  $\text{SbCl}_3$  wird durch Einleiten von Chlor wieder regeneriert.  $\text{SbCl}_3$  drückt den Chlorgehalt des partiell dissoziierten  $\text{SbCl}_5$  herab und soll dadurch in der Lage sein, die beim Einleiten von Acetylen in  $\text{SbCl}_5$  häufig auftretenden Explosionen zu verhindern. Weitere Beispiele für die

<sup>1</sup> Consortium für elektrochemische Industrie: E. P. 366348, F. P. 714995, Chem. Zbl. 1932 I, 3345.

<sup>2</sup> Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 264006, Chem. Zbl. 1913 II, 1179.

<sup>3</sup> Comp. de Produits Chimiques et Elektrometallurgiques: F. P. 744359, Chem. Zbl. 1933 II, 935.

<sup>4</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 553149, Chem. Zbl. 1932 II, 3303; F. P. 674254, Chem. Zbl. 1930 I, 3829; E. P. 310964, Chem. Zbl. 1930 II, 2957 (1—2 mm Korngröße der aktiven Kohle).

<sup>5</sup> J. A. NIEUWLAND: Ind. Engng. Chem. 27, 851 (1935).  
<sup>6</sup> Liebigs Ann. Chem. Suppl. 7, 252 (1870). — Siehe dagegen auch A. SSABANEJEV: Ebenda 216, 242, 262 (1883).

<sup>7</sup> Consortium f. elektrochem. Industrie: DRP. 154657, Chem. Zbl. 1904 II, 1177. — P. ASKENASY, M. MUGDAN: Amer. P. 804516.

<sup>8</sup> Chem. Zbl. 1908 I, 1504, DRP. 196324.

Chloranlagerung in Lösung beschreiben Verfahren, bei denen entweder Eisenverbindungen<sup>1</sup> (FeCl<sub>2</sub> in Tetrachloräthan) oder Eisenverbindungen und Schwefelverbindungen (Schwefelchlorür)<sup>2</sup> als Katalysatoren wirken. Im letzteren Fall bilden sich in der Kälte Tetrachloräthan, in der Wärme Hexachloräthan.

Auch die direkte Vereinigung von Chlor und Acetylen in der Gasphase an festen Kontakten bei 180° nicht überschreitenden Temperaturen hat man in verschiedenen Patenten beschrieben. Zur Vermeidung von Explosionen mischt Griesheim-Elektron<sup>3</sup> den Kontakt mit „festen Verdünnungsmitteln“, das sind kleinstückige Materialien<sup>4</sup>, die nur geringe Zwischenräume bilden, und läßt die Gase durch diese Materialien noch unvermischt zum Kontaktraum strömen. Als Katalysatoren dienen hier Eisen, Antimon bzw. Antimonpentachlorid, aber auch Eisenoxyde<sup>5</sup> bzw. Mineralien, die Eisenoxyde enthalten<sup>6</sup>. An diesen Kontakten soll die Halogenanlagerung quantitativ und ohne Kohlenabscheidung möglich sein. Wegen des guten Wärmeleitungsvermögens wurden auch kleinstückige Eisenlegierungen, an deren Oberfläche Eisenchlorid erzeugt wird, als Katalysatoren vorgeschlagen<sup>7</sup>. Die Brauchbarkeit der Eisenkatalysatoren ist von verschiedenen Autoren bestätigt worden<sup>8</sup>.

### III. Anlagerung von Halogen an Kohlenoxyd.

#### a) Chlor. $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ .

Die Anlagerung von Chlor an Kohlenoxyd unter Bildung von Phosgen ist eine exotherme Reaktion<sup>9</sup>: sie tritt jedoch unter Ausschluß thermischer, photochemischer und katalytischer Einflüsse in der Kälte nur in sehr geringem Umfange ein<sup>10</sup>. Die durch thermische Einflüsse erreichbaren Gleichgewichte dieser Anlagerungsreaktion, die die Grundlage aller weiteren Überlegungen über den Verlauf katalytischer Einflüsse auf die Reaktion bilden, hat M. BODENSTEIN mit G. DUNANT<sup>11</sup> bzw. mit H. PLAUT<sup>12</sup> eingehend beschrieben.

Die Beschleunigung dieser Anlagerungsreaktion durch photochemische Einflüsse gehört nicht in den Rahmen dieses Beitrages; trotzdem soll darauf hingewiesen

<sup>1</sup> E. HÖFER, M. MUGDAN: Amer. P. 985 528 (1910). — G. ORNSTEIN: DRP. 241 559, Chem. Zbl. 1912 I, 174 (Acetylen wird in mit Chlor gesättigtes, den Katalysator enthaltendes Tetrachloräthan eingeleitet).

<sup>2</sup> Salzbergwerk Neustadt: DRP. 174 068 (1904), Chem. Zbl. 1906 II, 1297.

<sup>3</sup> Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 204 883 (1906), Chem. Zbl. 1909 I, 325.

<sup>4</sup> Zum Beispiel Sand, Schlacken, Kieselgur, poröse Massen aus Ton.

<sup>5</sup> Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 372 193, Chem. Zbl. 1923 II, 1088.

<sup>6</sup> Zum Beispiel gekörnte Kieselabbrände, eisenhaltiger Ton oder Bauxit.

<sup>7</sup> R. S. HILPERT: DRP. 368 892, Chem. Zbl. 1923 II, 907 (z. B. Gußeisen, Ferromangan, Ferrochrom).

<sup>8</sup> S. J. MIŁOSŁAWSKI, I. J. POSTOWSKI: Chem. Zbl. 1931 I, 1164. — M. J. KRAFT, B. A. ALEXEJEW: Ebenda 1931 II, 2385 (Sb- und Fe-Kontakte). — O. KLEIN, Ruhrchemie AG.: DRP. 613 607, Chem. Zbl. 1935 II, 1256 (Fe-Verbindungen auf Silicagel zur Verarbeitung von wasserstoffreichen und acetylenarmen Gasen). — In diesem Zusammenhange wird auf die Anlagerung von Jod an Phenylpropionsäure bzw. Stearolsäure in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Eisenpulver als Katalysator verwiesen. C. LIEBERMANN, H. SACHSE: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 2588, 4112 (1891).

<sup>9</sup> Die Wärmetönung beträgt nach M. BODENSTEIN und G. DUNANT [Z. physik. Chem. 61, 437 (1908); Chem. Zbl. 1908 I, 1246] 28 700 cal, nach THOMSEN 26 100 cal, nach BERTHELOT 18 800 cal.

<sup>10</sup> M. V. RECKLINGHAUSEN: Z. physik. Chem. 14, 492 (1894). — M. WILDERMANN: Ebenda 42, 292 (1903); Chem. Zbl. 1903 I, 272; Z. physik. Chem. 41, 87 (1902); Proc. Roy. Soc. [London] 70, 66 (1902); Chem. Zbl. 1902 II, 181.

<sup>11</sup> M. BODENSTEIN, G. DUNANT: Z. physik. Chem. 61, 437 (1908); Chem. Zbl. 1908 I, 1246.

<sup>12</sup> M. BODENSTEIN, H. PLAUT: Z. physik. Chem. 110, 399 (1924); Chem. Zbl. 1924 II, 1306.

werden, daß diese photochemische Reaktion eine überaus vielseitige Bearbeitung gefunden hat. Insbesondere die Arbeiten von M. BODENSTEIN und seiner Schule, vor allem aber auch die umfassenden Untersuchungen von H. J. SCHUMACHER und seiner Mitarbeiter müssen hier besonders hervorgehoben werden, weil sie einerseits Grundsätzliches über den Verlauf der Gasreaktionen<sup>1</sup> gebracht haben und weil sie andererseits auch ein überaus klares Bild von den Einflüssen bieten, die Fremdstoffe auf den Reaktionsmechanismus der Kettenreaktionen ausüben können<sup>2</sup>.

Die Anlagerung von Chlor an Kohlenoxyd kann man durch Katalysatoren außerordentlich beschleunigen; für die technische Synthese des Phosgens hat sich die Temperatur von 120° als am günstigsten erwiesen. Die Temperatur von 150° soll bei dieser Umsetzung nicht überschritten werden, da sonst an einzelnen Stellen wieder Dissoziation des gebildeten Phosgens eintritt. Es ist deshalb bei der technischen Synthese des Phosgens dafür zu sorgen, daß man durch Kühlung die bei der Anlagerung frei werdende Reaktionswärme abführt und die Temperaturen des Katalysatorraumes im günstigsten Bereiche erhält.

Bei der Anlagerung von Chlor an Kohlenoxyd spielen *kohlenstoffhaltige aktive Stoffe* als Katalysatoren die Hauptrolle<sup>3</sup>. Der Grad der Aktivität der Kohlen hängt ab: 1. von der Natur des Ausgangsmaterials, 2. von dem angewandten Aktivierungsverfahren, 3. vom Zusatz aktivierender Stoffe und 4. von der Art der Öfen, die zur Herstellung der aktiven Kohlen verwendet werden<sup>4</sup>. Die

<sup>1</sup> Siehe S. 11, 12.

<sup>2</sup> M. BODENSTEIN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 41, 585 (1922); Chem. Zbl. 1923 I, 297. — Mechanismus photochemischer Reaktionen. Z. physik. Chem. 120, 129 (1926); Chem. Zbl. 1926 II, 340. — M. BODENSTEIN, H. BÜTEFISCH, KAHLE, SÜSSENGUTH, E. HEISENBERG, P. HARTECK: Z. physik. Chem. 130, 422 (1927); Chem. Zbl. 1928 I, 1620. — H. J. SCHUMACHER: Z. physik. Chem. 129, 241 (1927); Chem. Zbl. 1928 I, 2. — M. BODENSTEIN, TADASHI ONODA: Z. physik. Chem. 131, 153 (1928); Chem. Zbl. 1928 I, 1503. — M. BODENSTEIN, S. LENHER, C. WAGNER: Z. physik. Chem., Abt. B 3, 459 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 699. — G. SCHULTZE; Z. physik. Chem. Abt. B 5 368; Chem. Zbl. 1929 II 3215. — H. J. SCHUMACHER: J. Amer. chem. Soc. 52 3132 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 2480. — H. J. SCHUMACHER, G. STIEGER: Z. physik. Chem., Abt. B 13, 157 (1931); Chem. Zbl. 1931 II, 2284. — M. BODENSTEIN, W. BRENSCHEDE, H. J. SCHUMACHER: Z. physik. Chem., Abt. B 28, 81 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 484. — W. FRANKE, H. J. SCHUMACHER: Z. physik. Chem., Abt. B 34, 181 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 1123. — M. BODENSTEIN, W. BRENSCHEDE, H. J. SCHUMACHER: Z. physik. Chem., Abt. B 35, 382; Chem. Zbl. 1937 II, 4. — W. FRANKE, H. J. SCHUMACHER: Z. physik. Chem., Abt. B 40, 115 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 1360. — M. BODENSTEIN, W. BRENSCHEDE, H. J. SCHUMACHER: Z. physik. Chem., Abt. B 40, 121 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 1360. — W. BRENSCHEDE: Z. physik. Chem., Abt. B 41, 237, 254 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 2127. — Siehe weiter z. B. G. B. KISTIAKOWSKY: Z. angew. Chem. 44, 602 (1931); Chem. Zbl. 1931 II, 1828, sowie F. WEIGERT: Ann. Physik (4) 24, 55 (1907); Chem. Zbl. 1907 II, 1737. — D. BERTHELOT, H. GAUDECHON: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 156, 1243 (1913); Chem. Zbl. 1913 II, 17. — D. L. CHAPMAN, F. H. GEE: J. chem. Soc. [London] 99, 1726 (1911); Chem. Zbl. 1911 II, 1914. — J. CATHALA: Bull. Soc. chim. France (4) 33, 576 (1923); Chem. Zbl. 1923 III, 548; J. Chim. physique 24, 663 (1927); Chem. Zbl. 1928 I, 1751. — J. A. CHRISTIANSEN: Z. physik. Chem. 103, 99 (1923); Chem. Zbl. 1923 III, 878, 879. — H. TRAMM: Z. physik. Chem. 105, 356 (1923); Chem. Zbl. 1923 III, 1131. — S. LENHER, G. K. ROLLEFSON: J. Amer. chem. Soc. 52, 500 (1930); Chem. Zbl. 1930 I, 3406. — G. K. ROLLEFSON, H. EYRING: J. Amer. chem. Soc. 54, 170 (1932); Chem. Zbl. 1932 I, 1339. — G. K. ROLLEFSON: J. Amer. chem. Soc. 56, 579 (1934); Chem. Zbl. 1934 I, 3315; Z. physik. Chem., Abt. B 37, 472 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 2523. — H. N. ALYEA, S. C. LIND: J. Amer. chem. Soc. 52, 1853 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 1500.

<sup>3</sup> Nähere Details über die technische Phosgensynthese, insbesondere im Hinblick auf die unterschiedliche Bauart der Reaktionskammern bei Benutzung von reinem oder verdünntem Kohlenoxyd (Generatorgas) siehe den Artikel von G. COHN in ULLMANN'S ENZYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE Bd. 3, S. 353, oder M. SAETORI: Chemie des Gaskampfstoffes, S. 46. 1938.

<sup>4</sup> M. L. JACQUE: Chim. et Ind. 22, 19 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 1840; Chim. et Ind. 19, 24 (1927); Chem. Zbl. 1928 I, 1708.

Wirkung des Katalysators führt N. C. JONES auf die Aktivierung des Chlors durch die Kohle zurück<sup>1</sup>. Die Verwendung der Tierkohle als Katalysator geht auf E. PATERNO<sup>2</sup> zurück. Die Aktivität der Tierkohle kann nach D. HELBIG<sup>3</sup> dadurch erhöht werden, daß man sie mit Rinderblut als Bindemittel mischt, trocknet und bis zur Zersetzung des Bindemittels erhitzt. Eine andere Form der Aktivierung kann man durch Erhitzen der frisch dargestellten Tierkohle auf Rotglut im trockenen Chlorstrom erzielen<sup>4</sup>. Neben der Tierkohle sind auch Pflanzenkehlen, wie Birkenholz-, Lindenholz-, Kokosnußkohle, als brauchbare Katalysatoren genannt worden. Auch Gasmaskenkohle, die im trockenen Chlorstrom auf Rotglut erhitzt wurde, hat sich als Katalysator bewährt<sup>5</sup>. Nach den Angaben der *Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)*<sup>6</sup> wirkt bei dieser Reaktion aktive Kohle besser als poröse Kohle, wobei man mit geringeren Mengen des Katalysators schnelleren Umsatz erzielen kann. Die Aktivierung der Kohlen kann durch Wasserdampf<sup>7</sup>, durch Alkalicarbonat<sup>8</sup>, durch Chlorzink<sup>8</sup>, durch Metalle oder Metalloxyde<sup>9</sup> erfolgen.

In die gleiche Gruppe von Katalysatoren gehören auch jene Kohlen, die aus den alkalilöslichen Bestandteilen des Holzes, z. B. den Eindampfrückständen der Schwarzlaugen, durch Erhitzen auf 200—500° hergestellt und nach dem Auswaschen der Alkaliverbindungen als Katalysatoren verwendet werden können<sup>10</sup>.

Als weitere großoberflächige Katalysatoren für die Anlagerung von Chlor an Kohlenoxyd hat man natürliche hydratwasserhaltige Metalloxyde, z. B. Bauxit genannt, die durch Erhitzen bis zur dunklen Rotglut unter vermindertem Drucke von ihrem Hydratwasser befreit wurden<sup>11</sup>.

Die Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd kann auch an Platinschwamm<sup>12</sup> bzw. auch unter Vermittlung von Aluminiumchlorid z. B. beim Durchleiten

<sup>1</sup> J. physic. Chem. 33, 1415 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 2972.

<sup>2</sup> J. 1878, 229; Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1838 (1878). — Die Darstellung der Tierkohle erfolgt aus frischen Knochen; die Tierkohle wird zuerst mit heißer Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und schließlich getrocknet.

<sup>3</sup> F. P. 532099, Chem. Zbl. 1922 II, 1027.

<sup>4</sup> R. H. ATKINSON, CH. TH. HEYCOCK, W. J. POPE: J. chem. Soc. [London] 117, 1410 (1920); Chem. Zbl. 1921 I, 490.

<sup>5</sup> 10 g dieser Kohle katalysierten die Bildung von 20 kg Phosgen, wobei noch kein Nachlassen der Wirkung beobachtet wurde.

<sup>6</sup> Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): DRP. 369369, Chem. Zbl. 1923 II, 909. — Die Aktivierung erfolgt dadurch, daß man Kohle oder verkohlbare Stoffe mit Alkalicarbonat (Fottasche) tränkt, glüht und von den Tränkstoffen befreit. — Siehe auch DRP. 364519, Chem. Zbl. 1923 II, 175.

<sup>7</sup> Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): DRP. 366713, Chem. Zbl. 1923 II, 515.

<sup>8</sup> Öst. Verein f. chem. u. metallurgische Produktion: DRP. 290656, Chem. Zbl. 1916 I, 594. — Carboraffin ist eine aktive Kohle, die durch Verkohlung von Nadelholz in Gegenwart von Chlorzink hergestellt wird. — Siehe auch J. F. NORRIS: J. Ind. Engng. Chem. 11, 817 (1919); Chem. Zbl. 1920 II, 691.

<sup>9</sup> R. E. WILSON, J. C. WHEZZEL: Amer. P. 1519470, Chem. Zbl. 1925 I, 1780. — Dabei tränkt man die Kohlen mit Metallsalzlösungen, behandelt sie hierauf mit Alkalien, kohlensaurigen Salzen, Zink- oder Eisenfeilspänen oder organischen Reduktionsmitteln, wie Zucker oder Formaldehyd, wäscht die überschüssigen Reagenzien aus und trocknet.

<sup>10</sup> CH. B. JACOBS, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1623598, Chem. Zbl. 1927 II, 195.

<sup>11</sup> H. FRITZWEILER, B. C. STUER, W. GROB, Rhenania-Kunheim, Verein Chem. Fabriken AG.: DRP. 443020, Chem. Zbl. 1927 I, 3119.

<sup>12</sup> M. P. SCHRÖTZENBERGER: Liebigs Ann. Chem. Suppl. 8, 242 (1872). — Siehe auch W. MANCHOT, G. LEHMANN: Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 1222 (1930); Chem. Zbl. 1930 I, 3657.

eines Gasgemisches durch eine gesättigte Lösung von Aluminiumchlorid in Chloroform erfolgen<sup>1</sup>.

### b) Brom.

Die Kinetik der Anlagerung von Brom an Kohlenoxyd, sowie die photochemischen Einflüsse auf diese Reaktion haben H. J. SCHUMACHER und seine Mitarbeiter geklärt<sup>2</sup>. A. v. BARTAL hat darauf hingewiesen, daß aus Brom und Kohlenoxyd in Gegenwart von Aluminiumbromid geringe Mengen an Kohlenoxydbromid entstehen können<sup>3</sup>.

## B. Anlagerung von Halogenwasserstoff.

### I. Anlagerung von Halogenwasserstoff an zweifache Atombindungen.

Die Fähigkeit der einzelnen Halogenwasserstoffsäuren, sich an ungesättigte Systeme anzulagern, weist in verschiedener Richtung Unterschiede auf:

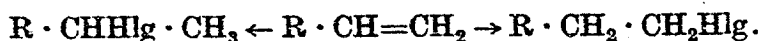
1. Vom Jodwasserstoff zum Chlorwasserstoff nimmt die Anlagerungsfähigkeit ab.

2. Lösungsmittel können die Anlagerungsfähigkeit der Halogenwasserstoffsäuren stark beeinflussen (siehe S. 27, 28, 30, 31)<sup>4, 6</sup>.

3. Die Anlagerung an die einfachsten Olefine (z. B. an das Äthylen) vollzieht sich schwerer als die Anlagerung an höhere Glieder der Olefinreihe.

4. Die Substitution an der Doppelbindung beeinflusst die Anlagerungsfähigkeit. Verbindungen mit asymmetrisch dialkylierten oder trialkylierten Doppelbindungen  $\left(\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}_1 \end{matrix} \text{ und } \text{R}_3 \cdot \text{CH} = \text{C} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}\right)$  addieren relativ leicht Halogenwasserstoff. Doppelbindungen, die hingegen nur eine Alkylgruppe tragen ( $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{R}$ ), addieren Halogenwasserstoff erst bei höheren Temperaturen oder unter dem Einfluß von Katalysatoren<sup>5</sup>.

5. Bei allen Olefinen vom Propylen aufwärts kann die Halogenwasserstoffanlagerung grundsätzlich in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen.



Halogenwasserstoff lagert sich meist so an, daß der Halogenrest mit dem wasserstoffärmsten Kohlenstoffatom reagiert. Durch Lösungsmittel<sup>6</sup> kann man aber die Richtung der Anlagerungsreaktion so beeinflussen, daß z. B. aus Isopropyläthylen und Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung sich 40—50% anormales Anlagerungsprodukt bildet, während ohne Zusatz des Lösungsmittels nur das

<sup>1</sup> W. A. PLOTNIKOW, SALATKO PETRISCHTSCHJE: Chem. Zbl. 1923 I, 1490. — Siehe auch ebenda 1918 II, 2094 bzw. A. v. BARTAL: Ebenda 1907 II, 1237, 2039. — E. BAUD: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 140, 1688 (1905); Chem. Zbl. 1905 II, 386.

<sup>2</sup> S. LENNER, H. J. SCHUMACHER: Z. physik. Chem. 135, 85 (1927); Chem. Zbl. 1928 II, 1966. — H. J. SCHUMACHER, S. LENNER: Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1671 (1928); Chem. Zbl. 1928 II, 2551. — H. J. SCHUMACHER, P. BERGMANN: Z. physik. Chem., Abt. B 13, 269 (1931); Chem. Zbl. 1931 II, 1828.

<sup>3</sup> A. v. BARTAL: Liebigs Ann. Chem. 345, 345 (1906); Chem. Zbl. 1906 I, 1780.

<sup>4</sup> VL. N. IPATIEW, H. PINES, R. C. WACKHER: J. Amer. chem. Soc. 56, 2398 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 1209.

<sup>5</sup> Beispiele für dieses durch die Konstitution differenzierte Anlagerungsvermögen der Olefine siehe J. J. LEENDERTSE, A. J. TULLENERS, H. J. WATERMAN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas (4) 52, 515 (1933); Chem. Zbl. 1933 II, 3557.

<sup>6</sup> Norm. Addition: A. MICHAEL: J. prakt. Chem., N. F. 60, 445 (1899); Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 2140 (1909). — Addition in Eisessig: V. IPATIEW, OGONOWSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1988 (1903). — W. IPATIEW, V. DECHANOW: Chem. Zbl. 1904 II, 691.

normale Anlagerungsprodukt entsteht. Auch die Temperatur<sup>1</sup> kann die Anlagerungsrichtung beeinflussen. An endständigen ungesättigten Gruppen kann man durch Katalysatoren (Peroxydeffekt) die Anlagerung von Bromwasserstoff auch so führen, daß der Bromrest an das endständige, also wasserstoffreichere Kohlenstoffatom angelagert wird (siehe S. 25).

### 1. Äthylen.

a) *Fluorwasserstoff*. Fluorwasserstoff lagert sich auch ohne Katalysator nach A. v. GROSSE und C. B. LINN<sup>2</sup> an Äthylen an, wenn man bei 90° arbeitet und für einen Überschuß an Fluorwasserstoff sorgt. Als Katalysatoren<sup>3</sup>, die die Anlagerung in verschiedenen Verteilungsformen<sup>4</sup> ermöglichen sollen, werden die Fluoride der zwei- und dreiwertigen Metalle, z. B. Mn, Co, Fe, Al, Zn, genannt.

b) *Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff*. Trotzdem die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Äthylen eine exotherme Reaktion ist<sup>5</sup>, reagieren Äthylen und Chlorwasserstoff bei niedrigen Temperaturen nicht miteinander. Durch Katalysatoren hingegen kann die Anlagerung sowohl in flüssiger Phase, als auch in der Gasphase leicht erzielt werden.

*Reaktionen in flüssiger Phase*. Für die katalytische Darstellung des Chloräthyls aus Äthylen und Chlorwasserstoff in flüssiger Phase gibt es in der Patentliteratur verschiedene Verfahren, die meist mit Rücksicht auf die Leichtflüchtigkeit des Reaktionsproduktes unter Druck arbeiten. Nach H. SUIDA<sup>6</sup> kann die Anlagerung so erfolgen, daß man auf entsprechend präparierte Holzkohle, die unter Kühlung mit Chlorwasserstoff beladen wurde, unter Druck (20.—50 at) Äthylen einwirken läßt. Auch Katalysatoren in verschiedenen Verteilungsformen können die Anlagerung erleichtern. Dabei kann man die Katalysatoren in flüssiger oder Nebelform<sup>7</sup>, auf Stoffen mit großer Oberflächenentwicklung (akt. Kohle, Silicagel)<sup>8</sup>, aber auch auf nichtporösen Stoffen, wie Glaskugeln<sup>9</sup>, niederschlagen, schließlich auch gelöst<sup>10</sup> oder in Lösungsmitteln suspendiert<sup>8</sup> verwenden. Als Lösungsmittel kommen außer Methylchlorid oder Äthylchlorid<sup>10</sup> chlorierte Kohlenwasserstoffe<sup>8</sup> der aliphatischen oder aromatischen Reihe in Frage<sup>11</sup>. Die wirksamsten Katalysatoren sind Aluminiumchlorid<sup>12</sup> und Eisen-

<sup>1</sup> H. ERLÉNMEYER: Liebigs Ann. Chem. 197, 180 (1879). — M. REBOUL: Ann. Chimie (5) 14, 487 (1878).

<sup>2</sup> J. org. Chemistry 3, 26 (1938); Chem. Zbl. 1939 II, 834. — Siehe auch W. BOCKE-MÜLLER: Z. angew. Chem. 53, 420 (1940); Chem. Zbl. 1941 I, 2516.

<sup>3</sup> W. A. LAZIER, E. I. du Pont de Nemours & Co.: E. P. 406284, Chem. Zbl. 1934 II, 132.

<sup>4</sup> Als Lösungen oder Suspensionen in inerten Flüssigkeiten oder auf Trägerstoffen wie aktive Kohle oder Silicagel aufgetragen.

<sup>5</sup> Die Reaktionswärme beträgt nach TILMAN 29,9 cal, nach BERTHELOT 31,9 cal, nach THOMSEN 10,8 cal. — Siehe J. P. WIRAUT: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35, 602 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 2012.

<sup>6</sup> H. SUIDA, Chem. Fabr. vorm. Weiler ter Mer.: DRP. 369702, Chem. Zbl. 1923 II, 906; DRP. 420441, Chem. Zbl. 1926 I, 2241. — Siehe auch H. SUIDA: E. P. 229298, F. P. 591753, Chem. Zbl. 1925 II, 2090.

<sup>7</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 780057, Chem. Zbl. 1935 II, 1445.

<sup>8</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 780057, Chem. Zbl. 1935 II, 1445.

<sup>9</sup> H. SUIDA: E. P. 229298, F. P. 591753, Chem. Zbl. 1925 II, 2090.

<sup>10</sup> Chem. Fabr. vorm. Weiler ter Mer.: E. P. 235521; Chem. Zbl. 1926 I, 2240.

<sup>11</sup> Äthylchlorid: A. J. TULLENERS, M. C. TUYN, H. I. WATERMAN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53 (4), (15), 544 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 2446; Holl. P. 36489, Chem. Zbl. 1936 I, 1500. — 1,2-Dichloräthan, 1,1,2-Trichloräthan, Tetrachloräthan, Propylchlorid: L. C. CHAMBERLAIN jr., J. L. AMOS, J. L. WILLIAMS, Dow Chemical Co.: Amer. P. 2140507, 2140508, Chem. Zbl. 1939 I, 3625. — J. E. PIERCE: Dow Chemical Co.: Amer. P. 2140927, Chem. Zbl. 1939 I, 3625.

<sup>12</sup> Zur Vermeidung von Polymerisationen arbeiten TULLENERS und Mitarbeiter in Äthylchlorid bei —80°.

chlorid, sowie die aus Aluminiumchlorid und Äthylen sich bildenden Doppelverbindungen<sup>1, 2, 3</sup>. Als weitere Katalysatoren von nicht näher beschriebener Wirksamkeit nennen die Patente:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$ , dann Schwefelchlorür, Thionylchlorid,  $\text{MoCl}_3$ ,  $\text{WCl}_3$ <sup>1</sup>. Über die Wirksamkeit der auf Glaskugeln niedergeschlagenen Eisen- bzw. Aluminiumkontakte teilt SUIDA mit, daß bei 30 at 5 Teile Aluminiumchlorid in der Stunde 100 Teile Äthylchlorid, 18 Teile Eisenchlorid in eineinhalb Stunden 26 Teile Äthylchlorid bei Temperaturen, die unter  $50^\circ$  liegen, bilden können<sup>4</sup>. Die Regenerierung schwächer werdender Katalysatoren ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ) kann durch Behandlung mit Chlor bei  $100^\circ$  erfolgen. Eine Verlängerung der Lebensdauer der Katalysatoren ist auch entweder durch eine Chlorbehandlung oder durch Zusatz von Chlor zu den Reaktionsgasen möglich<sup>5</sup>. Man kann die Anlagerungsreaktion auch in der Weise durchführen, daß ein Chlorwasserstoff-Äthylen-Gemisch durch die den Katalysator enthaltende Flüssigkeit hindurchgeleitet wird, wobei die Temperatur der Katalysatorlösung oberhalb des Siedepunktes des Chloräthyls liegen muß. Als Katalysatoren dienen met. Wismut und Wismutverbindungen, z. B.  $\text{BiCl}_3$ , als Lösungsmittel z. B. Alkylhalogensulfonate und Äthylschwefelsäure<sup>6</sup>.

*Reaktionen in der Gasphase.* Über das Verhalten von Äthylen-Chlorwasserstoff-Gemischen an verschiedenen Kontakten liegt ein zusammenfassender Vortrag von J. P. WIBAUT<sup>7</sup> vor. Wenn man auch die Untersuchungen anderer Autoren über dieses Problem berücksichtigt, ergibt sich Folgendes:

1. Nach WIBAUT wirken reiner Asbest, Tonscherben, Holzkohle bei  $220^\circ$  nicht oder nur ganz schwach auf die Vereinigung von Chlorwasserstoff und Äthylen. Nach E. H. STRANGE und TH. KANE<sup>8</sup> sind feste Adsorptionsmittel, wie akt. Kohle oder akt. Kieselsäure, in der Lage, die Alkylhalogenidbildung zu katalysieren.

2. Der beste Katalysator ist nach WIBAUT Wismutchlorid, alle anderen Katalysatoren wirken schwächer. Er bewirkt bei  $18^\circ$  langsame, bei  $100\text{--}180^\circ$  glatte Vereinigung ohne Bildung von Nebenprodukten.

3. Eisenchlorid wirkte in einigen Fällen gut, in anderen Fällen schlecht<sup>9, 10</sup>.

4. Bei höheren Temperaturen hängt die Wirkung des Aluminiumchlorids vom Verteilungszustande ab. Aluminiumchlorid ohne Trägersubstanz ergibt durch Kondensations- und Polymerisationsreaktionen ein kompliziertes Reaktionsgemisch, in dem neben Kohlenwasserstoffen auch eine organische Aluminiumchloridverbindung enthalten ist<sup>11</sup>. Ist aber das Aluminiumchlorid auf Glas-

<sup>1</sup> Siehe Anm. 8, S. 22.

<sup>2</sup> Siehe Anm. 9, S. 22.

<sup>3</sup> Über die zum Methylchloroform führende Anlagerung von  $\text{HCl}$  an 1,1-Dichloräthylen in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{FeCl}_3$  siehe H. S. NUTTING, M. E. HUSCHER, Dow Chemical Co.: Amer. P. 2209000, Chem. Zbl. 1940 II, 3703.

<sup>4</sup> H. SUIDA: Chem. Zbl. 1925 II, 2090.

<sup>5</sup> Chem. Fabr. vorm. Weiler ter Mer: DRP. 417170, Chem. Zbl. 1925 II, 2089.

<sup>6</sup> L. C. CHAMBERLAIN jr., J. L. WILLIAMS, Dow. Chemical Co.: Amer. P. 2215284, Chem. Zbl. 1939 I, 531. — J. H. REILLY, Dow. Chemical Co.: Amer. P. 2031228, Chem. Zbl. 1938 II, 864.

<sup>7</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35, 602 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 2012.

<sup>8</sup> F. P. 709829, E. P. 353032, Chem. Zbl. 1931 II, 2656.

<sup>9</sup> Weitere eisenhaltige Katalysatoren sind entschwefelter Kiesbrand: H. LIEB-MANN, I. G. Farbenindustrie AG., Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.: DRP. 361041, Chem. Zbl. 1928 II, 475; bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf Asbest oder Hämatit: W. E. ROUSH, W. B. MORELL, Dow. Chemical Co.: Amer. P. 2110141, Chem. Zbl. 1938 I, 4533.

<sup>10</sup> Ober C. SLOTTERBECK, Standard Oil Development Co.: Amer. P. 2225933, Chem. Zbl. 1941 II, 407.

<sup>11</sup> G. GUSTAVSON: J. prakt. Chem. (2) 84, 161 (1886).

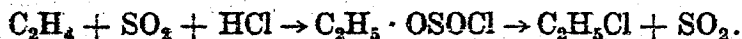
scherven<sup>1</sup> oder auf Asbest<sup>2</sup> oder als Aluminiumchlorid-Äthylen-Doppelverbindung<sup>3</sup> auf porösen Ton niedergeschlagen<sup>3</sup>, dann erfolgt bei Temperaturen zwischen 90 und 200° glatt und ohne Polymerisation die Vereinigung zu Äthylchlorid. Auch Bauxit mit weniger als 5% Fe und 1,5% Ti, der entsprechend entwässert wurde, katalysiert zwischen 150 und 300° die Bildung des Äthylchlorids. Da derselbe Katalysator schon bei 80—110° Propylchlorid und Butylchlorid aus den Olefinen zu bilden vermag, kann die Chlorwasserstoffanlagerung an diesem Katalysator in Spaltgasen auch stufenweise erfolgen<sup>4</sup>.

5. Antimontrichlorid ist nach J. P. WIBAUT nicht befähigt, die Chlorwasserstoffanlagerung zu bewirken. Auch Bariumchlorid soll unwirksam sein<sup>5</sup>.

6. Als katalytisch wirksam nennt J. P. WIBAUT<sup>6</sup> weiter Oxyhalogenide und Halogenide des Vanadins, sowie Chloride des Niob und Tantal.

7. Es empfiehlt sich die wasserfreien Metallchloride auf *Trägersubstanzen* mit großer aktiver Oberfläche, wie Asbest, poröse Kohle, Bimsstein u. a. Stoffe aufzutragen.

Es ist bemerkenswert, daß sich neben dem Aluminium und Eisen<sup>7</sup> vorwiegend Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems als geeignete Katalysatoren erwiesen haben. In einer Reihe von Patenten sind auch weitere Metallchloride aus der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems genannt worden, die auf großoberflächigen Trägern wirksam sind: z. B. SnCl<sub>4</sub> auf aktiver Kohle<sup>8</sup> oder ZnCl<sub>2</sub> auf Holzkohle oder aktive Kieselsäure, aktiviert durch die Halogenide folgender Metalle: Li, Mg, Ca, Cu, Sn<sup>9</sup>. Bei Temperaturen zwischen 100 und 250° können auch Metallhalogenide der 2. Gruppe des periodischen Systems (Zn, Mg, Cd, Hg, Be) auf hochporösen Trägern, wie Silicagel, oder aktive Kohlen als Katalysatoren verwendet werden<sup>10</sup>. Äthylchlorid kann bei 140° auch dadurch gewonnen werden, daß ein Gemisch von Äthylen, Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd über feste Katalysatoren geleitet wird<sup>11</sup>. Man nimmt an, daß bei dieser Reaktion zuerst das Chlorid der äthylschwefeligen Säure gebildet wird, das bei höheren Temperaturen wieder zerfällt.



Die Anlagerung von *Bromwasserstoff* an Äthylen wird als Kontaktreaktion durch Wismutbromid stark beschleunigt<sup>12</sup>. Im übrigen gilt für die Bromwasserstoffanlagerung mit geringen Einschränkungen dasselbe, was schon über die

<sup>1</sup> E. BERL, J. BITTER: Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 95 (1924). Chem. Zbl. 1924 I, 749;

<sup>2</sup> Siehe Anm. 7, S. 23.

<sup>3</sup> H. SUIDA: DRP. 420441, Chem. Zbl. 1926 I, 2241.

<sup>4</sup> E. H. STRANGE, TH. KANE: E. P. 500880, Chem. Zbl. 1939 II, 226.

<sup>5</sup> Nach A. BALANDIN und O. LIWANOWA (Chem. Zbl. 1925 II, 1528) soll sich über Bariumchlorid in einem ruhenden System bei 250° aus einem Äthylen-Chlorwasserstoff-Gemisch bis zu 62% Chloräthyl bilden. Bis 200° konnte man keine Anlagerung feststellen, über 300° trat Dissoziation ein.

<sup>6</sup> E. P. 209722, Chem. Zbl. 1925 I, 895.

<sup>7</sup> J. WEBER, H. SCHRADEB, E. WILDBRAUCK, Th. Goldschmidt AG.: Can. P. 258816, E. P. 235547, F. P. 599595, Chem. Zbl. 1927 I, 178.

<sup>8</sup> W. v. PIOTROWSKI, J. WINKLER: DRP. 574802, Chem. Zbl. 1933 I, 3497.

<sup>9</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 793744, Chem. Zbl. 1936 I, 4074; E. P. 448269, Chem. Zbl. 1936 II, 2446.

<sup>10</sup> H. R. ARNOLD, E. T. LESSIG, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2097750, Chem. Zbl. 1933 I, 1217.

<sup>11</sup> Höchster Farbwerke: Chem. Zbl. 1925 I, 1240; E. P. 216368, F. P. 566041, Schw. P. 104789. Als Katalysatoren werden aktive Kohle, Bauxit, Kiesabbrände, Terraocottasteine genannt.

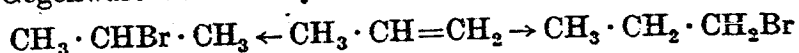
<sup>12</sup> J. P. WIBAUT: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35, 604 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 2012.



sich im allgemeinen schwieriger vollziehende Chlorwasserstoffanlagerung an Äthylen gesagt wurde.

## 2. Propylen und höhere Olefine.

Bei der Untersuchung der Anlagerung von flüssiger Chlorwasserstoffsäure und flüssiger Bromwasserstoffsäure an flüssiges Propylen stellten O. MAASS und seine Mitarbeiter<sup>1</sup> fest, daß überschüssiger Halogenwasserstoff als Katalysator der Anlagerung wirksam ist. Neben Isopropylchlorid (bzw. -bromid) entsteht bei dieser Anlagerungsreaktion als Nebenprodukt auch Hexylchlorid bzw. Hexylbromid. Die Anlagerung von Bromwasserstoff verläuft etwa zweihundertmal so schnell wie die Chlorwasserstoffanlagerung. Die Anlagerung von Bromwasserstoff an Propylen kann grundsätzlich in zwei Richtungen verlaufen. In Gegenwart von Antioxygenen entsteht in normaler Reaktion das Isopropylbromid, in Gegenwart von Peroxyden entsteht in anormaler Reaktion n-Propyl-



bromid<sup>2</sup>. Diese insbesondere von KARRASCH und seinen Mitarbeitern genauer untersuchte katalytische Beeinflussung der Richtung der Anlagerung der Bromwasserstoffsäure wird im Folgenden noch etwas ausführlicher besprochen werden.

Besondere Einflüsse von *Lösungsmitteln* auf die Bromwasserstoffanlagerung an Propylen hat VL. N. IPATIEFF mit seinen Mitarbeitern<sup>3</sup> festgestellt: Propylen reagiert direkt nicht mit Bromwasserstoff, der in Essigsäure gelöst ist. Auf Zusatz von Köhlenwasserstoffen, wie Hexan, Cyclohexan, Benzol oder organischen Bromiden, wie Butylbromid, Äthylbromid oder Brombenzol, erfolgt die Addition. Im Hinblick auf die Wirksamkeit der Bromide sieht IPATIEFF diese Anlagerungsreaktion als autokatalysiert an. Dafür spricht auch das Verhalten des Butylens bei der Bromwasserstoffanlagerung an Propylen. Butylen selbst reagiert leicht mit Bromwasserstoff unter Bildung von Butylbromid und katalysiert die Bromwasserstoffanlagerung an Propylen; denn in Gegenwart von Butylen reagiert auch das Propylen leicht mit Bromwasserstoff.

*Peroxydeffekt* (s. auch Abschnitt RIECHE, 1. Bandhälfte, S. 136). Bromwasserstoffanlagerung an endständige ungesättigte Gruppen. M. S. KHARASCH<sup>4</sup>

<sup>1</sup> O. MAASS, C. SIVERTZ: J. Amer. chem. Soc. 47, 2883 (1925); Chem. Zbl. 1926 I, 1625. — O. MAASS, C. H. WRIGHT: J. Amer. chem. Soc. 46, 2664 (1924); Chem. Zbl. 1925 I, 2279.

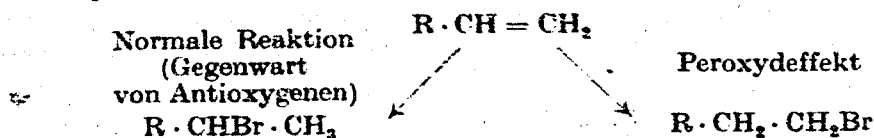
<sup>2</sup> M. S. KHARASCH, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Chem. Zbl. 1937 I, 4293, Amer. P. 2058465, 2058466.

<sup>3</sup> VL. N. IPATIEFF, H. PINES, R. C. WACKHER: J. Amer. chem. Soc. 56, 2398 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 1209.

<sup>4</sup> M. S. KHARASCH, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 55, 2468 (1933); Chem. Zbl. 1933 II, 850. — M. S. KHARASCH, M. C. McNAB, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 55, 2521, 2531; Chem. Zbl. 1933 II, 852. — M. S. KHARASCH, C. W. HANNUM, M. GLADSTONE: J. Amer. chem. Soc. 56, 244 (1934); Chem. Zbl. 1934 I, 1638. — M. S. KHARASCH, C. W. HANNUM: J. Amer. chem. Soc. 56, 712 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 217. — M. S. KHARASCH, J. A. HINCKLEY jr.: J. Amer. chem. Soc. 56, 1212, 1243 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 588. — M. S. KHARASCH, J. A. HINCKLEY jr., M. GLADSTONE: J. Amer. chem. Soc. 56, 1642 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 2205. — M. S. KHARASCH, CH. HANNUM: J. Amer. chem. Soc. 56, 1782 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 2819. — M. S. KHARASCH, M. C. McNAB: J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54, 989 (1935); Chem. Zbl. 1936 I, 2334. — M. S. KHARASCH, J. G. McNAB, M. C. McNAB: J. Amer. chem. Soc. 57, 2463 (1935); Chem. Zbl. 1936 I, 4894; M. S. KHARASCH, W. M. POTTS: J. Amer. chem. Soc. 58, 57 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 451. — M. S. KHARASCH, E. T. MARGOLIS, F. R. MAYO: J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55, 663 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 1122; J. org. Chemistry 1, 393 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 4921. — M. S. KHARASCH, W. M. POTTS: J. org. Chemistry 2, 195 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 866. — M. S. KHARASCH, H. ENGELMANN, F. R. MAYO: J. org. Chemistry 2, 268 (1937);

hat mit seinen Mitarbeitern eine Reihe katalytischer Einflüsse näher erforscht, die die Richtung der Addition des Bromwasserstoffs an endständige ungesättigte Gruppen beeinflussen. Zusammenfassend ergab sich bei den Olefinen und halogenierten Olefinen<sup>1</sup> folgendes.

1. Die Anlagerung des Bromwasserstoffs geht *normal* nach der Regel von MARKOWNIKOFF unter Bildung von sekundären bzw. tertiären Bromiden vor sich: a) wenn man unter Vermeidung von oxydierenden Einflüssen mit Olefinen arbeitet, die gegen Peroxyde nicht empfindlich sind; b) wenn Stoffe anwesend sind, die die Oxydation verzögern, z. B. Thiokresol, Diphenylamin,  $\beta$ -Naphthyl-anilin, Hydrochinon, Mercaptobenzothiazol; c) wenn Stoffe anwesend sind, die eventuell schon gebildete Peroxyde zerstören können, wie z. B.  $\text{FeCl}_3$ .



2. In Gegenwart von Peroxyden, z. B. Benzoylperoxyd, Lauroylperoxyd oder Ascaridol, führt die Bromwasserstoffanlagerung entgegen der Regel von MARKOWNIKOFF zu *primären* Bromiden. Weil diese Erscheinung der gerichteten Addition vorwiegend unter der Einwirkung von Peroxyden zustande kommt, nennt sie KHARASCH den *Peroxydeffekt*. Durch den Peroxydeffekt kann man anormale Anlagerungen an ungesättigte Verbindungen, die leicht Peroxyde bilden, erklären; allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß gerade peroxydempfindliche Verbindungen auch wieder gegen äußere Einflüsse (z. B. Lösungsmittel, Temperatur, Belichtung) sehr empfindlich sein können. Bis jetzt führte das Studium der Einflüsse auf die durch Peroxyde gerichteten Anlagerungsreaktionen zu folgenden Ergebnissen:

a) Der Temperaturkoeffizient der gerichteten Anlagerung unter dem Einflusse von Peroxyden ist beim Bromallyl (1-Brom-propen-2)  $1\frac{1}{2}$ —2mal so groß, als bei der normalen Anlagerung. Bei tiefen Temperaturen wird die Peroxydwirkung gegenüber der normalen Anlagerung schwächer sein, während sie bei höheren Temperaturen allein die Reaktion bestimmen kann.

b) Lichteinwirkung beschleunigt die Bromwasserstoffanlagerung; kurzwelliges Licht beschleunigt beim Bromallyl die Bildung des primären Bromids stärker als die Bildung des sekundären, in normaler Anlagerung entstehenden 2-Propylbromids. Im ultravioletten Licht wird sogar die oxydationsverzögernde Wirkung der Essigsäure größtenteils aufgehoben.

Chem. Zbl. 1938 I, 2701. — M. S. KHARASCH, J. V. MANSFIELD, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 59, 1155 (1937); Chem. Zbl. 1938 II, 3227. — M. S. KHARASCH, J. KRITCHEVSKY, F. R. MAYO: J. org. Chemistry 2, 489 (1937); Chem. Zbl. 1939 I, 1536. — M. S. KHARASCH, J. A. NOERTON, F. R. MAYO: J. org. Chemistry 3, 48 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 4451. — M. S. KHARASCH, CH. WALLING, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 61, 1559 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 2041; J. Amer. chem. Soc. 61, 2693 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 472. — M. S. KHARASCH, S. C. KLEIGER, F. R. MAYO: Chem. Zbl. 1940 II: 471; J. org. Chemistry 4, 428 (1939). — M. S. KHARASCH, J. A. NOERTON, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 62, 81 (1940); Chem. Zbl. 1940 II, 473. — M. S. KHARASCH, R. T. E. SCHENCK, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 61, 3092 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 473. — M. S. KHARASCH, W. R. HAEFLE, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 62, 2047 (1940); Chem. Zbl. 1941 I, 883.

<sup>1</sup> Zum Beispiel beim Bromallyl, Propen-1, Buten-1, Isobutylen, Penten-1, Penten-2, Nonen-1, Undecen-1, Tridecen-1, Pentadecen-1, 1- und 2-Brom- bzw. Chlorpropen, Vinylchlorid, Vinylbromid, Trichloräthylen, 4,4-Dimethylpenten-1, Trimethyläthylen, Styrol u. a.

c) Die *normale* Anlagerung, die Bildung sekundärer bzw. tertiärer Bromide, begünstigen Essigsäure, Eisenchlorid und Aluminiumchlorid. Eisenchlorid und Aluminiumchlorid beschleunigen proportional der Halogenidkonzentration die Addition außerordentlich<sup>1</sup>. Die Wirkung des Eisenchlorids auf die Richtung der Anlagerung läßt sich dadurch erklären, daß das Eisenchlorid alle Peroxyde zerstört und damit die Grundlagen für den Peroxydeffekt entfernt. Es ist dann nur noch die durch Eisenchlorid beschleunigte normale Anlagerungsreaktion festzustellen.

d) Der Einfluß des *Lösungsmittels* auf die Richtung der Anlagerung des Bromwasserstoffs an endständige Doppelbindungen ist eine umstrittene Frage. Einzelne Autoren, z. B. M. S. SHERRIL, K. E. MAYER und G. F. WALTER<sup>2</sup> oder R. P. LINSTEAD und H. N. RYDON<sup>3</sup>, halten die Rolle der Lösungsmittel bei der gerichteten Anlagerung für noch ausschlaggebender als den Peroxydeffekt. Nach CH. K. INGOLD und E. RAMSDEN<sup>4</sup> ist der entscheidende Faktor für die Orientierungseffekte nicht die Dielektrizitätskonstante, sondern der Binnendruck des Lösungsmittels. M. S. KHARASCH und W. M. POTTS<sup>5</sup> fanden bei der Untersuchung der Einflüsse gereinigter Lösungsmittel verschiedener Dielektrizitätskonstanten auf die Bromwasserstoffanlagerung an Isobutylene folgende Gesetzmäßigkeiten: das Lösungsmittel kann zwar die *Geschwindigkeit* der Anlagerung, nicht aber die *Richtung* der Anlagerung beeinflussen. Es entstand z. B. in allen Lösungsmitteln, die zur Oxydationsverzögerung *Diphenylamin* enthielten, *tertiäres* Butylbromid. In Gegenwart von *Ascaridol* hingegen bildete sich in 75—100% Ausbeute Isobutylbromid. In essigsaurer Lösung ist der Peroxydeffekt nicht so stark ausgeprägt wie in anderen Lösungsmitteln, z. B. Pentan oder Hexan<sup>6</sup>.

M. S. KHARASCH<sup>7</sup> erklärt den Peroxydeffekt dadurch, daß die Peroxyde eine Kettenreaktion in Gang setzen, bei der freie Bromatome auftreten<sup>8</sup>. Es ist hervorzuheben, daß der Peroxydeffekt nur bei der Bromwasserstoffanlagerung auftritt. Dadurch ist es möglich, die Chlorwasserstoffanlagerung an Olefine zum Vergleich gegenüber der anormalen Bromwasserstoffanlagerung heranzuziehen<sup>9</sup>. Bei der Jodwasserstoffanlagerung kann kein Peroxydeffekt auftreten, da die Jodwasserstoffsäure die eventuell wirksamen Peroxyde zerstört. Hingegen beschleunigen Peroxyde (z. B. *Ascaridol*) die normale Jodwasserstoffanlagerung, da bei der Zerstörung der Peroxyde durch die Jodwasserstoffsäure Jod frei wird, das die normale Anlagerung der Jodwasserstoffsäure beschleunigt. Durch Zusatz von Jod oder Peroxyd ist es möglich, die sonst den Additionsreaktionen

<sup>1</sup> Siehe auch M. S. KHARASCH, S. C. KLEIGER, FR. R. MAYO: J. org. Chemistry 4, 428 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 471.

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. 56, 926 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 38.

<sup>3</sup> Nature [London] 132, 643 (1933); Chem. Zbl. 1934 I, 1472. — E. J. BOORMAN, R. P. LINSTEAD, H. N. RYDON: J. chem. Soc. [London] 1933, 568; Chem. Zbl. 1933 II, 1863.

<sup>4</sup> J. chem. Soc. [London] 1931, 2746 (1931); Chem. Zbl. 1931 II, 3591. — Siehe auch S. F. O'CONNOR, L. H. BALDINGER, R. R. VOGT, G. F. HENNTON: J. Amer. chem. Soc. 61, 1454 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 2041.

<sup>5</sup> J. Amer. chem. Soc. 58, 57 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 451.

<sup>6</sup> 0,04 Mol *Ascaridol* in Nitrobenzol führte zu 75% Iso- und 25% tertiärem Butylbromid. 0,06 Mol *Ascaridol* in Nitrobenzol ergaben bei langsamem Einleiten von Bromwasserstoff in IsobutyleneLösung 97% Isobutylbromid.

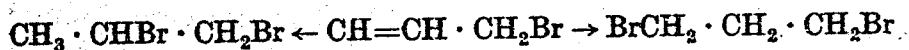
<sup>7</sup> M. S. KHARASCH, H. ENGELMANN, F. R. MAYO: J. org. Chemistry 2, 288 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 2701.

<sup>8</sup> Weitere Erklärungen des Peroxydeffektes siehe A. MICHAEL: J. org. Chemistry 4, 519, 531 (1939); Chem. Zbl. 1940 I, 2623.

<sup>9</sup> M. S. KHARASCH, S. C. KLEIGER, FR. R. MAYO: J. org. Chemistry 4, 428 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 471.

vorausgehende Induktionsperiode zu beseitigen. Jodwasserstoffsäure verhindert auch die sonst unter dem Einfluß von Peroxyd vor sich gehende anormale Bromwasserstoffanlagerung<sup>1</sup>. Diese Erscheinung wird entweder dadurch erklärt, daß die Jodwasserstoffsäure die wirksamen Peroxyde sofort und nachhaltig zerstört oder daß durch die Jodwasserstoffsäure die anormale Addition von Bromwasserstoff verzögert wird.

Die Richtung der Anlagerung von Bromwasserstoff an *Bromallyl* kann nach Y. URUSHIBARA und M. TAKEBAYASHI<sup>2</sup> außer durch Peroxyde auch noch durch andere Einflüsse geändert werden. Bei einer Gesamtausbeute von 20% vollzieht sich in reinstem sauerstofffreiem Material die Anlagerung so, daß vorwiegend 1,2-Dibrompropan (93%)



und nur in untergeordnetem Ausmaße (7%) 1,3-Dibrompropan entsteht. Sauerstoff, aber auch ferromagnetische Katalysatoren, wie red. Eisen und Nickel, nicht aber die Salze dieser Metalle, können die Anlagerungsrichtung so umkehren, daß hauptsächlich 1,3-Dibrompropan und nur wenig 1,2-Dibrompropan entsteht. Diese Einflüsse wirken demnach genau so auf die Richtung der Anlagerung wie der Peroxydeffekt<sup>3</sup>.

Der Peroxydeffekt der Bromwasserstoffanlagerung an nicht endständige Doppelbindungen läßt sich bei ungefähr gleicher Aktivierung der beiden ungesättigten Kohlenstoffatome nicht nachweisen<sup>4</sup>. Bei entsprechender Polarisierung der Doppelbindung, z. B. bei Verbindungen, die die Isopropylidengruppe tragen, konnten sowohl KHARASCH<sup>5</sup> als auch D. C. GRIMSHAW und seine Mitarbeiter<sup>6</sup> den Peroxydeffekt nachweisen. Besonders eingehend haben sich mit dem Problem der Bromwasserstoffanlagerung an nicht endständige Doppelbindungen A. MICHAEL und N. WEINER<sup>7, 8</sup> befaßt und dabei sowohl Peroxydeffekt, als auch Lösungsmittelleffekte nachgewiesen.

### 3. Diene.

Über die Richtung der Halogenwasserstoffanlagerung an konjugierte Doppelbindungssysteme (Diene) liegen eine Reihe von Untersuchungen vor.

#### a) Chlorwasserstoff.

Nach den Untersuchungen von M. S. KHARASCH, J. KRITCHEVSKY und F. R. MAYO<sup>9</sup> beeinflussen weder Sauerstoff noch Peroxyde die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Butadien. Bei tiefen Temperaturen ( $-80^\circ$ ), aber auch bei

<sup>1</sup> M. S. KHARASCH, J. H. NORTON: F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 62, 81 (1940); Chem. Zbl. 1940 II, 473.

<sup>2</sup> Chem. Zbl. 1938 I, 3453ff.; Bull. chem. Soc. Japan 11, 692, 754, 798 (1936); 12, 51, 138, 173 (1937).

<sup>3</sup> Siehe auch M. S. KHARASCH, W. R. HAEFFLE, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 62, 2047 (1940); Chem. Zbl. 1941 I, 883.

<sup>4</sup> M. S. KHARASCH, CH. WALLING, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 61, 1559 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 2041.

<sup>5</sup> CH. WALLING, M. S. KHARASCH, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 61, 2693; (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 472.

<sup>6</sup> D. C. GRIMSHAW, J. B. GUY, J. C. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1940, 68; Chem. Zbl. 1940 II, 1274.

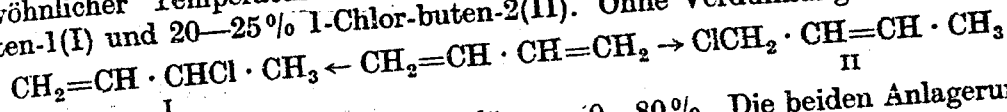
<sup>7</sup> J. org. Chemistry 4, 531 (1939); Chem. Zbl. 1940 I, 2623; J. org. Chemistry 5, 589 (1940); Chem. Zbl. 1941 II, 178.

<sup>8</sup> Über Lösungsmittelleinflüsse bei der Anlagerung von Bromwasserstoff an  $\alpha$ -Pinen siehe G. F. HENNION, C. F. IRWIN: J. Amer. chem. Soc. 63, 860 (1941); Chem. Zbl. 1941 II, 1840.

<sup>9</sup> J. org. Chemistry 2, 489 (1937); Chem. Zbl. 1939 I, 1536.

## Anlagerung von Halogenwasserstoff.

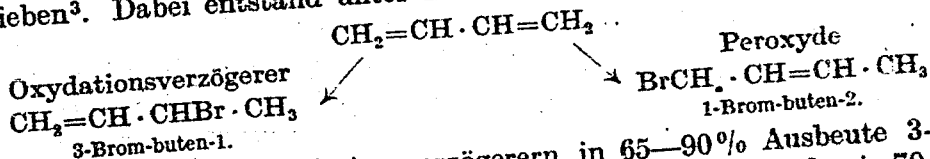
gewöhnlicher Temperatur in Eisessiglösung, bilden sich 75—80% 3-Chlorbuten-1(I) und 20—25% 1-Chlorbuten-2(II). Ohne Verdünnungsmittel



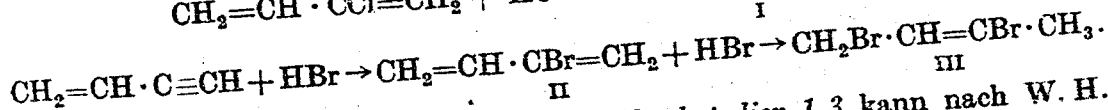
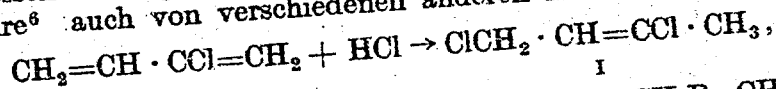
beträgt die Ausbeute 35%, in Eisessiglösung 50—80%. Die beiden Anlagerungsprodukte sind beständig, wenn sie nicht katalytischen Einflüssen ausgesetzt werden, die sie umlagern. Chlorwasserstoff, Kupferchlorür in salzsaure Lösung, aber auch wasserfreies Eisenchlorid erzeugen Umlagerungen, die zu folgenden Gleichgewichten zwischen den beiden Chlorbutenen führen. 1 Mol Chlorwasserstoff erzeugt ein Gleichgewicht, in dem 25—30% 3-Chlorbuten-1 und 75—80% 1-Chlorbuten-2 enthalten sind. Durch wasserfreies Eisenchlorid entsteht ein Gemisch gleicher Teile der isomeren Chlorbutene. Die Chlorwasserstoffanlagerung in Gegenwart von Katalysatoren, die das primär entstandene 3-Chlorbuten-1 umzulagern vermögen, führt zum 1-Chlorbuten-2 (Crotylchlorid). Als Katalysatoren nennen H. B. DYKSTRA<sup>1</sup> Kupfer-, Zink- und Wismutsalze, R. VOIGT Eisenchlorür, Eisenchlorid, Quecksilberchlorür, Quecksilberchlorid<sup>2</sup>.

## b) Bromwasserstoff.

M. S. KHARASCH, E. T. MARGOLIS, F. R. MAYO haben den Einfluß des Sauerstoffs und der Peroxyde auf die Bromwasserstoffanlagerung an Butadien näher beschrieben<sup>3</sup>. Dabei entstand unter Ausschluß von Sauerstoff



und in Gegenwart von Oxydationsverzögerern in 65—90% Ausbeute 3-Brombuten-1, während unter Luftzutritt und in Gegenwart von Peroxyden in 70—90% Ausbeute 1-Brombuten-2 (Crotylbromid) gewonnen werden konnte. Das 1-Brombuten-2 kann entweder durch 1,4-Addition oder durch Umlagerung des 3-Brombuten-1 entstanden sein. M. S. KHARASCH nimmt an, daß die Anlagerung primär zum 3-Brombuten-1 führt, aber daraus in einer durch Bromwasserstoffsäure und Peroxyde katalysierten Umlagerung<sup>4</sup> das 1-Brombuten-2 (Crotylbromid) entsteht, dessen Bildung durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig<sup>5</sup> oder in 50% Schwefelsäure<sup>6</sup> auch von verschiedenen anderen Autoren beschrieben wurde.



Die Chlorwasserstoffanlagerung an das 2-Chlorbutadien-1,3 kann nach W. H. CAROTHERS, G. J. BERCHE<sup>7</sup> und A. M. COLLINS<sup>7</sup> durch Kupferchlorür beschleunigt werden und ergibt das 2,4-Dichlorbuten-2 (I). Bei der Bromwasserstoff-

<sup>1</sup> H. B. DYKSTRA, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2 123 504, Chem. Zbl. 1938 II, 2840.

<sup>2</sup> J. prakt. Chem., N. F. 151, 307 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 1960.

<sup>3</sup> J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55, 663 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 1122; J. org. Chemistry 1, 393 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 4921.

<sup>4</sup> Siehe auch L. CLAISEN: J. prakt. Chem., N. F. 105, 74 (1922); Chem. Zbl. 1923 I, 514. — A. J. SACHAROWA: Ebenda 1938 II, 4216.

<sup>5</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 653 338, Chem. Zbl. 1929 I, 3141. — R. VOIGT: J. prakt. Chem., N. F. 155, 307 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 1960.

<sup>6</sup> L. W. J. NEWMAN, H. N. RYDON: J. chem. Soc. [London] 1936, 261; Chem. Zbl. 1936 I, 4142.

<sup>7</sup> J. Amer. chem. Soc. 54, 4066; Chem. Zbl. 1933 I, 402.

anlagerung an das *Monovinylacetylen* in Gegenwart von Kupferchlorür entsteht neben 2-Brom-butadien-1,3 (II) auch das 2,4-Dibrombuten-2 (III), dessen Bildung sehr begünstigt ist, weil es schon unter den Reaktionsprodukten auftritt, bevor noch alles Monovinylacetylen mit Bromwasserstoff umgesetzt ist<sup>1</sup>.

#### 4. Terpene.

Der Verlauf der Chlorwasserstoffanlagerung an Terpene kann durch geringe Wassermengen in folgender Weise beeinflusst werden: *Limonen*, *Dipenten*, aber auch andere Kohlenwasserstoffe lagern nur ein Mol Chlorwasserstoff an, wenn man sorgfältig jede Feuchtigkeit ausschließt, z. B. trockenen Chlorwasserstoff in eine trockene Schwefelkohlenstofflösung des Kohlenwasserstoffs einleitet<sup>2</sup>. Hingegen lagern sich an das *Dipenten* zwei Mol Chlorwasserstoff an, wenn man in Gegenwart von Spuren von Wasser oder in nicht wasserfreien Lösungsmitteln oder in Gegenwart von Eisessig als Lösungsmittel arbeitet<sup>3</sup>; man erhält so das *Dipentendihydrochlorid*.

Ähnliche Erscheinungen können auch beobachtet werden, wenn im Anschluß an die Halogenwasserstoffanlagerung eine Umlagerung des Moleküls eintritt. Ganz trockener Chlorwasserstoff lagert sich an ganz trockenes *Pinen* so an, daß tertiäres *Pinenhydrochlorid* und durch Umlagerung daraus *Bornylchlorid* entsteht<sup>4</sup>. Hingegen bildet sich *Limonen-monohydrochlorid* und *Dipentendihydrochlorid*, wenn man Feuchtigkeit bei dieser Anlagerungsreaktion nicht ausschließt<sup>5</sup>.

O. ASCHAN führte im Rahmen seiner Terpenarbeiten eine Reihe von Beispielen an, bei denen unter dem Einfluß von Äther eine schnelle und vollständige Chlorwasserstoffanlagerung an Terpene und ungesättigte Verbindungen eintritt<sup>6</sup>. Er führt dies darauf zurück, daß die sich aus dem Chlorwasserstoff und Äther bildenden Äthoxoniumsalze katalytischen Einfluß auf die Chlorwasserstoffanlagerung ausüben sollen. Man wird allerdings diese Erfahrungen nicht verallgemeinern dürfen, da H. MEERWEIN und K. VAN EMSTER<sup>7</sup> gezeigt haben, daß bei der Chlorwasserstoffanlagerung an *Pinen* Äther nicht nur die Anlagerung nicht fördert, sondern sogar als Antikatalysator wirkt und die Anlagerung verhindert, da er auf das Anlagerungsprodukt dissozierend wirkt.

#### 5. Ungesättigte Säuren.

Bei den ungesättigten Fettsäuren mit endständiger Doppelbindung ist die Frage der Beeinflussung der Additionsrichtung der Bromwasserstoffsäure gleichfalls eingehend untersucht worden.

$$\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH} \leftarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}.$$

Selbstverständlich beeinflusst die im Molekül enthaltene Carboxylgruppe die Anlagerungsrichtung; doch soll dieser Einfluß aufhören, wenn acht  $\text{CH}_2$ -Gruppen zwischen der Doppelbindung und der Carboxylgruppe liegen. Je nach den Um-

<sup>1</sup> W. H. CAROTHERS, A. M. COLLINS, J. E. KIRBY: J. Amer. chem. Soc. 55, 786 (1933); Chem. Zbl. 1933 I, 2669.

<sup>2</sup> O. WALLACH: Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 3075 (1893); Liebigs Ann. Chem. 270, 189 (1892).

<sup>3</sup> O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 227, 294 (1885); 239, 10 (1887). — A. v. BAEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 2861 (1893).

<sup>4</sup> O. ASCHAN: Chem. Zbl. 1921 III, 629. — H. MEERWEIN, K. VAN EMSTER: Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2521, 2522 (1922); siehe auch ebenda 53, 1815 (1920). — H. MEERWEIN und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. 435, 174, 190, 207 (1923); Chem. Zbl. 1924 I, 763, 764, 765.

<sup>5</sup> BEILSTEIN Bd. 5, S. 50, 149.

<sup>6</sup> Chem. Zbl. 1919 I, 935.

<sup>7</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2522 (1922).

ständen sind bei höhermolekularen Fettsäuren, z. B. bei der *Undecylensäure* beide Anlagerungsformen, d. h. es ist die Bildung der 11-Brom-undecansäure und der 10-Bromundecansäure möglich. Diese Tatsache wird von verschiedenen Autoren verschieden erklärt. R. P. LINSTEAD und seine Mitarbeiter<sup>1</sup> sehen neben der Wirkung der Carboxylgruppe vor allem den Einfluß des *Lösungsmittels* als wesentlich an; dagegen machen R. ASHTON und J. C. SMITH<sup>2</sup>, sowie M. S. KHARASCH und M. C. MCNAB<sup>3</sup>, für die Bildung der 11-Bromundecansäure den katalytischen Einfluß des Sauerstoffs bzw. der Peroxyde oder als Sauerstoffüberträger wirkende Verunreinigungen verantwortlich. Allerdings ist der Peroxydeffekt bei ungesättigten Säuren geringer als bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Y. URUSHIBARA und M. TAKEBAYASHI<sup>4</sup> bestätigen die Wirkung des Sauerstoffs auf die Bildung der 11-Bromundecansäure. Reduziertes Nickel wirkt ähnlich wie Sauerstoff, doch ist der Einfluß ziemlich schwach.

Bei der Bromwasserstoffanlagerung an nichtendständige Doppelbindungen in ungesättigten Fettsäuren konnte weder J. C. SMITH<sup>2</sup> noch M. S. KHARASCH<sup>5</sup> Änderungen in der Anlagerungsrichtung durch Peroxyde feststellen.

### 6. Keten.

Nach W. ESCHENBACH<sup>6</sup> ist die Anlagerung der Halogenwasserstoffe an Keten an oberflächenaktiven Stoffen, wie Silicagel oder aktiver Kohle, leicht durchzuführen.



## II. Anlagerung von Halogenwasserstoff an dreifache Atombindungen.

### 1. Acetylen.

Die Anlagerung von Halogenwasserstoff an Acetylen geht in zwei Stufen vor sich; zuerst bildet sich Vinylhalogenid (Vinylchlorid und Vinylbromid); dann

<sup>1</sup> E. J. BOORMANN, R. P. LINSTEAD, H. N. RYDON: J. chem. Soc. [London] 1933, 568; Chem. Zbl. 1933 II, 1863. — R. P. LINSTEAD, H. N. RYDON: Nature [London] 132, 643 (1933); Chem. Zbl. 1934 I, 1472. — R. P. LINSTEAD, H. N. RYDON: J. chem. Soc. [London] 1934, 2001; Chem. Zbl. 1935 I, 2004. — P. GAUBERT, R. P. LINSTEAD, H. N. RYDON: J. chem. Soc. [London] 1937, 1974; Chem. Zbl. 1938 I, 2345.

<sup>2</sup> Die Lösungsmittel können die Wirkung des Sauerstoffs oder der Peroxyde auf die Anlagerungsreaktion entweder zulassen oder verhindern: in Anwesenheit von Sauerstoff, bei Gegenwart von Wasserstoff oder Diphenylamin gibt sowohl geschmolzene als auch in irgendeinem Lösungsmittel gelöste Undecylensäure die 10-Bromundecansäure. Auch in Gegenwart von Sauerstoff liefert die geschmolzene oder in Hexan, Ligroin, Äther oder Essigsäure gelöste Undecylensäure 10-Bromundecansäure. Verdünnte Lösungen von Undecylensäure in Benzol oder Toluol liefern in Gegenwart von Sauerstoff als Hauptprodukt 11-Bromundecansäure; in konzentrierten Benzollösungen nimmt die Menge an 10-Bromundecansäure zu. — J. chem. Soc. [London] 1934, 435; Chem. Zbl. 1934 II, 927. — J. C. SMITH: Nature [London] 132, 447 (1933); Chem. Zbl. 1934 I, 1471. — R. ASHTON, J. C. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1934, 1308; Chem. Zbl. 1935 I, 49. — P. L. HAREIS, J. C. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1935, 1108, 1572; Chem. Zbl. 1936 I, 44, 1850. — E. P. ABRAHAM, J. C. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1935, 1605; Chem. Zbl. 1937 I, 2139. — E. P. ABRAHAM, E. L. R. MOWAT, J. C. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1937, 948; Chem. Zbl. 1937 II, 2339.

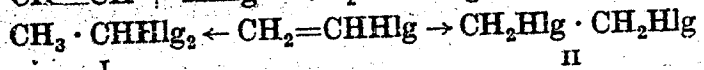
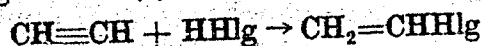
<sup>3</sup> J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54, 989 (1935); Chem. Zbl. 1936 I, 2334. — Über den Peroxydeffekt beim Methacrylsäureester siehe CH. C. PRICE, E. C. COYNER: J. Amer. chem. Soc. 62, 1306 (1940); Chem. Zbl. 1940 II, 1569.

<sup>4</sup> Bull. chem. Soc. Japan 13, 331, 404, 574 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 1395, 1941; 1940 II, 1278.

<sup>5</sup> CH. WALLING, M. S. KHARASCH, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 61, 2693 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 472.

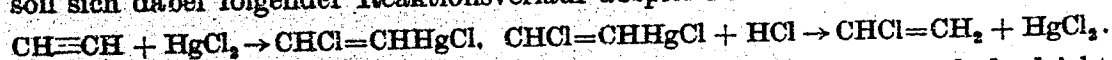
<sup>6</sup> DRP. 638441, Chem. Zbl. 1937 I, 2023.

kann sich ein weiteres Molekül Halogenwasserstoff je nach den Bedingungen zu 1,1-Dihalogenäthan (I) oder zu 1,2-Dihalogenäthan (II) anlagern.



a) Reaktionen in der flüssigen Phase.

**Vinylhalogenide.** Neben der direkten Anlagerung von Bromwasserstoff<sup>1</sup> und Jodwasserstoff<sup>2</sup> an Acetylen ohne Vermittlung von Katalysatoren, die schon vor längerer Zeit beschrieben wurde, kennt man auch katalytische Verfahren, die zu Vinylhalogeniden führen. Als Katalysatoren für die Darstellung des *Vinylfluorids* dienen  $\text{Hg}^{++}$ -Salze, die entweder in wässriger oder absoluter Fluorwasserstoffsäure angewandt werden können<sup>3</sup>. Für die katalytische Vereinigung von Acetylen mit Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure dienen Quecksilberverbindungen<sup>4</sup> ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ), die in wässriger Lösung oder Suspension in Gegenwart von Halogenwasserstoff eingesetzt werden. Beim Einleiten von Acetylen in eine auf 90° erwärmte wässrige Salzsäure, die etwas Mercurichlorid enthält, entsteht in 75—80% Ausbeute Vinylchlorid<sup>5</sup>. Nach I. OSTROMISLENSKY<sup>5</sup> soll sich dabei folgender Reaktionsverlauf abspielen:



Beim Durchleiten von Acetylen-Chlorwasserstoff-Gemischen bildet sich das leicht flüchtige Vinylchlorid auch in folgenden Katalysatorlösungen: 1. in einem wasserfreien Gemisch von  $\text{SnCl}_4$  mit 0,75—1%  $\text{HgCl}_2$  bei 55—80°<sup>6</sup> und 2. in einer wässrigen Lösung, die außer freier Salzsäure Cuprochlorid und Alkali- bzw. Erdalkali- oder Ammoniumchlorid enthält bei Temperaturen zwischen 20—65°, wobei die Salzsäurekonzentration durch Einleiten von Chlorwasserstoff aufrechterhalten wird<sup>7</sup>.

**Dihalogenäthane.** Auch die zweite Stufe der Halogenwasserstoffanlagerung kann in flüssiger Phase erfolgen; wobei sich aus Vinylhalogenid und Chlorwasserstoff je nach den Reaktionsbedingungen die beiden isomeren Dihalogenäthane bilden können. 1,1-Dichloräthan bildet sich bei der Umsetzung von Vinylchlorid mit Chlorwasserstoff in nichtwässriger Phase unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid als Katalysatoren<sup>8</sup>. Die Anlagerung von Bromwasserstoff an Vinylbromid ohne Vermittlung von Katalysatoren haben zuerst M. REBOUL<sup>9</sup> und J. P. WIBAUT<sup>10</sup> beschrieben; dabei bildet sich in wässriger

<sup>1</sup> M. REBOUL: Jahresbericht 1872, 304. — Siehe BEILSTEIN Bd. 1, S. 235.

<sup>2</sup> M. BERTHELOT: Liebigs Ann. Chem. 182, 122 (1864). — SEMENOW: Z. Chem. 1865, 725 u. a. — Siehe BEILSTEIN Bd. 1, S. 236.

<sup>3</sup> J. SÖLL, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 641878; Chem. Zbl. 1937 I, 3714 ( $\text{HgO}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgF}_2$ ).

<sup>4</sup> Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 288584, Chem. Zbl. 1915 II, 1225.

<sup>5</sup> Naugatuck Chemical. Comp.: Amer. P. 1541174, Chem. Zbl. 1925 II, 1795.

<sup>6</sup> W. J. TOUSSAINT, Carbid u. Carbon Chemical. Corp.: Amer. P. 1926638; Chem. Zbl. 1935 I, 2894.

<sup>7</sup> G. A. PERKINS, Carbid u. Carbon. Chemical. Corp.: Amer. P. 1934324, Chem. Zbl. 1935 I, 2894.

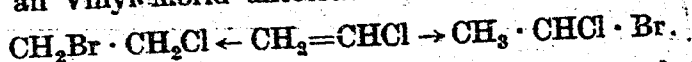
<sup>8</sup>  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{FeCl}_3$  in Lösungsmitteln wie Vinylchlorid, Dichloräthan, Trichloräthan und Tetrachloräthan bei 10—135°. — H. S. NUTTING, P. S. PETRIE, M. E. HUSCHEN, Dow. Chemical Co.: Amer. P. 2007144, Chem. Zbl. 1935 II, 3829. — Consortium I. elektrochem. Industrie: F. P. 801490, Chem. Zbl. 1936 II, 3192.

<sup>9</sup> Liebigs Ann. Chem. 155, 30 (1870).

<sup>10</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 50, 313 (1931), Chem. Zbl. 1931 I, 2857. — Siehe auch G. N. BURKHARDT, W. COCKER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 50, 837 (1931); Chem. Zbl. 1931 II, 1997.



Bromwasserstoffsäure ( $d = 1,6-1,7$ ) oder in Bromwasserstoffsäure in Eisessig 1,1-Dibromäthan. Mit steigender Konzentration der Bromwasserstoffsäure bildet sich neben 1,1-Dibromäthan auch 1,2-Dibromäthan. Allerdings ist bei diesen Untersuchungen der wichtige Einfluß des Sauerstoffs auf die Anlagerungsrichtung der Bromwasserstoffsäure noch nicht berücksichtigt worden. Diese Einflüsse haben M. S. KHARASCH und C. W. HANNUM<sup>1</sup> sehr eingehend bei der Bromwasserstoffanlagerung an Vinylchlorid untersucht.



Vinylchlorid ist eine sehr leicht oxydierbare Substanz, bei der die Anlagerungsrichtung des Bromwasserstoffs durch Peroxyde stark beeinflusst wird. In Gegenwart von Benzoylperoxyd oder Ascaridol bildet sich 1,2-Chlorbromäthan, in Gegenwart von Eisenchlorid, das die Peroxyde zerstört oder in Gegenwart von Oxydationsverzögerern ist 1,1-Chlor-Bromäthan das ausschließliche Anlagerungsprodukt. In Essigsäure, Nitrobenzol und Mesitylen kann man auch ohne Zusatz von Stoffen, die die Oxydation verzögern, etwas 1,1-Chlor-bromäthan erhalten. Die Anwesenheit von *p*-Thiokresol oder Diphenylamin ergibt bis zu 100% 1,1-Chlor-brom-äthan.

#### b) Reaktionen in der Gasphase.

Die chemische Fabrik *Griesheim-Elektron*<sup>2</sup> hat ein Verfahren beschrieben, nach dem aus Acetylen-Chlorwasserstoff-Gemischen bei 180° an einem Quecksilberchlorid- bzw. -bromidkontakt Vinylchlorid oder bei 200° mit Bromwasserstoff Vinylbromid bzw. Äthylidenbromid gebildet werden. Später haben dann J. P. WIBAUT und J. VAN DALFSEN<sup>3</sup> eingehend die Wirkung verschiedener Kontakte auf die Chlorwasserstoffanlagerung an Acetylen untersucht. Dabei ergab sich Folgendes: Quecksilberchlorid katalysiert nur die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Acetylen, nicht aber die Chlorwasserstoffanlagerung an Vinylchlorid; Zinkchlorid hingegen katalysiert vor allem die Chlorwasserstoffanlagerung an Vinylchlorid, wobei sich 1,1-Dichlor-äthan bildet. Eine äquimolekulare Menge von HgCl<sub>2</sub> und ZnCl<sub>2</sub> auf Kohle gibt 57% Vinylchlorid und 31% 1,1-Dichloräthan. Die Wirkung des Quecksilberchlorids ist vom Verteilungszustande abhängig<sup>4, 5</sup>. HgCl<sub>2</sub> auf *Silicagel* niedergeschlagen ergibt bei guter katalytischer Wirksamkeit bei 190° mit strömenden Acetylen-Chlorwasserstoff-Gemischen in 96—99% Ausbeute Vinylchlorid. HgCl<sub>2</sub> ohne Träger war bei diesen Versuchen nur mäßig wirksam, während sich HgCl<sub>2</sub>-Dampf als unwirksam erwies. Bei Versuchen mit ruhenden Acetylen-Chlorwasserstoff-Gemischen wurde auch in Gegenwart von HgCl<sub>2</sub>-Dampf eine Ausbeuteerhöhung beobachtet; es ist aber möglich, daß diese Wirkung von HgCl<sub>2</sub> ausgeht, das an der Gefäßwand adsorbiert ist. Außer

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 56, 712 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 218. — Siehe auch M. S. KHARASCH, J. G. MCNAB, M. C. MCNAB: J. Amer. chem. Soc. 57, 2403 (1935); Chem. Zbl. 1936 I, 4894 (Methylacetylen).

<sup>2</sup> Chemische Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 278 249, Chem. Zbl. 1914 II, 900.

<sup>3</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51 (4), (13), 636 (1932); Chem. Zbl. 1932 II, 2443. — J. VAN DALFSEN, J. P. WIBAUT: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53 (4) (15), 489 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 2354. Siehe auch Dow. Chemical Co.: Chem. Zbl. 1935 II, 2580, Amer. P. 1990968.

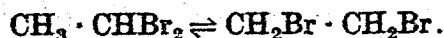
<sup>4</sup> J. VAN DALFSEN, J. P. WIBAUT: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53, (4), (15), 489 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 2354.

<sup>5</sup> Halogenwasserstoffanlagerung an Acetylen in der Gasphase (180—250°) in Gegenwart eines Doppelsalzes aus Quecksilberchlorid und Alkali- und Erdalkalichloriden, wie z. B.: HgCl<sub>2</sub> · 2KCl, HgCl<sub>2</sub> · BaCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub> · NaCl, HgCl<sub>2</sub> · CaCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub> · 2SrCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub> · 3KCl, HgCl<sub>2</sub> · NaCl · KCl, siehe A. B. JARS, B. F. Goodrich Co.: Amer. P. 2225635, Chem. Zbl. 1941 II, 1327.

Quecksilberchlorid dienen auch aktive Kohle, die mit Quecksilberdampf<sup>1</sup> oder mit Halogenwasserstoffsäuren<sup>2</sup> oder mit Phosphorsäure<sup>3</sup> aktiviert ist, sowie verschiedene Metallechloride<sup>4</sup> auf oberflächenaktiven Stoffen (aktive Kohle oder Silicagel) als Katalysatoren dieser Anlagerungsreaktionen.

Nach einem Patente der Chemischen Fabrik von Heyden AG.<sup>5</sup> kann die Bildung der Vinylhalogenide auch beim Durchleiten eines Gemisches aus gleichen Raumteilen an Bromwasserstoff und Acetylen durch eine Schmelze von halogenwasserstoffsäuren Salzen der Amine<sup>6</sup> bei 215—230° erfolgen, in denen die Metallsalzkatalysatoren enthalten sind.

Die Anlagerung von Bromwasserstoff an Acetylen geht nach J. P. WIBAUT<sup>7</sup> langsamer vor sich als die Bromwasserstoffanlagerung an Vinylbromid. Bei 100° bildet sich bei Gegenwart von Asbest kein Vinylbromid. HgBr<sub>2</sub> auf Asbest, sowie FeBr<sub>3</sub> auf Bimsstein ergeben bei 100°, 150° und 200° neben Vinylbromid überwiegend 1,2-Dibromäthan. BiCl<sub>3</sub> und SbCl<sub>3</sub> führen bei 100° zu einem Gemisch der beiden isomeren Dibrom-äthane. Die Richtung der Anlagerung von Bromwasserstoff an Vinylbromid wird nach WIBAUT durch die Art des Kontaktes bestimmt<sup>8</sup>. In diesem Zusammenhange muß darauf hingewiesen werden, daß sich bei höheren Temperaturen insbesondere am Kontakt eine Umlagerung der isomeren Dibromäthane ergeben kann<sup>9</sup>.



Als Vorläufer jener Erkenntnisse über die Beeinflussung der Anlagerungsrichtung, die später als Peroxydeffekt bezeichnet wurde (siehe S. 25), kann man vielleicht die Beobachtungen W. BAUERS<sup>10</sup> auffassen, der im Jahre 1924 feststellte, daß in Gegenwart von Gasen und Dämpfen, die oxydierende Eigenschaften haben, wie Stickoxyde, Sauerstoff, ozonisierte Luft u. a., aus Acetylen und Bromwasserstoff sich 1,2-Dibromäthan bildet.

<sup>1</sup> Bei 130° wird ein mit Quecksilberdampf beladenes Acetylen-Chlorwasserstoff-Gemisch über aktive Kohle geleitet: I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 492 980, Chem. Zbl. 1939 I, 249.

<sup>2</sup> Aktive Kohle wird bei 400° mit Halogenwasserstoffsäuren behandelt. Der Katalysator wirkt zwischen 100—300°. — J. PH. BAXTER, Imp. Chemical Ind. Ltd.: E. P. 349 017, Chem. Zbl. 1931 II, 1753.

<sup>3</sup> Die Kohle wird durch Behandlung mit Säuren, z. B. Phosphorsäure, aktiviert und die überschüssige Säure herausgewaschen. — I. G. Farbenindustrie, AG.: F. P. 685 409, Chem. Zbl. 1931 I, 3287. — F. K. FERTSCH, I. G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 1 903 894, Chem. Zbl. 1933 II, 279.

<sup>4</sup> Chloride des Bi, Sb, Ba, Sr, Ca, Mg, V, Al, Zn, Fe. — Consortium f. elektrochem. Industrie: F. P. 684 836, Chem. Zbl. 1930 II, 2957; E. P. 339 093, Chem. Zbl. 1931 I, 2264. — Gleiche Volumina Acetylen und Chlorwasserstoff ergeben bei 200° mit einem Katalysator von BiCl<sub>3</sub>, der auf hochaktiver Kohle niedergeschlagen ist, pro Stunde und Liter Katalysatormasse 100 g Vinylchlorid und 8—10 g 1,1-Dichloräthan.

<sup>5</sup> DRP. 709 000, Chem. Zbl. 1941 II, 2495.

<sup>6</sup> Zum Beispiel das aus rohem Pyridinbasengemisch hergestellte Bromhydrat, in dem als Katalysator Cadmiumbromid enthalten ist.

<sup>7</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 50, 313 (1931); Chem. Zbl. 1931 I, 2857; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35, 604 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 2012.

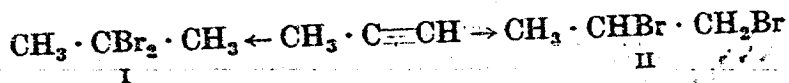
<sup>8</sup> Glaswolle führt bei 100 und 200° zu 1,2-Dibromäthan, Asbest gibt ein Gemisch, das in der Hauptsache aus 1,2-Dibromäthan und wenig 1,1-Dibromäthan besteht. HgBr<sub>2</sub> auf Asbest gibt 80—90% 1,1-Dibromäthan, doch ist die Gesamtausbeute kleiner als bei der Anwendung von Glaswolle als Kontakt. BiBr<sub>3</sub>, SbBr<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, FeBr<sub>3</sub> auf Asbest geben Gemische der beiden isomeren Dibromäthane.

<sup>9</sup> AL. FAWORSKI, Liebigs Ann. Chem. 354, 356 (1907); Chem. Zbl. 1907 II, 1057. — Umlagerung der Dichloräthane. G. H. COLEMAN, Dow. Chemical. Co.: Amer. P. 1 900 276, Chem. Zbl. 1933 I, 3364.

<sup>10</sup> W. BAUER, Röhm & Haas AG.: DRP. 394 194, Chem. Zbl. 1924 II, 1022; Amer. P. 1 540 748, Chem. Zbl. 1925 II, 1563.

## 2. Alkine.

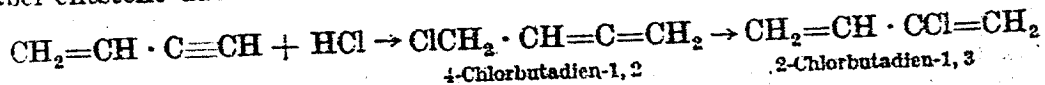
Fluorwasserstoff kann sich an Homologe des Acetylens auch ohne Mitwirkung von Katalysatoren anlagern. Die Beeinflussung der Anlagerungsrichtung von Bromwasserstoff an Methylacetylen haben M. S. KHARASCH und seine Mitarbeiter näher untersucht<sup>1</sup>. An der Luft, im Vakuum oder in Gegenwart von



Diphenylamin bzw. Thiokresol entsteht ausschließlich 2,2-Dibrompropan (I); in Gegenwart von Ascaridol hingegen bildet sich bei  $-35$  bis  $-40^\circ$  ausschließlich 1,2-Dibrompropan (II). Analoge Ergebnisse berichteten auch andere Autoren bei einer Untersuchung des Butylacetylen<sup>2</sup>.

## 3. Monovinylacetylen und Divinylacetylen.

W. H. CAROTHERS stellte mit seinen Mitarbeitern fest<sup>3</sup>, daß sich an das Monovinylacetylen Chlorwasserstoff zuerst an den Stellen 1 und 4 anlagert. Dabei entsteht das 4-Chlorbutadien-1,2, das durch Umlagerung in das 2-Chlor-



butadien-1,3 (Chloropren) übergeht. Bei einer normalen nicht durch Umlagerungsreaktionen wesentlich beeinflussten Anlagerungsreaktion hatten sich nach 7 Stunden 43% des Vinylacetylens mit Chlorwasserstoff umgesetzt; dabei waren die beiden isomeren Chlorbutadiene, das 4-Chlor-butadien-1,2 und das 2-Chlor-butadien-1,3, im Verhältnis 1:2,2 entstanden. Ein Zusatz von Calciumchlorid verändert das Verhältnis der Isomeren nicht, beschleunigt aber die Reaktion; in der Hälfte der Zeit hatten sich dabei schon 40% des Monovinylacetylens umgesetzt. Mit steigender Temperatur, durch Erhöhung der Chlorwasserstoffkonzentration und durch Verlängerung der Einwirkungszeit nimmt die Menge des bei der Anlagerungsreaktion sich bildenden 4-Chlor-butadiens-1,2 ab. In Gegenwart von Kupferchlorür gelingt es Monovinylacetylen schon bei  $20^\circ$  in 4 Stunden zu 90% in 2-Chlorbutadien-1,3 umzusetzen<sup>4</sup>. Um die Löslichkeit des Kupferchlorür-katalysators zu erhöhen, kann man nach A. M. COLLINS noch andere Salze der Halogenwasserstoffsäuren, wie vor allem Ammoniumchlorid, dann die Chloride des Ca, Li, Na, K, Rb, Cs, dann aber auch Tributylammoniumchlorid oder Pyridinchlorhydrat zusetzen<sup>5</sup>. Die Umwandlung von 4-Chlorbutadien-1,2 in 2-Chlor-butadien-1,3 beschleunigen

<sup>1</sup> M. S. KHARASCH, J. M. McNAB, M. C. McNAB: J. Amer. chem. Soc. 57, 2463 (1935); Chem. Zbl. 1936 I, 4894.

<sup>2</sup> CH. A. YOUNG, R. R. VOGT, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 58, 1806 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 4002.

<sup>3</sup> W. H. CAROTHERS, J. WILLIAMS, A. M. COLLINS, J. E. KIRBY: J. Amer. chem. Soc. 53, 4203 (1931); Chem. Zbl. 1932 I, 40. — W. H. CAROTHERS, G. J. BERCHET, A. M. COLLINS: J. Amer. chem. Soc. 54, 4066 (1932); Chem. Zbl. 1933 I, 402.

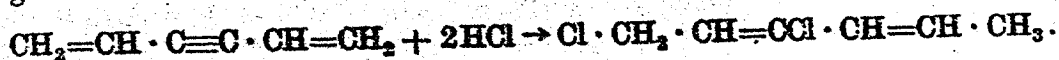
<sup>4</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co.: F. P. 721532, Chem. Zbl. 1932 II, 2107. Reaktionsansatz: 50 g Monovinylacetylen, 175 ccm HCl (D 1,19), 25 g  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , 10 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Kontinuierliches Verfahren siehe z. B.: E. I. du Pont de Nemours & Co.: F. P. 840447, Chem. Zbl. 1939 II, 945. Verfahren in Gegenwart organischer Lösungsmittel, wie Toluol, Xylol, Petroleum: GR. A. PERKINS, Carbid u. Carbon Chemicals Corp.: Amer. P. 2027550, Chem. Zbl. 1936 II, 1796.

<sup>5</sup> A. M. COLLINS, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1950435, Chem. Zbl. 1936 I, 1708.

nicht nur Chlorwasserstoff, sowie Kupferchlorür enthaltende Salzsäure, sondern auch eine Reihe weiterer Stoffe, wie Kupferoxyd und Wasser,  $\text{CuCl}_2$ <sup>1</sup>,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AuCl}_3 + \text{HCl}$ <sup>2</sup>, die Chloride des Quecksilbers, Calciums und Magnesiums, aber auch Ätzkali, heißes Chinolin und Erhitzen in Gegenwart von Silicagel<sup>2</sup>. Die Angaben von CAROTHERS und seinen Mitarbeitern haben auch eine Reihe russischer Chemiker bestätigt<sup>3</sup>. Neuere Patente auf diesem Gebiete haben gezeigt, daß zur Darstellung von 2-Chlor-butadien-1,2 (Chloropren) es nicht notwendig ist, das Monovinylacetylen zu isolieren; man kann in einem Reaktionsgang das Acetylen zu Monovinylacetylen polymerisieren und es durch Chlorwasserstoffanlagerung in 2-Chlor-butadien-1,3 (Chloropren) verwandeln<sup>4</sup>.

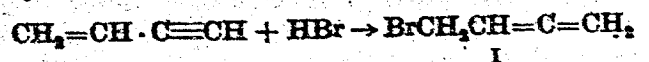
In einem Patente der *I.G. Farbenindustrie AG.* wurde auch die Chlorwasserstoffanlagerung an Monovinylacetylen in der Gasphase an einem Kontakt aus aktiver Kohle in Gegenwart von Metallen oder Metallsalzen beschrieben<sup>5</sup>.

Die Halogenwasserstoffanlagerung an homologe Vinylacetylene gelingt nach W. H. CAROTHERS und D. D. COFFMAN<sup>6</sup> am besten in Salzsäure, die Kupferchlorür und Salmiak enthält; sie führt unter diesen Bedingungen zu den homologen 2-Chlor-butadienen-1,3.



In 12 n-Salzsäure kann man nach D. D. COFFMAN, J. A. NIEUWLAND und W. H. CAROTHERS<sup>7</sup> in Gegenwart von Kupferchlorür 2 Mol. Chlorwasserstoff an Divinyl-acetylen anlagern; man erhält dabei 1,3-Dichlor-hexadien-2,4.

Nach demselben Reaktionsschema und unter denselben Bedingungen wie die Chlorwasserstoffanlagerung vollzieht sich auch die Bromwasserstoffanlagerung an Monovinylacetylen. Dabei entsteht neben 2-Brom-butadien-1,3 (II) auch



I



II

III

2,4-Dibrombuten-2 (III), dessen Bildung sehr begünstigt ist (siehe S. 30)<sup>8</sup>. W. H. CAROTHERS und G. J. BERCHET<sup>9</sup> gelang es nachzuweisen, daß auch hier als erstes Anlagerungsprodukt wahrscheinlich das 4-Brom-butadien-1,2 (I) entsteht, das sich sehr rasch unter dem Einflusse der Kupferbromür enthaltenden Bromwasserstoffsäure oder auch unter dem Einflusse von wasserfreiem Eisenchlorid in das 2-Brom-butadien-1,3 (Bromopren) (II) umlagert.

<sup>1</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co.: F. P. 721532, Chem. Zbl. 1932 II, 2107.

<sup>2</sup> W. H. CAROTHERS, E. I. du Pont de Nemours: Amer. P. 2104789, Chem. Zbl. 1933 I, 4108. — Siehe auch Anm. 3, S. 35.

<sup>3</sup> N. D. ZELINSKY, N. S. KOSLOW, R. S. STEB: Chem. Zbl. 1935 I, 1946. — A. L. KLEBANSKI, L. G. ZJURICH, J. M. DOLGOPOLSKI: Ebenda 1935 II, 3842. — A. J. SACHAROWA: Ebenda 1938 II, 4216.

<sup>4</sup> A. M. COLLINS, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1950435, Chem. Zbl. 1936 I, 1708. — A. L. KLEBANSKI, J. W. TRENNER: Russ. P. 46916, Chem. Zbl. 1936 II, 3852.

<sup>5</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 805258, Chem. Zbl. 1937 I, 2022.

<sup>6</sup> J. Amer. chem. Soc. 54, 4071 (1932); Chem. Zbl. 1933 I, 403; Amer. P. 1950441, ebenda 1934 II, 1037. — R. A. JACOBSON, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1950440, Chem. Zbl. 1934 II, 1037. — Siehe auch A. J. SACHAROWA: Ebenda 1938 II, 4216.

<sup>7</sup> J. Amer. chem. Soc. 55, 2048 (1933); Chem. Zbl. 1933 II, 365.

<sup>8</sup> W. H. CAROTHERS, A. M. COLLINS, J. E. KIRBY: J. Amer. chem. Soc. 55, 786 (1933); Chem. Zbl. 1933 I, 5669.

<sup>9</sup> J. Amer. chem. Soc. 55, 2807 (1933); Chem. Zbl. 1933 II, 1663.

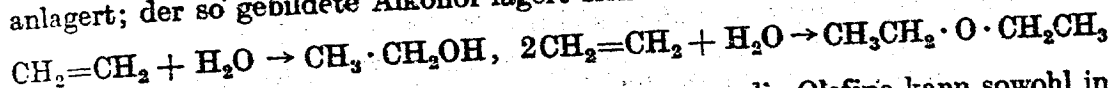
## C. Anlagerung von Wasser.

## I. Anlagerung von Wasser an zweifache Atombindungen.

## 1. Einfache Olefine.

## a) Alkoholbildung.

Die Wasseranlagerung an Olefine kann in verschiedener Weise erfolgen: aus einem Molekül Olefin und einem Molekül Wasser kann sich der entsprechende Alkohol und aus zwei Molekülen Olefin und einem Molekül Wasser der entsprechende Äther bilden. Im zweiten Fall wird man aller Wahrscheinlichkeit nach annehmen müssen, daß sich dabei zuerst ein Molekül Wasser an das Olefin anlagert; der so gebildete Alkohol lagert sich an ein weiteres Olefinmolekül an,



wobei der Äther entsteht. Die Wasseranlagerung an die Olefine kann sowohl in der flüssigen Phase, als auch in der Gasphase erfolgen.

*Reaktionen in der flüssigen Phase.* Wasser lagert sich an die Doppelbindung der Olefine auch bei höheren Temperaturen direkt nicht an. In Kohlenwasserstoffen, die durch ihre Struktur zur Wasseranlagerung besonders geeignet sind, gelingt es hingegen leicht, vor allem unter dem katalytischen Einfluß von Säuren, Wasser anzulagern. Die katalytische Wirksamkeit der Säuren ist, wie z. B. aus den Messungen von A. MICHAEL und R. F. BRUNEL<sup>1</sup> hervorgeht, annähernd proportional dem Dissoziationsgrade der Säuren<sup>2</sup>.

Am wirkungsvollsten sind in ihrem katalytischen Einfluß 1. die starken anorganischen Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, Salzsäure und die anderen Halogenwasserstoffsäuren, dann die Salpetersäure und Phosphorsäure; 2. die aromatischen Sulfonsäuren, wie Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure oder Naphthalinsulfonsäuren u. a. m.; 3. Stoffe, die als Ansolvosäuren im Sinne MEERWEINS zu gelten haben, z. B. die aus Chlorzink gebildeten Hydroxosäuren oder die aus Borfluorid sich bildenden Borfluorid-dihydrate und zahlreiche andere Metallsalze, 4. in geringerem Ausmaße auch schwächere organische Säuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure; 5. Salze schwacher organischer Basen<sup>3</sup>. Da die Kohlenwasserstoffe wasserunlöslich sind, empfiehlt es sich oft, bei den Wasseranlagerungsreaktionen Lösungsmittel, wie Essigsäure, Alkohol<sup>4</sup>, Aceton<sup>5, 6</sup>, Äther<sup>6</sup>, zuzusetzen, um bessere Mischungsverhältnisse zwischen den Kohlenwasserstoffen und den Hydratisierungsmitteln herbeizuführen.

Die katalytische Wirkung der Säuren bei der Wasseranlagerung kann man in den meisten Fällen auf die intermediäre Bildung von Estern oder zumindestens

<sup>1</sup> Amer. chem. Journ. 48, 267 (1912); Chem. Zbl. 1912 II, 1768.

<sup>2</sup> Untersucht wurde die Wasseranlagerung an Trimethyläthylen und asymm. Dimethyläthylen in Gegenwart von H<sub>3</sub>, HBr, HCl, Cl<sub>2</sub>C, COOH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>H, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Oxalsäure, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, parallel mit der Esterhydrolyse.

<sup>3</sup> Siehe z. B. F. A. BENT, S. N. WIK: Amer. P. 2036317, Chem. Zbl. 1936 II, 1061. Die Wasseranlagerung erfolgt in Gegenwart organischer Stickstoffbasen (0,1—25%) und ihren Salzen bei höheren Temperaturen und Drucken. An Basen nennt das Patent Isopropylamin, Diäthylamin, Anilin, Naphthylamin, Diphenylamin, 2-Aminopyridin, 2,6-Diamino-pyridin, Acetamid, Indol, Piperidin, als Salze z. B. mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

<sup>4</sup> A. WIGGERS: Liebigs Ann. Chem. 33, 358 (1840); 57, 247 (1846). — F. FLAWITZKY: Ber. dtsch. chem. Ges. 12, 1022 (1879).

<sup>5</sup> Dr. Schmitz & Co., Düsseldorf: DRP. 212893, Chem. Zbl. 1900 II, 1024.

<sup>6</sup> O. ASCHAN: Chem. Zbl. 1919 I, 935.

auf die Bildung von Aquoverbindungen von Estern im Sinne MEERWEINS, wie z. B.  $[R_2CHOH]X$ , zurückführen. Die durch Säuren katalysierte Wasseranlagerung beginnt demnach mit einer Säureanlagerung an die Doppelbindung, der dann die sofortige Spaltung des Esters folgt, wobei der Alkohol in Freiheit gesetzt wird. Diese Art der Wasseranlagerung ist nur möglich, wenn durch Substitutionseinflüsse auf die Doppelbindung die Anlagerung schon verdünnterer Säuren möglich ist und auch die Verseifung des sauren Esters leicht zustande kommt. Hingegen ist dieser Vorgang bei der Wasseranlagerung in jenen Fällen nicht möglich, in denen die verdünnte Säure sich an die Doppelbindung entweder nicht oder nur sehr langsam anlagert, bzw. die durch konzentriertere Säuren gebildeten Säureester in dem bei ihrer Bildung vorhandenen Reaktionsmilieu nicht mehr verseift werden. In diese Gruppe von Hydratisierungen fallen sehr viele in der Technik besonders wichtige Reaktionen, wie z. B. die Alkoholvergewinnung aus Äthylen oder die Gewinnung niedriger sekundärer Alkohole aus den Krackgasen. Bei diesen Olefinen wird als erste Reaktionsstufe durch Absorption des Olefins z. B. in Schwefelsäure, der Schwefelsäureester gebildet, der dann nach entsprechender Verdünnung der Lösungen verseift wird, wobei die Alkohole in Freiheit gesetzt werden. Diese über zwei Reaktionsstufen verlaufenden Anlagerungsreaktionen werden in dem Beitrag nur insoweit berücksichtigt, als die Anlagerung der Schwefelsäure an Olefine durch Katalysatoren beeinflussbar ist (siehe S. 115 ff.) oder als durch den Zusatz von Katalysatoren bei der Wasseranlagerungsreaktion Nebenreaktionen, wie z. B. Polymerisationen, zu vermeiden sind (siehe S. 42). Es gibt aber auch Fälle, wo man annehmen muß, daß die Wasseranlagerung nicht über die Schwefelsäureester, sondern direkt erfolgt. B. T. BROOKS und I. HUMPHREY<sup>1</sup> haben gezeigt, daß z. B. Hexene mit 100% Schwefelsäure oder reiner Benzolsulfosäure keinen Alkohol bilden. 85% Schwefelsäure ergibt eine höhere Alkoholausbeute als 94% Schwefelsäure. Amylene, Hexene und Heptene werden unter 15° von 85% Schwefelsäure aufgenommen und geben beim langsamen Aufschütten auf Eis klare bernsteinfarbige Lösungen, die schon entsprechende Mengen an freiem Alkohol enthalten. In den sauren Lösungen befinden sich noch beträchtliche Mengen an Alkylschwefelsäuren, die aber unter den Bedingungen der Isolierung der freien Alkohole noch nicht verseift sein konnten. J. F. NORRIS und J. M. JOUBERT<sup>2</sup> stellten fest, daß Trimethyläthylen oder asymm. Dimethyläthylen beim Lösen in Schwefelsäure keine Schwefelsäureester zu bilden scheinen, daß aber trotzdem beim Sättigen der Lösung mit Ammonsulfat tertiärer Amylalkohol abgeschieden wird. Zur Erklärung dieser Reaktionsverläufe könnte man sich vorstellen, daß in diesem Zusammenhange sich vielleicht das Monohydrat der Schwefelsäure ( $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ) anlagert, und daß die aus dem Monohydrat und dem Olefin gebildeten sauren Ester natürlich ganz andere Eigenschaften haben können als die gewöhnlichen Alkylschwefelsäuren (siehe auch Handbuch der Katalyse Bd. 2, S. 95, 139 ff.).

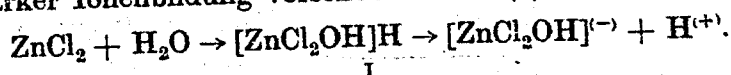
Chlorzink, aber auch andere Metallchloride oder Metallsalzlösungen, zeigen bei der Wasseranlagerung ähnliche katalytische Wirkungen wie starke Mineralsäuren, wie z. B. Schwefelsäure. H. MEERWEIN<sup>3</sup> hat in seinen grundlegenden Untersuchungen über die Ansolvosäuren die Erklärung dieser katalytischen Wirkung gegeben. Ansolvosäuren sind nach MEERWEIN Stoffe, die unter Komplexbildung die Anionen einer schwach dissoziierten Verbindung so festzuhalten

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 40, 822 (1918); Chem. Zbl. 1918 II, 522.

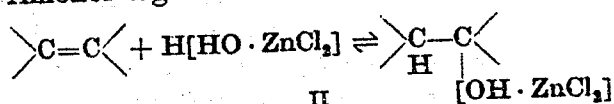
<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. 49, 873 (1927); Chem. Zbl. 1927 I, 2721.

<sup>3</sup> Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 896.

vermögen, daß das Dissoziationsgleichgewicht der schwach dissoziierten Stoffe zugunsten starker Ionenbildung verschoben wird (I).



Die sich aus Chlorzink und Wasser bildende Hydroxosäure hat die Stärke einer starken Mineralsäure; sie kann sich so wie eine Mineralsäure unter Esterbildung an die Doppelbindung anlagern, wobei als Zwischenprodukt der Wasseranlagerung intermediär der Ester der Hydroxosäure des Chlorzinks entsteht, dessen Zerlegung dann den Alkohol ergibt.



Die Formulierung dieser Reaktion zeigt (II), daß unter entsprechenden Reaktionsbedingungen auch der Zerfall der Ester der Hydroxosäure in das Olefin eintreten kann, woraus sich die Wirkung des Chlorzinks als wasserabspaltender Katalysator erklärt. Das von H. MEERWEIN<sup>1</sup> am besten und genauesten untersuchte Beispiel ist die Umwandlung von *Camphen* unter Wasseraufnahme in *Isoborneol* unter dem Einflusse von Chlorzink. Dabei bildet sich aus *Camphen* zuerst der Chlorzinkhydroxoester des *Camphenhydrats*, das sich dann weiter in den *Isoborneolester* der Chlorzinkhydroxosäure umlagert (siehe auch S. 49).

Auch das Borfluorid hat sich als besonders wirksamer Komplexbildner erwiesen. Das von H. MEERWEIN<sup>2</sup> genauer untersuchte Borfluoriddihydrat  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hat stark saure Eigenschaften und bildet mit Propylen die Borfluoridverbindung des *Isopropylalkohols*. Die katalytische Wirkung besteht hier darin, daß sich aus Borfluorid und Wasser das stark sauer reagierende Dihydrat und damit eine zur Anlagerung besonders befähigte Verbindung bildet.

In diesem Zusammenhange muß noch auf eine Reihe von kinetischen Arbeiten verwiesen werden, in denen wertvolle Messungen über die durch Säuren katalysierte Wasseranlagerungsreaktionen sowohl bei leichter, als auch bei schwerer reaktionsfähigen Olefinen enthalten sind. So hat H. J. LUCAS<sup>3</sup> mit einer Reihe von Mitarbeitern die Kinetik der Wasseranlagerungsreaktionen an *Trimethyläthylen* und *asymm. Dimethyläthylen* näher untersucht. Bei der Hydratisierungsreaktion des *asymm. Dimethyläthylens* wurde die katalytische Wirkung verdünnter Salpetersäure eingehend kinetisch studiert und aus den Messungen dann das Gleichgewicht zwischen *asymm. Dimethyläthylen* und tertiärem *Butylalkohol* festgestellt. Der Einfluß von Silberionen auf die Hydratationsgeschwindigkeit wurde in einer späteren Arbeit kinetisch analysiert und zu erklären versucht<sup>4</sup>. Auch über die Hydratisierung von *Trimethyläthylen* haben H. J. LUCAS und YUN PU LIU<sup>5</sup> ähnliche Untersuchungen durchgeführt. Die Wasseranlagerung verläuft in verdünnter Salpetersäure hier langsamer als beim *asymm. Dimethyl-*

<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 453, 16 (1927); Chem. Zbl. 1927 I, 2540; Liebigs Ann. Chem. 455, 241 ff. (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 897.

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 411 (1933); Chem. Zbl. 1933 I, 2385. — H. MEERWEIN, W. PANNWITZ: J. prakt. Chem. 141, 126 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 1528.

<sup>3</sup> H. J. LUCAS, W. F. EBERZ: J. Amer. chem. Soc. 56, 460 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 1757. — W. F. EBERZ, H. J. LUCAS: J. Amer. chem. Soc. 56, 1230 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 2662.

<sup>4</sup> W. F. EBERZ, H. J. WELGE, DON M. YOST, H. J. LUCAS: J. Amer. chem. Soc. 59, 45 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 3182. — Siehe auch S. WINSTEIN, H. J. LUCAS: J. Amer. chem. Soc. 60, 833 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 1741 (Koordinationskomplex mit Silberionen).

<sup>5</sup> J. Amer. chem. Soc. 56, 2138 (1934); Chem. Zbl. 1935 II, 2880.

äthylen. Der katalytische Einfluß verdünnter Säuren in 0,1-molaren Lösungen nimmt in folgender Reihenfolge ab: Dithionsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, p-Toluolsulfensäure, Pikrinsäure, Oxalsäure, Essigsäure.

F. M. MAJEWSKI und L. F. MAREK<sup>1</sup> haben die Wasseranlagerung an Propylen zwischen 160—290° und zwischen 95—503 at in flüssiger und gasförmiger Phase (über 220°) unter dem Einfluß von verdünnter Phosphorsäure als Katalysator im statischen System untersucht. Als Hauptprodukt dieser Reaktion entstand Isopropylalkohol und als Nebenprodukte Polymerisationsprodukte des Propylens. Beim Arbeiten in der flüssigen Phase bilden sich diese Nebenprodukte nur in sehr untergeordnetem Ausmaße. In der Gasphase bilden sich diese Nebenprodukte mit zunehmendem Druck und steigender Temperatur in immer größer werdender Menge. Bei 240° und bei noch höheren Temperaturen bildet sich der Isopropylalkohol fast augenblicklich. Längere Verweilzeiten führen zu vermehrter Ätherbildung und verstärkter Polymerisation.

Das Verhalten der Olefine bei den Hydratisierungsreaktionen ist verschieden und abhängig:

1. von der Struktur der Olefine,
2. von der Konzentration und der Menge der zur Hydratisierung angewandten Säure,
3. von der Einwirkungszeit und
4. von der Einwirkungstemperatur.

Substituenten, die die Doppelbindung zu polarisieren vermögen, beeinflussen die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung. Nimmt man das Verhalten der Olefine gegen Schwefelsäure als Vergleichsbasis an<sup>2</sup>, so ergibt sich folgendes: 1. Der Ersatz der Wasserstoffreste der Doppelbindung durch stark elektro-negative Reste<sup>3</sup> vermindert die Reaktionsfähigkeit gegen Schwefelsäure. 2. Der Ersatz der Wasserstoffreste der Äthylengruppe gegen Alkylreste fördert ihre Reaktionsfähigkeit gegen Schwefelsäure. Am reaktionsfähigsten haben sich asymm. Dialkyl-äthylene mit nicht allzu großen Alkylresten erwiesen. Nach A. MICHAEL und R. F. BRUNEL<sup>4</sup> wird asymm. Dimethyläthylen  $[(CH_3)_2C=CH_2]$  in verdünnter Schwefelsäure in einem Drittel bis einem Viertel der Zeit aufgenommen, wie unter gleichen Bedingungen das entsprechende Trimethyl-äthylen  $[(CH_3)_3C=CH(CH_3)]$ ; noch langsamer reagiert, z. B. das Diisobutylene. Das Additionsvermögen des symm. Dimethyl-äthylens  $(CH_3 \cdot CH=CH \cdot CH_3)$  für verdünnte Schwefelsäure ist doppelt so groß wie das des normalen Äthyläthylens  $(C_2H_5CH=CH_2)$ , das Additionsvermögen von asymm. Dimethyläthylen  $[(CH_3)_2C=CH_2]$  ist 60—80mal so groß wie das vom symm. Dimethyläthylen  $[CH_3CH=CH \cdot CH_3]$ . Nach S. GL. PR. PLANT und N. V. SIDGWICK<sup>5</sup> wird Propylen von verdünnter Schwefelsäure leichter aufgenommen als Äthylen. 80 bis 90 proz. Schwefelsäure nimmt Propylen bei 25° mit der gleichen Geschwindigkeit auf, wie Äthylen von 100 proz. Säure bei 70° aufgenommen wird. Bei der Betrachtung der Reaktionsfähigkeit der Olefine gegen Schwefelsäure muß festgehalten werden, daß hier nicht nur die Wasseranlagerung oder Esterbildung, sondern auch die Nebenreaktionen, wie Polymerisationsreaktionen und Isomerisierungen (Umlagerungen) eine Rolle spielen können. Der Zusammenhang, der zwischen

<sup>1</sup> Ind. Engng. Chem. 80, 203 (1938); Chem. Zbl. 1938 I, 4532.

<sup>2</sup> B. T. BROOKS, I. HUMPHRY: J. Amer. chem. Soc. 40, 822 (1918); Chem. Zbl. 1918 II, 522ff.

<sup>3</sup> Siehe zum Beispiel: Zimtsäure, Fumarsäure, Dichloräthylen.

<sup>4</sup> Amer. chem. Journ. 41, 118 (1909); Chem. Zbl. 1909 I, 1227.

<sup>5</sup> J. Soc. chem. Ind. 40, 14 (1921); Chem. Zbl. 1921 III, 25.



der Struktur des Olefins, den Reaktionsbedingungen und der Neigung zur Säureanlagerung oder zur Polymerisation besteht, ist leider noch nicht geklärt<sup>1</sup>. J. F. NORRIS und H. S. DAVIS<sup>2</sup> haben versucht, eine Einteilung der einfachen Olefine in mehrere Klassen durchzuführen, bei der das Verhalten der Olefine gegen Schwefelsäure, die Fähigkeit zur Alkoholbildung und die Fähigkeit zur Polymerisation berücksichtigt wurden:

*Gruppe I.* Der Kohlenwasserstoff ist löslich in 60—70 % Schwefelsäure unter Bildung von tertiären Alkoholen; durch heiße verdünnte oder durch konzentrierte Schwefelsäure erfolgt leicht Polymerisation. In diese Gruppe gehören z. B.: asymm. Dimethyläthylen, Trimethyläthylen, asymm. Methyl-äthyl-äthylen ( $\beta$ -Methyl- $\Delta^u$ -buten).

*Gruppe II.* Die Kohlenwasserstoffe sind fast unlöslich in Schwefelsäure jeder Konzentration. Es bilden sich keine sekundären und nur Spuren tertiärer Alkohole; die Polymerisation erfolgt viel langsamer als bei Gruppe I. In diese Gruppe gehört z. B. das Isopropyläthylen.

*Gruppe III.* Die Kohlenwasserstoffe sind in mäßig konzentrierter Schwefelsäure (z. B. 75—85 %  $H_2SO_4$ ) löslich. Bei sofortiger Hydrolyse nach der Schwefelsäurebehandlung bilden sie sekundäre Alkohole; die Kohlenwasserstoffe sind auch ziemlich leicht polymerisierbar. In diese Gruppe gehören z. B. das  $\Delta^{\beta}$ -Buten,  $\Delta^u$ -Buten,  $\Delta^{\beta}$ -Penten,  $\Delta^u$ -Penten.

Diese Art der Einteilung der Kohlenwasserstoffe ist nicht ohne Widerspruch geblieben<sup>3</sup>. Sie gibt aber in großen Zügen die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Kohlenwasserstoffe wieder und läßt erkennen, daß es möglich ist, durch selektive Absorption der Kohlenwasserstoffe in verschieden konzentrierten Schwefelsäuren eine gewisse Trennung der Olefingemische in den Krackgasen durchzuführen und damit ein technisch sehr wichtiges Problem einigermaßen befriedigend zu lösen<sup>4</sup>.

Über die Richtung der Wasseranlagerung an das Olefin ist festzustellen, daß die Hydroxylgruppe des Alkohols immer am wasserstoffärmsten Kohlenstoffatom der Doppelbindung erscheint. B. T. BROOKS<sup>5</sup> hat versucht, ob es möglich ist, durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd oder Benzoylsuperoxyd auf die Umsetzung zwischen Propylen und 90—92 % Schwefelsäure oder zwischen Penten-1 und 85 % Schwefelsäure die Anlagerung in dem Sinne zu beeinflussen, daß auch primäre Alkohole entstehen. Es bilden sich aber unter allen Reaktionsbedingungen nur sekundäre Alkohole; eine Erscheinung, die mit dem Peroxydeffekt bei der Anlagerung von Bromwasserstoff (siehe S. 25 ff.) vergleichbar wäre, konnte demnach hier nicht festgestellt werden.

Wie schon früher auseinandergesetzt wurde, zeigen viele Kohlenwasserstoffe in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure oder bei höheren Temperaturen die Neigung zur Polymerisation. In vielen Patenten kann man das Bestreben feststellen, beim Arbeiten mit konzentrierteren Säuren durch Zusatz von Katalysatoren die Absorption zu erhöhen und die Polymerisation zu vermeiden oder

<sup>1</sup> Siehe z. B. A. MICHAEL: J. prakt. Chem. 60, 437 (1899). — A. BUTLEROW: Liebigs Ann. Chem. 180, 245 (1876). — N. VL. IPATEFF: Trans. elektrochem. Soc. 71, Preprint 27 (1937); Chem. Zbl. 1937 II, 762. — B. T. BROOKS, I. HUMPHREY: J. Amer. chem. Soc. 40, 822 (1918); Chem. Zbl. 1918 II, 523. — J. F. NORRIS, J. M. JOUBERT: J. Amer. chem. Soc. 49, 873 (1927); Chem. Zbl. 1927 I, 2721. — O. SCHMITZ-DUMONT und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 175 (1937); 71, 205 (1938).

<sup>2</sup> J. Soc. chem. Ind. 48, 70 (1929); Chem. Zbl. 1930 I, 2715.

<sup>3</sup> W. R. ORMANDY, E. C. CRAVEN: J. Soc. chem. Ind. 48, Trans. 293 (1929); Chem. Zbl. 1930 I, 2715.

<sup>4</sup> Siehe z. B. N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: E. P. 341167, Chem. Zbl. 1931 I, 3287, oder B. E. BURK, H. P. LANKELMA, Standard Oil Co.: Amer. P. 2109462, Chem. Zbl. 1933 II, 175. Als Katalysatoren nennt das Verfahren:  $Ag_2SO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $HgSO_4$ ,  $K_2Fe(CN)_6$ .

<sup>5</sup> J. Amer. chem. Soc. 56, 1998 (1933); Chem. Zbl. 1935 I, 691.

die Hydratisierung in verdünnteren Säuren bei höheren Temperaturen und Drucken unter Mitwirkung von Katalysatoren durchzuführen.

Zur ersten Gruppe von Verfahren gehören z. B. die Patente der *N. V. de Bataafschen Petroleum Mij.*<sup>1</sup>, in denen Katalysatoren beschrieben werden, die die Absorption der Kohlenwasserstoffe in den Säuren verbessern und außerdem auch die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe verhindern sollen. Eine Zusammenfassung der Patente ergibt, daß sich für diesen Zweck besonders Kupfer und in den Absorptionssäuren lösliche Verbindungen des Kupfers und der Elemente der VIII. Gruppe des periodischen Systems (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), die eventuell auch auf Trägern wie Ruß, Silicagel oder Entfärbungskohlen niedergeschlagen sein können, eignen. Besondere Bedeutung haben hier weiter Komplexverbindungen des Fe, Co und Ni, die aus den in den Absorptionssäuren gelösten Verbindungen durch Behandlung mit CO oder NO entstehen. Man kann aber auch in den Absorptionssäuren<sup>2</sup> unlösliche suspendierte Verbindungen des Kupfers, der Eisen- und Platingruppe des periodischen Systems dadurch in lösliche Katalysatoren verwandeln, daß man die Suspensionen mit CO oder NO bzw. im Falle der Kupferverbindungen mit CO, NO oder Äthylen behandelt. Schließlich kann man auch Verbindungen von Metallcyanokomplexen<sup>3</sup> mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen<sup>4</sup> als Absorptionskatalysatoren benützen, die in konzentrierter Schwefelsäure löslich sind und gute Absorption ohne Polymerisation vermitteln sollen<sup>5</sup> (siehe weiter auch S. 119).

Nach H. DREYFUS<sup>6</sup> kann man die Absorption der Olefine in 60—90% Schwefelsäure oder Phosphorsäure durch Ester (2—40%) dieser Säuren<sup>7</sup> und außerdem noch durch den Zusatz von Silber oder Kupfer, bzw. durch den Zusatz von Sulfaten von Blei, Silber, Kalzium, Eisen oder Quecksilber verbessern.

Nach den Verfahren, die zur zweiten Gruppe gehören, arbeitet man, wie die im folgenden herausgegriffenen Beispiele zeigen, unter ganz verschiedenen Bedingungen und mit ganz verschiedenen Katalysatoren: die *I. G. Farbenindustrie AG.*<sup>8</sup> beschreiben Verfahren, bei denen bei 190° und über 20 at die Hydratisierung in verdünnten Säuren<sup>9</sup> in Gegenwart von Wismut-, Kupfer- oder Silbersalzen<sup>10</sup> durchgeführt wird<sup>11</sup>. Die *Standard Alkohol Co.*<sup>12</sup> beschreiben ähnliche bei Temperaturen zwischen 30—150° arbeitende Verfahren für Alkohole mit mehr als 3 Kohlenstoffatomen im Molekül, bei denen zu den Säuren<sup>13</sup> als Katalysatoren

<sup>1</sup> DRP. 598538, 599151, Chem. Zbl. 1934 II, 2599; F. P. 695707, Chem. Zbl. 1931 I, 1514; siehe auch Anm. 3, 4, 5, S. 119.

<sup>2</sup> Als Absorptionssäuren kommen Schwefelsäure, Phosphorsäure und Sulfonsäuren in Frage. <sup>3</sup> Zum Beispiel  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ,  $H_4[Fe(CN)_6]$ ,  $H_3[Fe(CN)_6]$ .

<sup>4</sup> Zum Beispiel Propylen, n-Butylen, Isobutylen, Trimethyläthylen, Diamylen, Isopren, Cyclohexen, Pinen.

<sup>5</sup> N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: E. P. 381723, Chem. Zbl. 1933 I, 503; z. B. 5 g  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ , 0,25 g Isobutylen in 100 ccm 90proz.  $H_2SO_4$  nehmen bei 20° von 10,3 Liter reinem Propylen 8,95 Liter auf, wenn die Geschwindigkeit des Gasstromes 3 Liter pro Stunde beträgt. — Siehe weiter: E. P. 323748, Chem. Zbl. 1930 I, 3104; F. P. 677822, Chem. Zbl. 1930 II, 4323.

<sup>6</sup> F. P. 744164, Chem. Zbl. 1933 II, 935; siehe auch E. P. 409676, Chem. Zbl. 1934 II, 2599.

<sup>7</sup> Zum Beispiel des Mono-schwefelsäure- oder Mono-phosphorsäureesters des Glycerins, Glycerins oder des Oxystearin-schwefelsäureesters u. a.

<sup>8</sup> F. P. 662968, Chem. Zbl. 1929 II, 2829; E. P. 324897, Chem. Zbl. 1930 I, 3830.

<sup>9</sup> 5% HCl, dann  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , Toluolsulfonsäure, Naphthallsulfonsäure.

<sup>10</sup> Zum Beispiel Wismutchlorid, Wismutoxychlorid, Kupfer- und Silbersalzen.

<sup>11</sup> Propylen oder Butylen werden mit 5% HCl, die 2%  $CuCl_2$  enthält, bei 170° und 40 at umgesetzt. <sup>12</sup> E. P. 493884, Chem. Zbl. 1939 I, 2082.

<sup>13</sup> 5—55%  $H_2SO_4$ , 5—55%  $H_3PO_4$ , 0,5—15% HCl, 0,5—15%  $AlCl_3$  oder  $CdCl_2$ , 1—40%  $NH_4Cl$ .

Aluminiumchlorid, Cadmiumchlorid oder Ammoniumchlorid zugesetzt werden. Die *N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.*<sup>1</sup> benützt bei höheren Temperaturen und Drucken wasserlösliche Metallsalze starker Säuren<sup>2</sup>, während H. DREYFUS<sup>3</sup> in Gegenwart von Salzen mit verhältnismäßig schwachen anorganischen Säuren<sup>4</sup> bei Temperaturen zwischen 150—300° und Drucken, die das System flüssig erhalten, die Hydratisierung durchführt. J. K. REMIS<sup>5</sup> hat eingehend die Hydratisierung des Propylens unter Atmosphärendruck in 54% Schwefelsäure unter Zusatz von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (3%) oder  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  beschrieben, die unter günstigsten Bedingungen zu einer 21proz. Alkoholausbeute führt.

In Ergänzung zu den diskontinuierlichen über zwei Reaktionsstufen, die Esterbildung und die Esterverseifung verlaufenden Hydratisierungsverfahren sind in der Patentliteratur auch kontinuierliche Verfahren beschrieben worden, die durch geeignete Reaktionsbedingungen die sonst aufeinanderfolgenden Einzelstufen der Anlagerungsreaktion zu einem Prozeß vereinigen. Man kann dadurch zu kontinuierlich arbeitenden Verfahren kommen, wenn man die Reaktionsgase, das sind die Olefin-Wasserdampf-Gemische, nur kurze Zeit mit den meist sauren, die Wasseranlagerung vermittelnden Flüssigkeiten in Berührung läßt; die dabei entstehenden Wasseranlagerungsprodukte werden durch den Dampfstrom sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernt und können dann später in geeigneter Weise abgeschieden werden. Derartige Verfahren stellen einen Übergang zu den am festen Kontakt verlaufenden Wasseranlagerungen in der Gasphase dar. Beispiele dieser Art von Wasseranlagerungsreaktionen liegen z. B. in den Patenten der *Air Reduction Co. Inc.*<sup>6</sup> und in den Patenten von H. DREYFUS<sup>7</sup> vor. Im ersten Falle wird ein Olefin-Wasserdampf-Gemisch bei 250° und 42 at durch 41% Schwefelsäure oder durch 15—85% Phosphorsäure hindurchgeleitet. Die Schwefelsäure kann mit  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  oder mit  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  versetzt sein. Je nach der Zusammensetzung der Reaktionsgemische kann man Alkohole<sup>8</sup> oder Äther<sup>9</sup> erhalten. Nach H. DREYFUS<sup>7</sup> kann man die Hydratation auch so durchführen, daß man das Reaktionsgemisch durch 75% Schwefelsäure<sup>10</sup> oder durch konzentrierte wässrige, sauer reagierende Lösungen hygroskopischer Salze oder durch die Schmelzen dieser Stoffe oder auch über Trägerstoffe leitet, auf denen die Salze<sup>11</sup> niedergeschlagen sind.

<sup>1</sup> *FR. A. BENT, N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.*: E. P. 378 764, Chem. Zbl. 1932 II, 3471; F. P. 786 687, Chem. Zbl. 1936 I, 4622; E. P. 433 868, Chem. Zbl. 1936 I, 435.

<sup>2</sup> Zum Beispiel die Sulfate von Be, Mg, Zn, Cd, Al, Mn, Cr, Co, Ni. Die Hydratisierung des Äthylens z. B. erfolgt in Kupfergefäßen in Gegenwart einer 25proz. wässrigen Lösung von  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bei 300° und 210 at.

<sup>3</sup> E. P. 408 304, Chem. Zbl. 1934 II, 3180.

<sup>4</sup> Zum Beispiel Natriumborat, Natrium- oder Kalium-molybdat, Calcium-metavanadat, Barium-meta-antimoniat, also Salze, die in wasserfreien und wasserhaltigen Modifikationen bestehen und unter den Reaktionsbedingungen keine Zersetzung zu Metall erleiden.

<sup>5</sup> Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.] 9, 703 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 3224.

<sup>6</sup> F. P. 738 939, Chem. Zbl. 1933 I, 3497; Fl. J. Metzger *Air Reduction Co. Inc.*: Amer. P. 2 050 442, ebenda 1937 I, 183; Fl. J. Metzger *Air Reduction Co. Inc.*: Amer. P. 2 050 444, ebenda 1937 I, 427.

<sup>7</sup> F. P. 741 068, Chem. Zbl. 1933 I, 3497.

<sup>8</sup> 1 Teil Olefin, 1 Teil Wasserdampf.  
<sup>9</sup> 2 Teile Olefin, 1 Teil Wasserdampf.  
<sup>10</sup> Ein Äthylen-Wasserdampf-Gemisch im molekularen Verhältnis 18:1 wird bei 50 at durch 75% Schwefelsäure geleitet, die auf 165° erhitzt ist. Die Schwefelsäure kann Absorptionskatalysatoren, wie  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HgSO}_4$ , Cu oder Ag usw., enthalten. 75—85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  erfordert bei der Hydratisierungsreaktion eine Reaktionstemperatur zwischen 200—300°.

<sup>11</sup> H. DREYFUS: F. P. 744 482, Chem. Zbl. 1933 II, 936; F. P. 745 084, ebenda 1933 II, 1584; E. P. 394 674, ebenda 1933 II, 2326; E. P. 396 107, F. P. 749 951, ebenda 1933 II, 3046 (Bisulfate, Pyrosulfate, Metaphosphate der Alkalien,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , Nickelchlorür u. a.).

*Reaktionen in der Gasphase.* Die Hydratisierung ist auch in der Gasphase möglich, wenn entsprechende Kontaktstoffe die Vereinigung des Olefins mit Wasserdampf zum Alkohol beschleunigen. Die Einstellung des Gleichgewichts des Systems  $C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH$  unter Mitwirkung verschiedener Kontakte bei verschiedenen Temperaturen und Drucken haben in der letzten Zeit zahlreiche Autoren genauer untersucht<sup>1</sup>.

F. J. SANDENS und B. F. DODGE<sup>1</sup> konnten mit  $Al_2O_3$ - und  $WO_3$ -kontakten bei 360—380° und 70—135 at eindeutig geringe Alkoholbildung aus Äthylen und Wasserdampf sicherstellen. H. M. STANLEY, J. E. YOUELL und J. B. DYMOCK<sup>1</sup> haben das Verhalten von Äthylen-Wasserdampf-Gemischen und Propylen-Wasserdampf-Gemischen an Manganborylphosphat-katalysatoren im Temperaturbereich zwischen 150—250° untersucht. H. BLISS und B. F. DODGE<sup>1</sup> haben 20 verschiedene Kontakte untersucht und nachgewiesen, daß Aluminiumoxyd-kontakte je nach ihrer Herstellungsmethode verschiedene Aktivität aufweisen. Die Aktivität der Aluminiumoxyd-kontakte nimmt im Gebrauch schnell ab. Man kann aber durch Erhitzen des Kontaktes in Luft auf 500° die Beständigkeit der Aktivität erhöhen. Eine gewisse Erhöhung der Aktivität der Aluminiumoxyd-kontakte kann durch Schwefelsäure, Wolframsäure, Phosphorsäure und Borsäure erfolgen, doch leidet unter diesen Bedingungen die Beständigkeit der Wirkung des Kontaktes; auch Mangan-boryl-phosphat verliert im Gebrauch bald seine Aktivität als Katalysator. Beim Studium der Wirkung verschiedener Katalysatoren auf die Einstellung des Äthylen-Wasser-Alkohol-Gleichgewichtes stellten A. J. PAIK, SH. SWANN und D. B. KEYES<sup>2</sup> folgendes fest: Aerogeltonerde, Aerogeltonerde mit Zusätzen von  $H_2PO_4$ ,  $H_2PO_3 \cdot MnO$  oder Silicagel als Aerogel oder Silicagel mit Phosphorsäure und Aluminiumoxyd waren nicht sehr wirksam. Wirksamer waren Bimssteinkontakte, die mit Schwefelsäure und besonderen Verbindungen, wie  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $H_2BO_3$ ,  $MnCO_3$ ,  $PtCl_4$ ,  $AuCl_3$  und  $Ag_2SO_4$ , getränkt waren. Am wirksamsten erwiesen sich Bimssteinkontakte mit  $Ag_2SO_4$  und Schwefelsäure, dann folgten Bimssteinkontakte mit 18,3%  $Al_2(SO_4)_3$  und Schwefelsäure, noch schwächer wirksam waren dann allerdings Bimssteinkontakte mit  $AuCl_3$  und Schwefelsäure bzw. mit  $Li_2SO_4$  und Schwefelsäure.

Bei diesen Wasseranlagerungsreaktionen verwendet man oft Kontakte, die auch zur Wasserabspaltung benützt werden. Durch die Wahl entsprechender Reaktionsbedingungen muß man hier dafür sorgen, daß am Kontakt die Wasseranlagerung zustande kommt. Aus der Lage der Gleichgewichte und aus den Angaben über die Versuche in den Patenten ergibt sich, daß einmaliges Überleiten der Olefin-Wasserdampf-Gemische über die Kontakte nur zu einer geringen Alkoholbildung führen kann. Da man aber aus den Reaktionsgemischen z. B. durch Kondensation den Alkohol immer wieder abscheiden und das vom Alkohol befreite Gasgemisch immer wieder von neuem im Kreislauf den Kontakten zuführen kann, wird es verständlich, daß derartige Hydratisierungsver-

<sup>1</sup> Zum Beispiel J. P. WIBAUT, J. J. DIECKMANN: Chem. Zbl. 1923 III, 900. — F. J. SANDENS, B. F. DODGE: Ind. Engng. Chem. 26, 208 (1934); Chem. Zbl. 1934 I, 3726. — Dann H. M. STANLEY, J. E. YOUELL, J. B. DYMOCK mit Manganborylphosphat als Katalysator. J. Soc. chem. Ind. 53, Trans. 205 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 1712. — H. BLISS, B. F. DODGE: Ind. Engng. Chem. 29, 19 (1937); Chem. Zbl. 1937 II, 471. — M. F. APPELNEY, J. V. S. GLASS, G. F. HORSLEY: J. Soc. chem. Ind. 56, Trans. 279 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 4532 mit Cadmium-metaphosphat als Katalysator. — A. J. PAIK, SH. SWANN, D. B. KEYES: Ind. Engng. Chem. 30, 173 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 173. — Siehe auch F. M. MAJEWSKI, L. F. MAREK: Ind. Engng. Chem. 29, 293 (1938); Chem. Zbl. 1938 I, 4532 (Propylen und verd.  $H_2PO_4$ ). — Ind. Engng. Chem. 30, 173 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 173.

ahren von verschiedener Seite entwickelt wurden. Sie unterscheiden sich voneinander durch die Katalysatoren und durch die Bedingungen, unter denen die Anlagerungsreaktionen vor sich gehen:

1. *Oxydische Kontakte*, z. B. geglühter, eventuell mit Säuren vorbehandelter Ton<sup>1</sup> (Wirkungsbereich 200—350° und 20—60 at); Oxydkontakte aus Al-Th-W-Ti-Cr-Oxyden, bzw. Mischkontakte aus Co-W-Th-Oxyden<sup>2</sup> (Wirkungsbereich 250—360° bei 10—60 at); Mischkontakte aus Zink- oder Cadmiumoxyden mit CaCO<sub>3</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>3</sup> (Wirkungsbereich 150—500° bei erhöhtem Druck); Aluminiumoxydkontakte<sup>4</sup> im Gemisch mit auf porösen Trägern<sup>5</sup> niedergeschlagenen Heteropolysäuren<sup>6</sup> bzw. Salzen der Heteropolysäuren mit Th, Cd, Al, Cr und Alkalimetallen.

2. *Edelmetallkontakte und Metallsalzkontakte*, z. B. Mischkontakte, bestehend aus einem Metall der Platingruppe und einem weniger edlen Metall, wie Ni, Cu, Mg, Fe<sup>7</sup>; Metalle der Platingruppe oder Au, Ag, Fe, Ni, Co, Cu, Cr, Ta, V, W, Mo, Mn oder Metallsalzkontakte dieser Elemente für sich oder in Mischung, bzw. Metallsalze mit schwachen anorganischen Säuren<sup>8</sup>, die auf Trägern, wie Bimsstein, A.-Kohle, Silicagel, niedergeschlagen sein können<sup>9</sup>; Quecksilbersalze, z. B. HgCl<sub>2</sub> (Wirkungsbereich 300°, 150—200 at)<sup>10</sup>.

3. *Saure Kontakte*. W. PH. JOSHUA, H. M. STANLEY und J. BL. DYMCK<sup>11</sup> haben in einer größeren Anzahl von Patenten der *Distillers Co. Ltd.* vor allem wirksame saure Kontakte beschrieben, z. B. Bimsstein getränkt mit 60—85% Schwefelsäure mit und ohne Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zusatz<sup>12</sup>, oder Phosphorsäureverbindungen mit verschiedenen Elementen und Elementgemischen, wie Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, U<sup>13, 14</sup>, Cu, Mn<sup>11, 14</sup>, B<sup>14</sup>, Ca, Ba, Sr, Mg<sup>15</sup>. Zur Herstellung dieser Kontakte wird in der Regel so viel Phosphorsäure angewandt, daß in beinahe allen Fällen der Phosphorsäuregehalt größer ist, als dem Orthophosphat entspricht. Die Träger der Kontaktstoffe sollen frei von Silicium sein, deshalb benützt man z. B. Elektrodenkohle oder Kohlen als Träger, die durch Verkohlen organischer Substanzen (z. B. von Kohlenhydraten) durch starke Phosphorsäure hergestellt werden. Die folgende Zusammenstellung zeigt die Umsätze, die nach den Angaben der Patente von den verschiedenen Kontakten erzielbar sind (siehe S. 46, Mitte).

<sup>1</sup> A. A. WANSCHIEDT, E. M. KOGANOWA: Russ. P. 31009, Chem. Zbl. 1934 I, 3265.

<sup>2</sup> R. L. BROWN, W. W. ODELL: Amer. P. 1873536, Chem. Zbl. 1933 I, 1013.

<sup>3</sup> M. CHAFFETTE: F. P. 750053, Chem. Zbl. 1933 II, 3047 (Quecksilberphosphat).

<sup>4</sup> Carbide u. Carbon Chem. Corp.: F. P. 815020, Chem. Zbl. 1937 II, 3380.

<sup>5</sup> Silicagel, Kieselgur, A.-Kohle.

<sup>6</sup> Z. B. Silicowolframsäure, Borwolframsäure, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdän-wolframsäure, Wolframarsensäure, aber auch die Isokomplexsäuren des Wolframs, Molybdäns, Vanadins, Chroms, Schwefels, Selens, Tellurs.

<sup>7</sup> W. KARO: DRP. 356175, 356176, Chem. Zbl. 1922 IV, 549. — In einem Gasgemisch, bestehend aus 2 Vol. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 2 Vol. H<sub>2</sub>, 1 Vol. O<sub>2</sub>, 1 Vol. N<sub>2</sub>, werden bei 100° an einem Pd-Ni-Kontakt 12% des Äthylens zu Alkohol umgesetzt.

<sup>8</sup> Zum Beispiel Kupfervanadinat, Wismutvanadinat, Kupferphosphat.

<sup>9</sup> N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: E. P. 335551, Chem. Zbl. 1931 I, 153. — Zum Beispiel Platin, auf gran. Bimsstein niedergeschlagen, setzt bei 150° 15 bis 20% eines Äthylen-Wasserdampf-Gemisches in Alkohol um. Ein Gemisch von CuO + WO<sub>3</sub>, auf aktiver Kohle niedergeschlagen, hydratisiert bei 300° Propylen zu Isopropylalkohol.

<sup>10</sup> H. GR. SMITH, CH. J. BRIDGER, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 308468, Chem. Zbl. 1929 II, 649.

<sup>11</sup> Distillers Co. Ltd.: E. P. 368051, Chem. Zbl. 1932 II, 1833.

<sup>12</sup> E. P. 370136, Chem. Zbl. 1932 II, 612.

<sup>13</sup> E. P. 392289, Chem. Zbl. 1933 II, 1584.

<sup>14</sup> E. P. 392685, Chem. Zbl. 1933 II, 1585; E. P. 396724, ebenda 1933 II, 3757; E. P. 408982, ebenda 1934 II, 1370.

<sup>15</sup> F. P. 767321, Chem. Zbl. 1934 II, 2599.

Die *Imperial Chemical Industries Ltd.*<sup>1, 2, 3</sup> hat vor allem in Gemeinschaft mit G. F. HORSLEY<sup>4</sup> gleichfalls Kontakte, bestehend aus Phosphorsäure<sup>4</sup>, Phosphaten und Metaphosphaten, beschrieben und neben Be-, Al-, Zn-, Pb-phosphaten, vor allem Cadmiumphosphate als besonders für die Hydratisierung geeignet, hervorgehoben. Da nach den Angaben der Patente das auf Trägerstoffen niedergeschlagene Cadmiumphosphat leicht inaktiviert wird, empfiehlt es sich, das Cadmiumphosphat direkt als Kontakt bei 200° zu verwenden<sup>2</sup>. Auch Strontiumphosphat kann bei 250—350°, das ist bei Temperaturen, bei denen es sonst wasserabspaltend wirkt, die Wasseranlagerung an das Olefin beschleunigen, wenn man für entsprechenden Druck (100 at) und für einen entsprechenden Olefinüberschuß sorgt<sup>5</sup>. Bei einer Arbeitstemperatur von 200—300° vermitteln Mischkontakte die Wasser-

| Katalysator   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Menge | H <sub>2</sub> O-Dampf | Temperatur<br>°C | Druck | Umsetzungs-<br>grad des<br>Äthylens<br>% |
|---|--------------------------------------|------------------------|------------------|-------|--|
| Bimsstein<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (60—80%)  | 2 Teile                              | 1 Teil                 | 145              | 3 at  | 1,3                                      |
| Bimsstein H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (60 bis<br>85%) + 5% Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1 Teil                               | 1 1/2 Teile            | 145              | norm. | 1,6                                      |
| Bimsstein NaHSO <sub>4</sub>  | 1 Teil                               | 1 1/2 Teile            | 150              | norm. | 0,78                                     |
| Uranyloxalat  | 1 Teil                               | 1 1/2 Teile            | 200              | norm. | 0,82                                     |
| 2,3 Mol H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | 1 Teil                               | 1 1/2 Teile            | 200              | norm. | 0,36                                     |
| 1 Mol Borsäureanhydrid,<br>2,2 Mol H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                             | 1 Teil                               | 1 1/2 Teile            | 200              | norm. | 0,69                                     |
| 1 Mol FeO,<br>2,5 Mol H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> *  | 1 Teil                               | 1 1/2 Teile            | 200              | norm. | 0,69                                     |
| 1 Mol FeO,<br>2,5 Mol H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | 4 Mol                                | 1 Mol                  | 270              | 20 at | 0,83                                     |
| 1 Mol FeO,<br>2,5 Mol H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | 7 Mol                                | 1 Mol                  | 280              | 40 at | 0,67                                     |
| 1 Mol CuO*, 2 Mol H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | —                                    | —                      | 200              | norm. | 1,03                                     |
| —   | —                                    | —                      | 300              | 40 at | 1,12                                     |
| 1 Mol CuO*, 1 Mol MnO,<br>4 Mol H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                | —                                    | —                      | 270              | 20 at | 0,97                                     |
| 1 Mol CuO*, 1 1/2 Mol MnO,<br>6,5 Mol H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                          | —                                    | —                      | 270              | 60 at | 1,06                                     |
| 1 Mol MnO,<br>3 Mol H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | —                                    | —                      | 200              | norm. | 1,00                                     |
| —   | —                                    | —                      | 250              | 30 at | 1,03                                     |

anlagerung, die aus Gemischen von Erdalkali-, Cadmium-, Eisen(II)-, Nickel(II)-, Kupfer(II)-oxyden oder Salzen, wie z. B. Carbonaten, und dem Salz oder Oxyd eines dreiwertigen Elements, wie Aluminium, Chrom oder Eisen(III), durch Behandlung mit Phosphorsäure und Trocknen der gebildeten Phosphate hergestellt werden<sup>7</sup>. Weitere Mischkontakte, die bei Temperaturen zwischen 250—300° und Drucken über 100 at wirksam sind, haben folgende Zusammensetzung: Cadmiummetaphosphat aktiviert mit kleinen Mengen von Ba-, Sr-, Ti-, Cr-, Te-metaphosphaten<sup>8</sup>

<sup>1</sup> Imp. Chem. Ind. Ltd.: DRP. 548281, Chem. Zbl. 1932 I, 2995.

<sup>2</sup> Unter normalen Druck geben 3 Vol. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und 1 Vol. Wasserdampf bei 200° über einem Kontakt, der aus 1 Äquivalent CdO und 2 Äquivalenten H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> durch Eindampfen und Trocknen hergestellt wurde, bei einer Kontaktzeit von 0,6 Minuten ein Kondensat, das 3,6 Gewichtsprozent Alkohol enthält.

<sup>3</sup> R. E. SLANE, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 308859, Chem. Zbl. 1929 II, 649.

<sup>4</sup> Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 369216, Chem. Zbl. 1932 II, 121.

<sup>5</sup> Imp. Chem. Ind. Ltd.: F. P. 761276, Chem. Zbl. 1934 II, 512.

<sup>6</sup> W. PR. JOSHUA, H. M. STANLEY, J. BL. DYMCK, Distillers Co. Ltd.: Poln. P. 19723, 19724, Chem. Zbl. 1934 II, 1688.

<sup>7</sup> Imp. Chem. Ind. Ltd.: F. P. 768167, Chem. Zbl. 1935 I, 1123.

<sup>8</sup> G. F. HORSLEY, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 423877, Chem. Zbl. 1935 II, 436.

bzw. Katalysatoremische, bestehend aus 1—2 Mol Aluminiummetaphosphat auf 1 Mol Ca-, Cd-, Zn- oder des  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -, Ni-, Sn- oder Pb-metaphosphates<sup>1</sup>.

Nach H. DREYFUS<sup>2</sup> sind Phosphorsäure, niedrigschmelzende Phosphate, wie Gemische von Natrium- und Lithiummetaphosphat, oder die Alkali- und Erdalkalimetaphosphate<sup>3</sup> bei Temperaturen zwischen 150—305° und bei Drucken zwischen 2—50 at bei der Wasseranlagerung wirksam, wobei je nach den Bedingungen Alkohol oder Äther entstehen können. Einen  $\text{CuHPO}_3$ -katalysator, hergestellt aus Naturmalachit oder basischem Kupfercarbonat mit viel Phosphorsäure, haben A. A. WANSCHIEDT und E. M. KAGANOWA beschrieben<sup>4</sup>. Bei hohen Drucken und hohen Temperaturen gelingt nach H. G. TANNER<sup>5</sup> die Alkoholbildung aus Olefinen auch in Gegenwart von Heteropolysäuren<sup>6</sup>, die auf porösen Trägern niedergeschlagen sind.

4. *Borverbindungen*<sup>7</sup>. In ganz allgemein gehaltenen Patenten wird auch darauf hingewiesen, daß sowohl in flüssiger Phase, als auch in der Gasphase die Wasseranlagerung an Olefine durch Borverbindungen katalysierbar ist. Als Katalysatoren werden vor allem Borhalogenverbindungen [ $\text{BF}_3$  und  $\text{BF}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ] genannt, die auf Bimsstein, Silicagel oder A.-Kohle niedergeschlagen werden; sie sind durch Nickel, Nickeloxyd und Quecksilberoxyd aktivierbar; auch der Innenraum der Apparaturen besteht bei diesen Verfahren aus Stoffen, die die Reaktion fördern, wie z. B. aus Kupfer, Tantal oder Silber.

5. *Alkalische Kontakte*. Nach H. DREYFUS<sup>8</sup> kann man bei höheren Temperaturen (150—250°) und zwischen 10 und 50 at liegenden Drucken auch mit Hilfe basisch reagierender Kontakte<sup>9</sup> Alkohole und Äther aus Olefinen gewinnen.

#### b) Ätherbildung.

Die Wasseranlagerung an Olefine kann auch zur Ätherbildung führen, wenn bei den Anlagerungsreaktionen auf zwei Äquivalente Olefin ein Äquivalent Wasser angewandt wird. Dabei lagert sich wahrscheinlich zunächst Wasser an das Olefin an, wobei Alkohol entsteht. Die Anlagerung eines weiteren Moleküls des Olefins an den Alkohol führt dann zum Äther<sup>10</sup>. Es ist in diesem Zusammenhang darauf hinzuweisen, daß auch zahlreiche der früher besprochenen Wasseranlagerungsreaktionen Äther zu liefern vermögen, wofür Verfahren in der flüssigen oder in der Gasphase in Frage kommen, die unter entsprechend hohen Temperaturen und Drucken durchgeführt werden. Um eine Vorstellung der allgemeinen meist mit Säuren als Katalysatoren arbeitenden Verfahren zu vermitteln, werden im folgenden einige Beispiele aus der Patentliteratur heraus-

<sup>1</sup> G. F. HORSLEY, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 435769, Chem. Zbl. 1936 I, 2206.

<sup>2</sup> F. P. 745042, 745084, Chem. Zbl. 1933 II, 1583, 1584.

<sup>3</sup> Daneben auch Bisulfate und Pyrosulfate der Alkalimetalle, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid oder Chlorzink, als wässrige Lösungen, Schmelzen oder auf Trägern niedergeschlagen.

<sup>4</sup> Russ. P. 50469, Chem. Zbl. 1938 II, 412.

<sup>5</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2173187, Chem. Zbl. 1940 I, 3024.

<sup>6</sup> Zum Beispiel  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Silicowolframsäure, Arsenmolybdänsäure, Phosphorchromsäure, Phosphormolybdänsäure.

<sup>7</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co.: E. P. 486783, Chem. Zbl. 1939 I, 1059. — D. J. LODER, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2135455, ebenda 1939 I, 3790.

<sup>8</sup> E. P. 389136, Chem. Zbl. 1933 I, 4034.

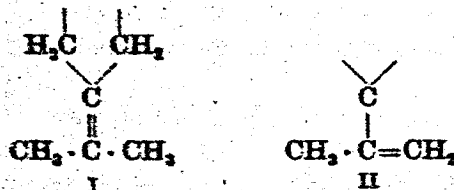
<sup>9</sup> Die Mischkontakte bestehen aus Alkalihydroxyd, Calciumoxyd oder Magnesiumoxyd. Sie können durch Thoriumoxyd oder Platin, Gold, Silber, Kupfer, Wolfram, Mangan oder Verbindungen dieser Metalle aktiviert und auch auf indifferenten Trägern, wie Holzkohle, Asbest, Bimsstein oder aktiver Kieselsäure, niedergeschlagen verwendet werden.

<sup>10</sup> Die Anlagerung von Alkoholen an Olefine wird später S. 71ff. ausführlich besprochen.

gegriffen: Die *I. G. Farbenindustrie AG.*<sup>1</sup> verwendet z. B. für die Ätherbildung aus Äthylen und Wasserdampf als Kontakte Säuren<sup>2</sup>, die auf aktiver Kohle oder Kieselgur niedergeschlagen sind, im Gemisch mit wasserabspaltenden Kontakten, wie z. B.  $ZnO$ ,  $ZnCl_2$ , Alaun oder Alkali- bzw. Erdalkalimetaphosphat<sup>3</sup>. Nach H. DREYFUS<sup>4</sup> kann man auch unter entsprechenden Bedingungen mit Schmelzen oder auf Trägern aufgetragenen Gemischen hydratisierend wirkender meist saurer Stoffe, z. B. mit Bisulfaten oder Pyrosulfaten der Alkalimetalle oder mit Chloriden, wie  $CaCl_2$ ,  $ZnCl_2$  oder  $MgCl_2$ , die Ätherbildung katalysieren<sup>5</sup>.

## 2. Terpene.

Im Gebiete der Terpene sind eine große Anzahl von Wasseranlagerungsreaktionen meist unter dem Einflusse von Säuren oder Ansolvosäuren beschrieben worden, deren genaue Besprechung über den Rahmen des Beitrages hinausgehen würde. Die Wasseranlagerung kann hier erfolgen: 1. an Doppelbindungssysteme; am reaktionsfähigsten sind hier die sogenannten semicyclischen (I) und die in der Seitenkette liegenden (II) Doppelbindungen:



2. In der Reihe der Terpenverbindungen sind auch zahlreiche Fälle bekannt, in denen die Wasseranlagerung unter gleichzeitiger Ringsprengung vor sich geht (z. B. Pinen  $\rightarrow$   $\alpha$ -Terpineol  $\rightarrow$  Terpin).

3. Es kommt vor, daß im Anschluß an die Wasseranlagerung eine Umlagerung (Isomerisierung) des Systems eintritt (Camphen  $\rightarrow$  Camphenhydrat  $\rightarrow$  Isoborneol).

Man kann hier die Wasseranlagerung unter Mitwirkung der verschiedenen sauren Katalysatoren, die schon bei den Olefinen genannt wurden (siehe S. 37) durchführen. Die katalysierenden Säuren können in den verschiedensten Konzentrationen und in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel verwendet werden, die das Mischungsverhältnis zwischen Säure und Terpen verbessern oder auch selbst katalytisch wirken sollen. Man kann hier mit Schwefelsäure<sup>6</sup>, Salpeter-

<sup>1</sup> F. P. 710945, Chem. Zbl. 1932 I, 288. Als weitere Kontakte sind in diesem Patente genannt: Mischkontakte aus schwer reduzierbaren Metalloxyden, wie Cr-, Al-, Mo-, Mn-, Zn-, Ba-oxyden in Verbindung mit einem Schwermetall, dessen Oxyd leicht reduzierbar ist. An Stelle der Oxyde können auch Verbindungen, wie Phosphate, Silicate oder Borate, verwendet werden. Weiter schwer reduzierbare Oxyde oder Verbindungen dieser Metalle in Verbindung mit überschüssigen Säuren, als saure Salze, z. B. Chrommetaphosphat, Cermetaphosphat, Cersalze der Phosphorwolframsäure mit 10% freier Phosphorsäure oder Phosphorwolframsäure.

<sup>2</sup> Zum Beispiel  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $C_2H_5SO_3H$ ,  $P_2O_5$ .

<sup>3</sup> An einem Kontakt, bestehend aus 100 ccm Aktivkohle, beladen mit 11,25 g  $P_2O_5$  und 11,25 g  $H_3PO_4$ , ergibt bei einem stündlichen Durchsatz von 24 l ein Gasgemisch, bestehend aus 24 l Äthylen und 3 l Wasserdampf bei 200° und 125 at pro Stunde 7 ccm Diäthyläther und 0,5 ccm Äthylalkohol.

<sup>4</sup> E. P. 407732, 408304, Chem. Zbl. 1934 II, 3180; siehe auch F. P. 745084, ebenda 1933 II, 1583; F. P. 745042, ebenda 1933 II, 1584. — Siehe auch z. B. Ann. 11, S. 43; Ann. 2, 7, 8, S. 47.

<sup>5</sup> Ein auf 200° erhitztes Gasgemisch, bestehend aus 1 Vol. Wasserdampf und 3 Vol. Äthylen, wird zur Ätherbildung bei 200° und 25 at über Bimstein, der mit  $CaCl_2$  imprägniert ist, geleitet. — Weitere Patente siehe z. B. VL. N. IPATIEFF, Universal Oil Products Co.; Amer. P. 2178092, Chem. Zbl. 1940 I, 3024, oder CHAEL. F. OLDERHAW, Shell Development Co.; Amer. P. 2178186, ebenda 1940 II, 405 bzw. Ann. 6, S. 43; Ann. 4, S. 45.

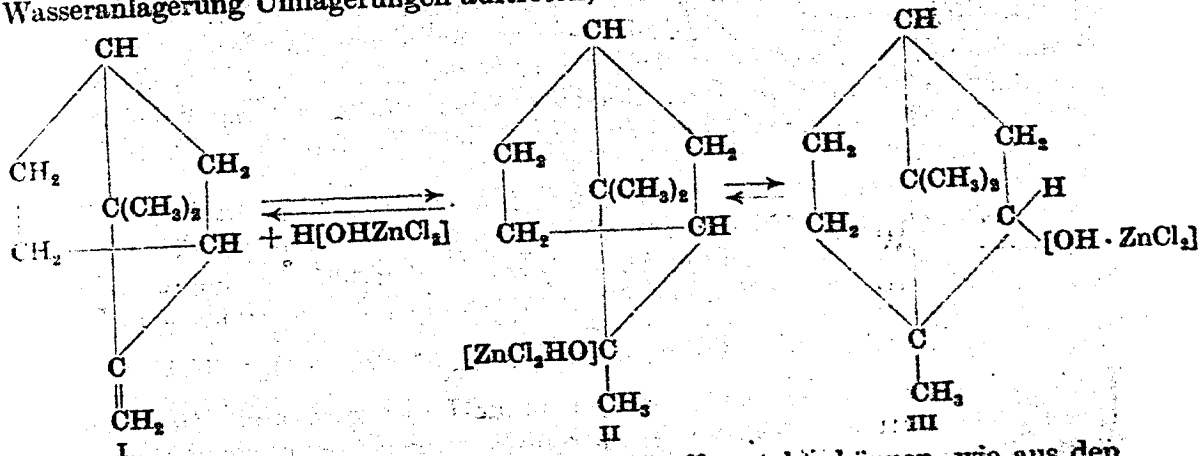
<sup>6</sup> Siehe z. B. die vergleichende Studie über die Wasseranlagerung an isomere Menthene: A. WALLACH; Liebigs Ann. Chem. 856, 218 (1907); 880, 101 (1907);



säure<sup>1</sup>, Salzsäure<sup>2</sup>, Jodwasserstoffsäure<sup>3</sup>, Phosphorsäure<sup>3</sup>, Sulfonsäuren<sup>4</sup>, aber auch in Gegenwart organischer Säuren, wie Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure<sup>5</sup>, arbeiten.

Als Lösungsmittel, die bei diesen Wasseranlagerungsreaktionen das Mischungsverhältnis zwischen Terpen und hydratisierendem Medium verbessern sollen, sind neben Essigsäure<sup>6</sup> vor allem Alkohol<sup>7</sup>, Aceton<sup>8</sup> und Äther<sup>8, 9</sup> genannt worden.

Auch jene Wasseranlagerungsreaktionen, bei denen im Anschluß an die Wasseranlagerung Umlagerungen auftreten, da das erste Anlagerungsprodukt in



einer Gleichgewichtsbeziehung mit isomeren Stoffen steht, können, wie aus den am besten durchgearbeiteten Anlagerungsreaktionen an das Camphen hervorgeht, sowohl mit verdünnten Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, Salzsäure oder Sulfonsäuren u. a., aber auch unter dem Einfluß von Chlorzinklösungen erfolgen. Hier hat H. MEERWEIN<sup>10</sup> den Mechanismus der Anlagerungs- und Umlagerungsreaktionen aufgeklärt (siehe auch S. 8, 10, 38). Aus Chlorzink und Wasser bildet sich die entsprechende Hydroxosäure, die sich an das Camphen (I) unter Bildung des Chlorzinkhydroxosäureesters des Camphenhydrats (II) anlagert, aus dem dann durch Umlagerung im Sinne der Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den isomeren Verbindungen der Chlorzinkhydroxosäureester des Isoborneols (III) entsteht.

Chem. Zbl. 1908 I, 2166. — Dipenten → Terpin: O. ASCHAN: Chem. Zbl. 1919 I, 284. — Pinen-Terpineol z. B. FL. FLAWITZKI: Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 1956 (1887). — E. KREMERS: Chem. Zbl. 1909 I, 21.

<sup>1</sup> Terpentingöl → Terpin: A. WIGGERS: Liebigs Ann. Chem. 83, 358 (1840); 57, 24 (1846).

<sup>2</sup> Terpentingöl → Terpin: FL. FLAWITZKI: Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 1022, 1406 (1879). — Salzsäure und Kieselgur, Asbest oder Bimsstein: P. I. KAMINSKY: Chem. Zbl. 1931 I, 3610 bzw. BaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Talk oder Kieselsäure: P. I. KAMINSKY, L. L. LEVY: Chem. Zbl. 1931 I, 3611.

<sup>3</sup> Terpentingöl → Terpin: FL. FLAWITZKI: Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 1406 (1879).

<sup>4</sup> Benzolsulfonsäure: PH. BARBIER, V. GRIGNARD: C. R. heb. Séances Acad. Sci. 145, 1425 (1907); Bull. Soc. chim. France (4) 3, 139 (1908); 5, 512 (1909); Chem. Zbl. 1908 I, 734, 1391; 1909 II, 25. — Toluolsulfonsäure: Camphen → Isoborneol: Terpinwerk: DRP. 223 795, Chem. Zbl. 1910 II, 512. — Äthylschwefelsäure: R. W. CHARLTON, A. R. DAY: Ind. Engng. Chem. 29, 92 (1937); Chem. Zbl. 1937 II, 999.

<sup>5</sup> S. MIKLASCHESKY: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, Ref. 269 (1891).

<sup>6</sup> Zum Beispiel BERTRAM: DRP. 67 255, Friedlaender 3, 392.

<sup>7</sup> A. WIGGERS: Liebigs Ann. Chem. 83, 358 (1840); 57, 247 (1846). — FL. FLAWITZKI: Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 1022 (1879). — E. KREMERS: Chem. Zbl. 1909 I, 21; 1899 I, 1241. <sup>8</sup> Dr. Schmitz & Co.: DRP. 212 893, Chem. Zbl. 1909 II, 1024.

<sup>9</sup> O. ASCHAN: Chem. Zbl. 1919 I, 935.

<sup>10</sup> Liebigs Ann. Chem. 455, 241 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 597; Liebigs Ann. Chem. 453, 16 (1927); Chem. Zbl. 1927 I, 2540. — Siehe weiter auch H. MEERWEIN, K. VAN EMSTER: Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1815 (1920); 55, 2500 (1922). — H. MEERWEIN, L. GERARD: Liebigs Ann. Chem. 485, 174 (1923); Chem. Zbl. 1924 I, 763.

3.  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Aldehyde.

Durch die Konjugation der Carbonylgruppe mit der Doppelbindung ist die Neigung zur Wasseranlagerung in den  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Aldehyden stark gesteigert. Nach J. U. NER<sup>1</sup> gelingt es schon durch 20stündiges Erwärmen mit Wasser auf 100° an Acrolein Wasser anzulagern. Nähere Untersuchungen über die Wasseranlagerung haben ergeben, daß unter den Bedingungen, unter denen trans-Crotonaldehyd teilweise zum Aldol hydratisiert wurde, Crotonalkohol und Crotonsäure keine nennenswerte Wasseranlagerung zeigten. S. WINSTEIN und H. J. LUCAS<sup>2</sup> haben das Gleichgewicht der Wasseranlagerung von trans-Crotonaldehyd zu Aldol unter dem katalytischen Einfluß von verdünnter Salpetersäure und verdünnter Überchlorsäure näher untersucht und dabei gezeigt, daß bei 25° 47% Crotonaldehyd und bei 35° 39% Crotonaldehyd in Aldol verwandelt waren.

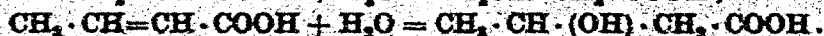
Einer Untersuchung von W. LANGENBECK und R. SAUERBIER<sup>3</sup> ist zu entnehmen, daß die Hydratisierung von Crotonaldehyd zum Aldol auch in wässriger Lösung in Gegenwart sekundärer Amine, wie z. B. Piperidin oder Sarkosin, bei 40° möglich ist. Aldol wird bei dieser Temperatur katalytisch in einem dem Gleich-



gewichte entsprechenden Ausmaße in Crotonaldehyd gespalten. Die Lage des Gleichgewichtes dieser Reaktion ist noch nicht erforscht; auch der Mechanismus dieser Wasseranlagerungsreaktion ist bis jetzt noch nicht sicher aufgeklärt worden.

## 4. Ungesättigte Säuren.

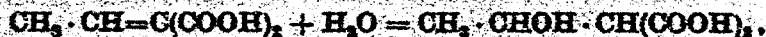
Ähnlich wie beim Acrolein kann man auch bei den  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Säuren feststellen, daß durch die Substitution der Doppelbindung durch Carboxylgruppen, die Neigung zur Wasseranlagerung an die Doppelbindung steigt. Wenn es auch nicht ganz sicher ist, daß alle im folgenden beschriebenen Verfahren streng zu den katalytisch beschleunigten Anlagerungsreaktionen gehören— dazu ist der Reaktionsverlauf oft noch zu wenig erforscht —, so sollen doch einige Beispiele von Wasseranlagerungsreaktionen an ungesättigte Säuren erwähnt werden.



I



II



III

I. In Gegenwart von Natriumhydroxyd lagert acrylsaures Natrium Wasser an die Doppelbindung an, wobei die  $\beta$ -Oxypropionsäure, die Hydracrylsäure, entsteht<sup>4</sup>. Nach G. BASEL und F. KAUFNER<sup>5</sup> kann man an Crotonsäure auch in

<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 855, 219 (1904).

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. 59, 1461 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 3182.

<sup>3</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1540 (1937).

<sup>4</sup> E. ERLANGHAUSEN: Liebigs Ann. Chem. 191, 281 (1875). — Siehe auch A. GRÜN, Georg Schicht AG., DRP. 287660, Chem. Zbl. 1915 II, 991.

<sup>5</sup> Dr. A. Wacker Ges. f. elektr. Industrie G. m. b. H.: DRP. 441005, Chem. Zbl. 1927 I, 2135.

Gegenwart verdünnter Säuren oder saurer Salze Wasser anlagern, wobei die  $\beta$ -Oxybuttersäure gebildet wird<sup>1</sup>.

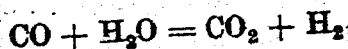
II. Fumarsäure und Maleinsäure können bei längerem Erhitzen mit Wasser auf Temperaturen, die zwischen 150—200° liegen, auch ohne Mitwirkung von Katalysatoren Wasser anlagern. Bei Gegenwart von Lauge kann die Wasseranlagerung schon bei längerem Erhitzen auf 100° erfolgen<sup>2</sup>. Die Wasseranlagerung an Maleinsäure<sup>3</sup> ist auch in Gegenwart von Säuren ( $\text{CO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und Salzen von Hg, Cd, Zn und Cu bei erhöhten Temperaturen möglich<sup>4</sup>.

III. Von den Alkyliden- und Aryliden-malonsäuren ist bekannt, daß eindeutig nur die Äthyliden-malonsäure durch Barytwasser teilweise unter Wasseraufnahme in die Oxäthylmalonsäure<sup>5</sup> verwandelt werden kann. Bei der Benzal-malonsäure wurde die Wasseranlagerung unter dem Einflusse von Alkali zwar erwähnt, jedoch das Wasseranlagerungsprodukt nicht näher beschrieben<sup>6</sup>. Die Verfolgung derartiger Wasseranlagerungsreaktionen ist deshalb sehr erschwert, weil die primär gebildeten Oxyverbindungen z. B. durch Lauge leicht weiter in den Aldehyd und die entsprechende Säure gespalten werden können<sup>7</sup>.

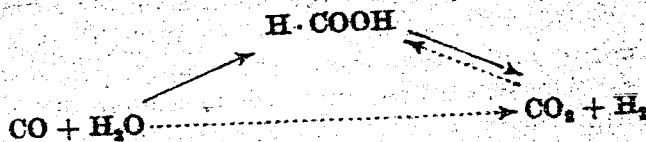
Auf die Wasseranlagerung an ungesättigte Säuren, deren Carboxylgruppe durch eine oder mehrere Methylengruppen von der ungesättigten Gruppe entfernt ist, wird später im Zusammenhange mit der Lactonbildung (siehe S. 97) noch näher eingegangen werden.

### 5. Kohlenoxyd.

Wasserdampf kann bei höheren Temperaturen im Sinne der Wassergasreaktion auf Kohlenoxyd so einwirken, daß aus einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasser, Kohlendioxyd und Wasserstoff entsteht. Diese im Rahmen der Oxy-



dationsreaktionen zu besprechende Reaktion hat für die chemische Industrie außerordentliche Bedeutung, um so mehr, als man sie mit Hilfe von Katalysatoren schon bei niederen Temperaturen praktisch quantitativ gestalten kann.



Nach H. WIELAND<sup>8</sup> beginnt die Umsetzung in diesem Sinne bei etwa 400°; in Gegenwart von Platinschwamm geht sie in der Bombe unter Druck nach L. MAQUENNE<sup>9</sup> schon bei 150° vor sich. Man kann sich aber auch die Umsetzung

<sup>1</sup> Crotonsäure verwandelt sich bei 4tägigem Erhitzen auf 100° mit 10% Schwefelsäure oder 7tägiges Erhitzen mit 1% Schwefelsäure auf 110° teilweise in  $\beta$ -Oxybuttersäure. Auch beim 24stündigen Erhitzen von Crotonsäure in 5%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung auf 150—160° gehen 40% der Crotonsäure in  $\beta$ -Oxybuttersäure über.

<sup>2</sup> F. LOYDL: Liebigs Ann. Chem. 192, 80 (1878). — H. J. VAN'T HOFF: Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2713 (1885).

<sup>3</sup> A. WEIZMANN: E. P. 476109, Chem. Zbl. 1908 I, 4237.

<sup>4</sup> 20 Teile Maleinsäure, 100 Teile Wasser, 2 Teile  $\text{HgSO}_4$  werden 8 Stunden unter  $\text{CO}_2$ -Druck auf 180° erwärmt.

<sup>5</sup> T. KOMNENOS: Liebigs Ann. Chem. 218, 157, 163 (1883).

<sup>6</sup> R. BLANK: Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 145 (1899).

<sup>7</sup> Siehe z. B. L. CLAISSEN, L. CRISMER: Liebigs Ann. Chem. 218, 138 (1883). bzw. L. CLAISEN, F. E. MATTHEWS: Ebenda 218, 173 (1883) oder BEILSTEIN Bd. 9, S. 891.

<sup>8</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 681 (1912).

<sup>9</sup> Bull. Soc. chim. France (2) 39, 308 (1883).

von Kohlenoxyd und Wasser in der Weise vorstellen, daß dabei durch direkte Wasseranlagerung Ameisensäure entsteht. Die nicht sehr beständige, freie Ameisensäure zerfällt insbesondere am Metallkontakt leicht in Kohlendioxyd und Wasserstoff, worauf bei den in dieser Richtung beabsichtigten Hydratisierungsreaktionen Rücksicht genommen werden muß. Im Sinne der oben wiedergegebenen Reaktionsgleichungen erscheint es möglich, daß die Ameisensäure als Zwischenstoff bei der im Sinne der Wassergasgleichung sich vollziehenden Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser auftreten könnte. Diese Ansicht hat auch H. WIELAND<sup>1</sup> vertreten, da es ihm gelungen war, Kohlenoxyd und Wasser in der Kälte in Gegenwart von Palladiumschwarz so zur Reaktion zu bringen, daß er ganz geringe Mengen Ameisensäure nachweisen konnte. Größere Mengen von Ameisensäure waren nicht zu erwarten; da die gebildete Ameisensäure weiter leicht am Kontakt in Kohlendioxyd und Wasser zerfällt. Andere Autoren<sup>2</sup> hingegen vertreten über diesen Reaktionsverlauf die Ansicht, daß ein Palladiumschwarzkontakt überhaupt nicht befähigt ist, die Wasseranlagerung an Kohlenoxyd zu vermitteln, sondern daß sich primär aus Kohlenoxyd und Wasser am Palladiumkontakt Kohlendioxyd und Wasserstoff bildet. Der vom Palladium aufgenommene Wasserstoff kann nun weiter Kohlendioxyd zu Ameisensäure reduzieren, ein Reduktionsvorgang, den G. BREDIG und S. R. CARTER<sup>3</sup> in verschiedenen Patenten zur Darstellung von Ameisensäure und ameisen-sauren Salzen beschrieben haben.

Im Hinblick auf die eben besprochenen Zusammenhänge der Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser ist anzunehmen, daß die Ausbeuten an Ameisensäure nach der direkten Umsetzungsmethode nicht allzu groß sein können. H. SCHRADE<sup>4</sup> hat beim Arbeiten bei höheren Temperaturen und Drucken gezeigt, daß die Ausbeuten stark von den katalytischen Eigenschaften der Gefäßwände des Autoklavens abhängen. So entstand in einem eisernen Hochdruckautoklav bei 135 at Kohlenoxyddruck in 20 ccm Wasser bei 350° 14,2 ccm n/10 HCOOH, bei 400° 7,2 ccm n/10 HCOOH. Die Abgase der Reaktion enthielten im ersten Fall 14%, im zweiten Fall 28% Kohlendioxyd. In einem mit einem Kupfereinsatz versehenen Autoklaven entstanden bei 5 Versuchen zwischen 5,5 bis 14,4 ccm n/10 HCOOH, wobei die Abgase dieser Reaktion zwischen 34,1 bis 4,2% Kohlendioxyd enthielten. Die Erscheinung, daß durch verschiedene Metalle verschiedene Ausbeuten erzeugt werden, stimmt mit den Erfahrungen überein, die E. F. ARMSTRONG, F. I. C. und T. P. HILDITCH<sup>5</sup> über die Zersetzung der Ameisensäure an verschiedenen Metallen bei höheren Temperaturen gemacht haben.

Die Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser hat W. C. ARSEM<sup>6</sup> bei mittleren, zwischen 50—150° liegenden Temperaturen und über 20 at Druck in Gegenwart von Kupferchlorür als Katalysator beschrieben; dabei hat er vorgeschlagen, die Reaktion bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlendioxyd und Wasser, also aller im Wassergasgleichgewicht vorkommenden Stoffe, durchzuführen. Bei einem anderen Verfahren, bei dem gleichfalls bei relativ niedrigen

<sup>1</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 681, 2613 (1912). — H. WIELAND, F. GOTTWALT FISCHER: Ebenda 59, 1190 (1926).

<sup>2</sup> W. TRAUBE, W. LANGE: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 2770 (1925); 59, 2860 (1926). — H. E. ARMSTRONG, R. T. COLGATE: J. Soc. chem. Ind. 32, 391 (1913); Chem. Zbl. 1913 II, 16.

<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 543 (1914); DRP. 283895, Chem. Zbl. 1915 I, 1190; DRP. 337503, ebenda 1921 IV, 421; DRP. 339946, ebenda 1921 IV, 1221.

<sup>4</sup> Gesammelte Abh. z. Kenntn. d. Kohle 6, 65 (1921); Chem. Zbl. 1924 I, 2420.

<sup>5</sup> Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 97, 265 (1920), Chem. Zbl. 1920 III, 336.

<sup>6</sup> Commercial Solvents Corp.: Amer. P. 1740140; Chem. Zbl. 1930 I, 1219.

Drucken gearbeitet wird, nennt H. DREYFUS<sup>1</sup> Säuren oder saure Lösungen, z. B.  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCl}$ , Chromsäure, Kupfersulfat mit und ohne Schwefelsäure, als Katalysatoren für die Ameisensäurebildung, die auch durch Kohlenoxyd absorbierenden Verbindungen, wie Kupferchlorür oder Silbernitrat, begünstigt werden soll.

Zu einer wesentlichen Verbesserung der Ausbeuten sollen die unter hohen Drucken (etwa 700 at)<sup>2</sup> und bei höheren Temperaturen (etwa 300—400°) in Gegenwart von meist auf aktiver Kohle niedergeschlagenen Katalysatoren vor sich gehenden Ameisensäuresynthesen führen, die vor allem von der E. I. du Pont de Nemours & Co. ausgearbeitet wurden. In diesen Patenten werden folgende Katalysatortypen genannt: Borylphosphat auf Holzkohle<sup>3</sup>, Metallhalogenide auf aktiver Kohle<sup>4</sup>, nichtflüchtige saure Oxyde, saure Salze der sauren Oxyde, eventuell auf aktiver Kohle<sup>5</sup>, komplexe Säuren<sup>6</sup>, Halogenwasserstoffsäuren, die im Gasstrom mitgeführt werden, wobei die Halogenwasserstoffbildung aus Chlor und Wasserdampf auch erst im Verlaufe der Reaktion eintreten kann<sup>7</sup>, schließlich auch gasförmige Salzsäure, die mit den Reaktionsgasen über Tierkohle geleitet wird<sup>8</sup>, auf der Zinkchlorid niedergeschlagen ist.

Die Schwierigkeiten der Darstellung der Ameisensäure durch direkte Wasseranlagerung an Kohlenoxyd gaben den Anlaß, die technischen Synthesen in der Richtung zu entwickeln<sup>9</sup>, daß nicht freie Ameisensäure, sondern Salze der Ameisensäure dargestellt werden; dies gelingt durch die unter Druck beinahe quantitativ verlaufende Anlagerung von Kohlenoxyd an Alkalien oder basisch reagierende Stoffe. Den kinetischen Verlauf dieser Anlagerungsreaktion hat G. BREDIG<sup>10</sup> eingehend untersucht, während vor allem von F. FISCHER und

<sup>1</sup> F. P. 745083, Chem. Zbl. 1933 II, 1428.

<sup>2</sup> Siehe auch X. PICHLER, H. BUFFLER: Brennstoff-Chem. 23, 73 (1942); Chem. Zbl. 1942 II, 881.

<sup>3</sup> W. E. VAIL, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1895238, Chem. Zbl. 1933 I, 2172. Durch eine für exotherme Gasreaktionen geeignete Kammer, die den Katalysator, das auf Holzkohle niedergeschlagene Borylphosphat enthält, wird bei 325° und 700 at ein Gasgemisch, bestehend aus 69 Vol.-Teilen CO und 25 Teilen  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf geleitet. Das Kondensat soll über 50 % der theoretisch möglichen Ausbeute an Ameisensäure enthalten.

<sup>4</sup> G. B. CARPENTER, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1924769, Chem. Zbl. 1933 II, 3193. CARPENTER hat in diesem Patent alle Metallhalogenide des periodischen Systems, die zwischen Na und Bi liegen, genannt und Ca, Ba, Sr, Mg, Na, K, Rb, Cs, Li, Sn, Fe, Co, Ni, Bi, Mn, Pb, Tl, Zn, Cd besonders hervorgehoben. Über Calciumjodid auf aktiver Kohle wird bei 700 at und 325° ein Gasgemisch aus 100 Teilen 93% CO und 20 Teilen Wasserdampf umgesetzt.

<sup>5</sup> G. B. CARPENTER, E. I. du Pont de Nemours & Co.: E. P. 406345, Chem. Zbl. 1934 I, 3923; Amer. P. 2023003, ebenda 1936 I, 2438; z. B. saure Salze saurer Oxyde des P, As, W, Mo, U, Cr, V, Tl, B, Si, Zr, primäre oder sekundäre Phosphate von Zn, Ca, Mg, Na, K, Cu, Ce, Th.

<sup>6</sup> G. B. CARPENTER, E. I. du Pont de Nemours & Co.: E. P. 406345, Amer. P. 1949825, Chem. Zbl. 1934 I, 3923; z. B. Kieselwolframsäure, Kieselwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Chromvanadat, Vanadiummolybdat.

<sup>7</sup> J. W. WOODHOUSE, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1946256, Chem. Zbl. 1934 I, 3121; Amer. P. 2001659, ebenda 1935 II, 1256. Ein Gasgemisch, bestehend aus 69 Vol.-Teilen CO, 25 Vol.-Teilen  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,25 %  $\text{Cl}_2$ , wird bei 325° und 700 at über aktive Kohle geleitet. Amer. P. 2053233, Chem. Zbl. 1937 I, 2259 (Jodwasserstoff als Katalysator).

<sup>8</sup> G. B. CARPENTER, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1991732, Chem. Zbl. 1935 II, 122. 90 Teile CO, 20 Teile  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf, 5 Teile HCl werden bei 300° und 700 at über aktive Kohle, die 20 %  $\text{ZnCl}_2$  enthält, geleitet.

<sup>9</sup> Siehe R. KNORLOCH, A. SCHLOSS, A. HEMPEL in F. ULLMANN'S Enzyklopädis der technischen Chemie Bd. 1, S. 331ff.

<sup>10</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 20, 489 (1914); Chem. Zbl. 1914 II, 1187.

A. V. PHILIPPOVICH<sup>1</sup> eine umfassende Untersuchung über die Eignung basischer Verbindungen zu diesen Anlagerungsreaktionen vorliegt, auf die in diesem Zusammenhang verwiesen wird.

## II. Anlagerung von Wasser an dreifache Atombindungen.

### 1. Anlagerung an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen.

#### ... a) Acetylen.

Die Wasseranlagerung an das Acetylen ist eine überaus wichtige Reaktion; die aus dieser Reaktion entwickelten Verfahren haben heute in beinahe allen Teilen des Reaktionsverlaufes einen hohen Stand technischer Vollkommenheit und wirtschaftlicher Zweckmäßigkeit erreicht. Es ist im Rahmen dieses Beitrages selbstverständlich unmöglich, einen umfassenden Einblick in die Patentliteratur zu bieten oder die für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens so ausschlaggebenden vorbereitenden Operationen, wie z. B. die Gasreinigung, dann die apparative Durchführung der katalytischen Verfahren und die verschiedenen Maßnahmen zur Erhaltung und Regenerierung des Katalysators näher zu beschreiben<sup>2</sup>. Es soll hier vielmehr nur versucht werden, den Kern dieser ganzen Methoden, das ist die katalytische Reaktion der Wasseranlagerung an Acetylen, herauszuarbeiten. Die Anlagerung von Wasser an Acetylen kann entweder in der flüssigen Phase oder in der Gasphase erfolgen. Die wirtschaftlich wertvollsten Verfahren führen heute die Wasseranlagerung in der flüssigen Phase durch; die Gasreaktionen befinden sich gegenwärtig noch im Entwicklungsstadium.

*Reaktionen in der flüssigen Phase.* Fast alle Verfahren der Hydratisierung des Acetylens in der flüssigen Phase gehen auf eine Reaktion zurück, die zuerst von M. G. KUTSCHEROFF<sup>3</sup> beschrieben wurde: eine Suspension von Mercuribromid in Wasser kann beim Schütteln Acetylen absorbieren. Dabei bildet sich ein Zwischenprodukt, dessen Zerfall Acetylaldehyd frei macht. H. ERDMANN und P. KÖTNER<sup>4</sup> haben später gezeigt, daß sich schon beim Durchleiten von Acetylen durch heiße verdünnte Schwefelsäure Spuren von Acetaldehyd bilden<sup>5</sup> und daß man beim Arbeiten mit einer heißen schwefelsauren Quecksilbersalzlösung in etwa 5% Ausbente Acetaldehyd erhalten kann<sup>6</sup>. Man sieht daraus, daß Acetylen unter dem katalytischen Einfluß von sauren Mercurisalzlösungen in der Lage ist, langsam Wasser unter Bildung von Acetaldehyd aufzunehmen. Dabei entsteht zuerst ein Zwischenprodukt aus Mercurisalz, Wasser und Acetylen, das dann unter dem Einflusse erhöhter Temperaturen oder erhöhter Säurekonzentrationen unter Bildung von Acetaldehyd zerfällt. Es ist selbstverständlich, daß verschiedenartige Quecksilbersalze auf ihre katalytische Wirksamkeit bei

<sup>1</sup> Gesammelte Abh. Kenntn. d. Kohle 3, 366 (1921); Chem. Zbl. 1924 I, 2097. Siehe auch die Literaturzusammenstellung von A. V. PHILIPPOVICH über die Umsetzungen zwischen CO und Basen: Gesammelte Abh. Kenntn. d. Kohle 6, 360 (1921).

<sup>2</sup> Über die Details der technischen Prozesse und die über die Wirtschaftlichkeit der Verfahren siehe z. B. H. THOMMEN: Chemiker-Ztg. 58, 797 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 3314. — Siehe auch M. MUGDAN in ULLMANN'S ENZYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE, 2. Aufl., Bd. 1, S. 95.

<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 1540 (1881); 17, 13 (1884); 42, 2759 (1909).

<sup>4</sup> Z. anorgan. Chem. 18, 54 (1898). — P. KÖTNER: Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2475 (1898).

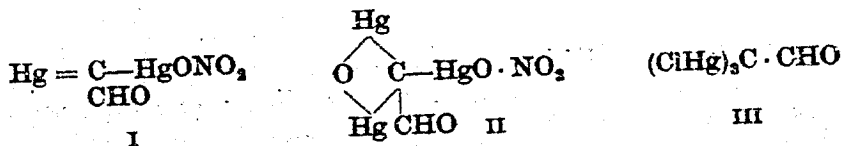
<sup>5</sup> In einer Lösung von 3 Vol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 7 Vol. H<sub>2</sub>O bildet sich Acetaldehyd und in einer Lösung von 2 Vol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 1 Vol. H<sub>2</sub>O bildet sich Crotonaldehyd.

<sup>6</sup> Eine präparative Laboratoriumsmethode ist z. B. im organisch-chemischen Praktikum von L. ORTNER und H. REICHEL S. 88 beschrieben worden.

dieser Reaktion geprüft wurden<sup>1</sup>. Man wollte auch die Struktur dieser Quecksilber enthaltenden Zwischenprodukte aufklären und dadurch den Mechanismus des katalytischen Prozesses näher erforschen. K. A. HOFMANN<sup>2</sup> und später auch H. BILTZ mit einer Reihe von Mitarbeitern<sup>3</sup> haben bei eingehendem Studium der Umsetzung zwischen Acetylen und Mercurisalzen eine Reihe gut isolierbarer Zwischenprodukte erhalten und über die Konstitution dieser Verbindungen folgende Ansichten vertreten:

1. Das Zwischenprodukt hat keine Beziehung zu den sonst aus Metallsalzen und Acetylen gebildeten Acetylidien, die bei der Säurebehandlung unter Acetylenabspaltung zerfallen.

2. Die Umsetzung zwischen Acetylen und dem Mercurisalz führt unter sofortiger Wasseraufnahme zu komplizierten Verbindungen, die sich von einem zweifach oder dreifach mercurierten Acetaldehyd ableiten. Kurzes Einleiten von Acetylen in Mercurinitratlösung in der Kälte gibt nach K. A. HOFMANN Nitratodimercuri-acetaldehyd (I), längeres Einleiten in die heiße Lösung ergibt Nitratotrimercuri-acetaldehyd (II). Bei der Umsetzung von Acetylen und Mercuri-



chlorid in Gegenwart, aber auch in Abwesenheit von Kochsalz bildet sich nach H. BILTZ und O. MUMM Trichlor-mercuri-acetaldehyd (III). In allen Fällen ist das Quecksilber *hauptvalenzmäßig* an das Kohlenstoffatom gebunden.

3. Durch Behandlung mit verdünnten Säuren, z. B. mit 7% Salzsäure im Falle des Trichlormercuriacetaldehyds, wird das Zwischenprodukt so gespalten, daß einerseits Quecksilberchlorid und andererseits Acetaldehyd entstehen.

Diesen Anschauungen gegenüber hat W. MANCHOT mit seinen Mitarbeitern<sup>4</sup> die Ansicht vertreten, daß das Zwischenprodukt so zustande kommt, daß sich das Wasser sofort an das Acetylen anlagert, wobei sich Vinylalkohol bildet. Der Vinylalkohol vereinigt sich dann mit den Quecksilbersalzen zu einer sehr beständigen *Komplexverbindung*<sup>5</sup>. Bei der Zersetzung dieser Komplexverbindungen erfolgt demnach nicht nur die Abtrennung der Quecksilbersalze, sondern auch gleichzeitig die Umlagerung des Vinylalkohols zum Acetaldehyd.

Schließlich haben R. R. VOER und J. A. NIEUWLAND<sup>6</sup> darauf hingewiesen, daß nicht nur das Quecksilbersalz allein, sondern auch die aus Acetylen und Quecksilbersalz gebildeten Zwischenprodukte selbst noch Wasser und Acetylen in Acetaldehyd verwandeln können<sup>7</sup>. Diesen Reaktionsverlauf, bei dem das

<sup>1</sup> M. G. KUTSCHEROFF: l. c. — K. A. HOFMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 1999 (1905). — J. A. NIEUWLAND, J. A. MAGUIRE: J. Amer. chem. Soc. 28, 1625 (1906); Chem. Zbl. 1906 II, 947.

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2212, 2783 (1898); 32, 874 (1899); 38, 1999 (1905).

<sup>3</sup> H. BILTZ, O. MUMM: Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 4417 (1904). — H. BILTZ: Ebenda 38, 133 (1905). — H. BILTZ, K. REINKOBER: Liebigs Ann. Chem. 404, 219 (1914); Chem. Zbl. 1914 I, 2091.

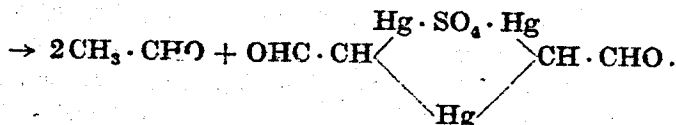
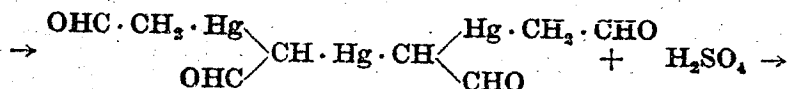
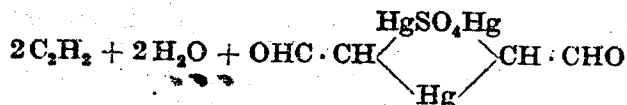
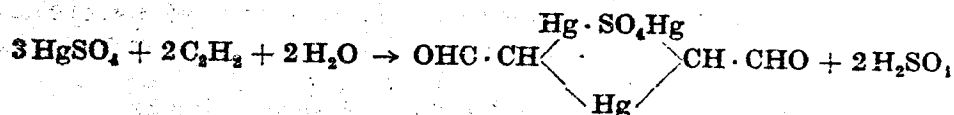
<sup>4</sup> W. MANCHOT, J. HAAS: Liebigs Ann. Chem. 399, 123 (1914); Chem. Zbl. 1913 II, 862. — W. MANCHOT: Liebigs Ann. Chem. 417, 93 (1919); Chem. Zbl. 1919 I, 348.

<sup>5</sup> Die Isolierung des Vinylalkohols aus dem Äthyläther mit Hilfe von Mercurisalzen haben TH. POLECK und K. TRÜMMEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 2863 (1889) beschrieben.

<sup>6</sup> J. Amer. chem. Soc. 43, 2071 (1921); Chem. Zbl. 1922 I, 1067.

<sup>7</sup> Sie zeigten, daß beim Überleiten von feuchtem Acetylen über ein trockenes Gemisch der Mercuriacetylenkomplexverbindung mit NaHSO<sub>4</sub> oder KHSO<sub>4</sub> sich, wenn auch in langsamer Reaktion, Acetaldehyd bildet.

Zwischenprodukt bei der Hydratisierung mitwirkt, versuchten sie durch folgende Formulierungen wiederzugeben:



R. H. FRIEMANN, E. R. KENNEDY und H. J. LUCAS haben die Hydratationsgeschwindigkeit des Acetylen<sup>1</sup> in einer wässrigen Lösung von Schwefelsäure und Mercurisulfat gemessen. Für den Mechanismus dieser Reaktion nehmen sie an, daß sich wahrscheinlich ein Komplex aus 1 Mol Acetylen und 2 Mol Mercuribisulfat bildet. Dieser Komplex zerfällt mit Wasser in Gegenwart der Säure weiter. Dabei entsteht zuerst Vinylalkohol, der sich in Acetaldehyd umlagert.

Von allen Quecksilbersalzen haben sich für die Wasseranlagerung an Acetylen das Mercurisulfat und das Mercurichlorid als besonders brauchbar erwiesen.

Der bei der Hydratisierung des Acetylen sich bildende Acetaldehyd ist ein sehr reaktionsfähiger und empfindlicher Körper, der sich unter dem Einfluß konzentrierter Säuren polymerisieren bzw. zu Crotonaldehyd oder zu Harzen kondensieren kann. In verdünnteren Lösungen kann er auch reduzierend auf die Mercurisalze einwirken und dadurch den Katalysator schädigen. Über die technische Gestaltung des Verfahrens der Hydratisierung des Acetylen lassen sich auf Grund der Patentliteratur folgende Gesichtspunkte herausstellen:

1. Die Reaktion der Hydratisierung des Acetylen ist exotherm. Es entstehen pro Mol Acetaldehyd 33 Cal oder pro kg Acetaldehyd 770 Cal. Die überschüssige Wärme muß dauernd dem Reaktionsgemisch entzogen werden.

2. Der gebildete Acetaldehyd muß möglichst rasch, bevor er noch weiter reagieren kann, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Dies geschieht so, daß bei Temperaturen gearbeitet wird, die oberhalb des Siedepunktes des Acetaldehyds liegen und gleichzeitig viel mehr Acetylen durch das den Katalysator enthaltende Reaktionsgemisch hindurchgeleitet wird, als sich bei den gegebenen Bedingungen überhaupt umsetzen kann. Dabei wird der Acetaldehyd durch das überschüssige Acetylen aus dem Reaktionsgemisch entfernt und kann durch entsprechende Maßnahmen, z. B. durch Kondensation oder durch Herauswaschen, abgeschieden werden. Das noch nicht umgesetzte Acetylen führt man dann von neuem im Kreislauf der Hydratisierung zu. Die Wärmeabfuhr und die Wärmeregulierung geschieht in der Weise, daß ein Teil der Wärme durch den

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 59, 722 (1938); Chem. Zbl. 1938 I, 3182.



Acetylgasstrom fortgeführt, der andere Teil durch die gleichzeitig erfolgende Verdampfung der Reaktionslösung verbraucht wird.

Diese heute allgemein verwendete, nach dem Kreislaufprinzip arbeitende Methode war Gegenstand eines langjährigen Patentstreites, der im Jahre 1931 zugunsten des Consortiums für elektrochemische Industrie entschieden wurde<sup>1</sup>.

3. Der Katalysator, das Mercurisalz, kann sowohl als fertiges Salz verwendet<sup>1, 2</sup> oder erst in der Reaktionsflüssigkeit gebildet werden<sup>3</sup>.

4. Die als Katalysatoren wirkenden Mercurisalze verwendet man in Gegenwart anorganischer Säuren, organischer Säuren und Salzlösungen. Neben der am meisten gebrauchten Schwefelsäure (6—35%)<sup>1, 2</sup> und Phosphorsäure<sup>3</sup> hat man auch Arsensäure<sup>4</sup>, Eisessig und verdünnte Essigsäure<sup>5</sup>, organische Sulfonsäuren<sup>6</sup>, dann saure Salze, wie Natrium- bzw. Kaliumbisulfat<sup>7</sup> oder Ammoniumbisulfat<sup>8</sup> oder Ammoniumsalze in Gegenwart von Säuren<sup>9</sup>, und schließlich Neutralsalze<sup>10</sup> vorgeschlagen. Der Ersatz der Schwefelsäure durch andere Säuren oder durch Salzlösungen erfolgte vielfach in der Absicht, um die Wasseranlagerung in einem weniger reaktionsfähigen, d. h. z. B. die Kondensation des Aldehyds förderndem Medium durchführen zu können.

5. Bei allen technischen Acetaldehydsynthesen findet immer eine gewisse Reduktion der Mercurisalze zu metallischem Quecksilber statt, ohne daß es bisher möglich war, den Grund für dieses Inaktivwerden des Katalysators vollkommen zu erkennen. Die Verlängerung der Wirkungsdauer der Katalysatoren ist ein sehr wichtiges technisches Problem, das man nach den Angaben der Patente in verschiedener Weise zu lösen versuchte; man setzt z. B. den Reaktionslösungen Oxydationsmittel<sup>11</sup>, wie Ferrisulfat, zu, oder man versucht die Lebensdauer der Katalysatoren durch den Zusatz ganz bestimmter Sauerstoffmengen zu den Reaktionsgasen zu verlängern<sup>12</sup>.

<sup>1</sup> Siehe z. B. E. BAUM, M. MUGDAN, Consortium für elektrochemische Industrie München: DRP. 517893, 518290, Chem. Zbl. 1931 I, 2933.

<sup>2</sup> Siehe auch N. GRÜNSTEIN: DRP. 250356, 253707, 253708, Chem. Zbl. 1912 II, 1168; 1918 I, 81; DRP. 267260, 270049, Chem. Zbl. 1914 I, 88, 716.

<sup>3</sup> Zum Beispiel Quecksilber in Gegenwart von Ferrisulfat und Schwefelsäure. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: DRP. 293070, Chem. Zbl. 1916 II, 288; DRP. 299466, Chem. Zbl. 1917 II, 438.

<sup>4</sup> DANIEL SAKOM: DRP. 389403, Chem. Zbl. 1924 I, 1867.

<sup>5</sup> Zum Beispiel B. NEUMANN, H. SCHNEIDER: Angew. Chem. 33, 189 (1920); Chem. Zbl. 1920 III, 473.

<sup>6</sup> Zum Beispiel Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.: DRP. 291794, Chem. Zbl. 1916 I, 1104.

<sup>7</sup> Zum Beispiel I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 657027, Chem. Zbl. 1929 II, 650; E. P. 312716, Chem. Zbl. 1930 I, 129.

<sup>8</sup> Zum Beispiel R. R. VOGT, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 43, 2071 (1921); Chem. Zbl. 1922 I, 1067.

<sup>9</sup> Zum Beispiel I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 319542, Chem. Zbl. 1930 I, 583. — W. DANIEL, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 507795, Chem. Zbl. 1931 I, 155.

<sup>10</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 313864, Chem. Zbl. 1930 I, 3238. — G. WEINMANN: DRP. 362983, Schw. P. 91865, Chem. Zbl. 1928 II, 524. Lösungen von Quecksilbersalzen mit einer Lösung eines Neutralsalzes einer starken anorganischen oder organischen Säure mit schwachen anorganischen oder organischen Basen, z. B.  $\text{HgSO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  oder  $\text{HgCl}_2 + \text{ZnCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2 + \text{FeCl}_3$  oder  $\text{HgSO}_4 + \text{Chinolinsulfat}$ .

<sup>11</sup> Zum Beispiel Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: DRP. 292818, Chem. Zbl. 1916 II, 244: Quecksilbersalze und Ferrisalze oder Manganisalze bzw. Manganesquioxid, Manganoxyduloxid, Braunstein. DRP. 293070, Chem. Zbl. 1916 II, 288; DRP. 299466, Chem. Zbl. 1917 II, 438: Regenerierung des Quecksilbers mit Ferrisalzen oder DRP. 299467, Chem. Zbl. 1917 II, 439:  $\text{HgSO}_4$  und Chromsäure, chromsaure Salze, Wasserstoffsperoxyd, Persulfate u. a.

<sup>12</sup> Zum Beispiel Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: Ö. P. 92319, Chem. Zbl. 1924 I, 2542.

6. Auf die besonderen technischen Verfahren der Quecksilbersalzdarstellung kann ebenso wie auf die Methoden zur Regenerierung des Quecksilberschlammes hier nicht näher eingegangen werden.

Auch für Versuche andere Elemente außer Quecksilber zur Hydratation des Acetylen in flüssigem Medium zu erproben, lassen sich verschiedene Beispiele anführen: Als erster hat J. A. NIEUWLAND<sup>1</sup> gezeigt, daß sich beim Durchleiten von Acetylen durch verdünnte Salpetersäure, in der Platinmohr aufgeschwemmt ist, Acetaldehyd bildet. M. G. KUTSCHEROFF<sup>2</sup> hat die Acetate, Chloride und Bromide des Magnesiums, Zinks und Cadmiums in 10 proz. Lösung bei 100° mit Acetylen umgesetzt. Während bei den Magnesiumsalzen nur Spuren von Acetaldehyd nachzuweisen waren, konnte bei den Zink- und Cadmiumsalzen eine deutliche, wenn auch bei weitem nicht quantitative Acetaldehydbildung nachgewiesen werden. Bei der Anwendung von Zinkchlorid oder Zinkbromid als Katalysator dürfte wahrscheinlich auch Crotonaldehyd gebildet werden.

Ein Verfahren, das allerdings bei nicht allzu acetylenreichen Gasgemischen ohne Quecksilber arbeitet, hat die I. G. Farbenindustrie AG.<sup>3</sup> beschrieben. Dabei wird ein Gasgemisch (z. B. 15% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 70% H<sub>2</sub>, 14% CH<sub>4</sub> und Homologe, 1% ungesättigte Kohlenwasserstoffe) bei 140° durch eine Lösung einer Anhydrosäure<sup>4</sup> zur Hydratisierung hindurchgeleitet. Die dann noch verbleibenden Restgase (Zusammensetzung 5% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 78% H<sub>2</sub>, 17% CH<sub>4</sub> und Homologe) werden weiter nach Sättigung mit Wasserdampf an einem Oxydkontakt<sup>5</sup> katalytisch hydratisiert.

*Reaktionen in der Gasphase.* Die Vereinigung von Acetylen und Wasserdampf bei höheren Temperaturen kann auch in der Gasphase am Kontakt<sup>6</sup> erfolgen. Diese Verfahren sind allerdings für acetylenreiche Gase bis jetzt noch nicht in der Großtechnik eingeführt worden. Ohne auf die vollständige Erfassung aller in dieser Richtung vorliegenden Patente Wert zu legen, werden hier zuerst die wichtigsten Kontakte und Mischkontakte besprochen. Es sind:

Hydratisierte Hydroxyde<sup>7</sup>, die auch im Verlaufe der Reaktion nicht vollständig entwässert werden sollen, vor allem Eisenhydroxyde oder Eisenverbindungen, die bei den Reaktionsbedingungen Hydroxyde bilden können. Die Wirkung dieser Kontakte läßt sich durch Zusatz von Hydroxyden des Aluminiums<sup>8</sup>, Magnesiums oder auch durch Zusatz von Hydrosilicaten steigern. Raseisenerz, Bauxit oder Eisen-Aluminium-Hydrosilicate sind hier brauchbare Katalysatoren<sup>9</sup>. Allerdings treten bei den beiden letztgenannten Kontakten auch Nebenreaktionen auf (siehe S. 62). Auch Silicate, die durch einen Säureaufschluß in eine wirksamere Form gebracht wurden, oder Eisenverbindungen, die durch Basenaustausch in Silicaten entstehen, hat man als Katalysatoren genannt<sup>10</sup>. Weitere Eisenkontakte sind die Eisenverbindungen der Chromsäure, Wolfram-

<sup>1</sup> J. Gasbeleuchtung 48, 387 (1905); Chem. Zbl. 1905 I, 1585.

<sup>2</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2759 (1909).

<sup>3</sup> F. P. 776518, E. P. 425069, Chem. Zbl. 1925 II, 437.

<sup>4</sup> Hergestellt aus 13,6 kg ZnCl<sub>2</sub> und 6,3 kg H<sub>2</sub>O.

<sup>5</sup> Hergestellt aus den Oxyden des Aluminiums, Wolframs und Zinks im Verhältnis 81:14:5.

<sup>6</sup> Über Versuche zur Wasseranlagerung an Porzellankontakten siehe W. A. BONE, G. W. ANDREW: J. chem. Soc. [London] 87, 1232 (1905); Chem. Zbl. 1905 II, 1318.

<sup>7</sup> Zum Beispiel B. C. STUEN, W. GROB: Chem. Fabrik Rhenania: DRP. 365285, 369515, 379596; F. P. 524958, Chem. Zbl. 1922 II, 293.

<sup>8</sup> Zum Beispiel Eisenoxalat im Gemisch mit Hydroxyden des Aluminiums oder Hydrosilicaten. <sup>9</sup> Insbesondere nach partieller Reduktion.

<sup>10</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 514591, Chem. Zbl. 1931 I, 1166; z. B. gepulvertes Natriumaluminiumsilicat wird in einer Eisenchlorid enthaltenden Lösung suspendiert und unter Rühren das Eisen durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, abgepreßt, geformt und getrocknet.

säure und Kieselsäure<sup>1</sup>; an Stelle von Eisenverbindungen kann man unter gleichen Bedingungen auch Verbindungen der Reihe der Schwermetalle oder der Metalle der seltenen Erden verwenden, deren sauerstoffhaltige Formen durch Acetylen reduzierbar sind.

Aluminiumoxydkontakte kann man durch Zusatz von dehydrierend wirkenden Metallen, Oxyden, Sulfiden oder Seleniden der Metalle der I. oder VIII. Gruppe des periodischen Systems, z. B. durch Nickeloxyd, aktivieren<sup>2</sup>. Aluminiumoxyde selbst können bei Verbindungen der Metalle der II. Gruppe des periodischen Systems oder bei Mischungen von diesen mit Chromaten, Wolframaten und Molybdaten aktivierend wirken<sup>3</sup>. Auch die Hydroxyde oder Oxyde des Nickels, Kobalts, Kupfers, Mangans, Cers, Vanadins, Titans, Zircons oder Chroms, auf Fullererde, Tonerde oder Kieselgur niedergeschlagen, wurden als wirksame Kontakte patentiert<sup>4</sup>. Die aus Schwermetallen oder Metalloxyden aufgebauten Kontakte können durch Zusatz von Verbindungen der Reihe der Alkalien, Erdalkalien, des Magnesiums und der Erdmetalle, die an sich für die Hydratisierungsreaktion unwirksam sind, in ihrer Wirkung verbessert werden<sup>5</sup>; in gleicher Weise sollen auch Verbindungen, die Sauerstoff zu übertragen vermögen, wie z. B. die Oxyde des Chroms, wirken.

In den verschiedenen Kontakten der Patente wurden außer der Schwefelsäure vor allem folgende Säuren entweder als freie Säuren, Anhydride (Oxyde) oder als Bestandteile von Salzen genannt: Phosphorsäure<sup>6, 8</sup>, Borsäure<sup>7, 8</sup>, Kieselsäure<sup>8, 9</sup>,

<sup>1</sup> B. C. STUER, W. GROB: I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 504862, Chem. Zbl. 1930 II, 3080.

<sup>2</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: F. P. 688047, Chem. Zbl. 1930 II, 3848.

<sup>3</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 332635, Chem. Zbl. 1930 II, 2572; z. B.  $ZnO-WO_3$ ,  $ZnO-MoO_3 + Al_2O_3$ ,  $NiO$  oder  $CoO + Al_2O_3$  oder  $CuS$  oder  $CoS + Al_2O_3$ , oder  $ZnS$ ,  $CdS$  oder  $FeS + Al_2O_3$  auf Bimsstein niedergeschlagen; dabei können bis 90% des angewandten Acetylens umgesetzt werden.

<sup>4</sup> B. C. STUER, W. GROB, I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 504862, Chem. Zbl. 1930 II, 3080; siehe Anm. 7, S. 58. — Siehe weiter I.G. Farbenindustrie AG.: F. P. 644967, Chem. Zbl. 1929 I, 575 (Ag-, Hg-, Sn-, Cu-salze im Gemisch mit  $SiO_2$ , Fe-, Zn-, Mn-, V-Verbindungen).

<sup>5</sup> B. C. STUER, W. GROB, I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 511634, Chem. Zbl. 1931 I, 1166.

<sup>6</sup> als freie Säure auf Kieselgur oder Kieselgel: N. V. IPATIEW, Universal Oil. Products Comp.: Amer. P. 2018065, Chem. Zbl. 1936 I, 1156.

als Cadmiumphosphat ( $P_2O_5:CdO = 33:100$ ): A. SCHEUERMANN, R. BRILL, G. WIETZEL, I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 637186, Chem. Zbl. 1937 I, 1791. Ein Teil des  $CdO$  kann auch durch Erdalkalien ersetzt werden. G. F. HORSLEY, Imperial Chem. Industries: E. P. 346288, Chem. Zbl. 1931 II, 630 ( $P_2O_5:CdO = 47:100$ ).

Wismutphosphat: CH. C. TANNER, Imp. Chem. Ind.: E. P. 344638, Chem. Zbl. 1931 II, 312.

Quecksilberphosphat: I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 321241, Chem. Zbl. 1930 I, 1367.

Borylphosphat: G. F. HORSLEY, Imp. Chem. Ind.: E. P. 351016, Chem. Zbl. 1931 II, 2386. Ein Gasgemisch von 1 Vol.  $C_2H_2$  und 9 Vol.  $H_2O$  Dampf ergab bei  $360^\circ$  über einen aus 62 g entwässerter Borsäure und 100 g  $H_3PO_4$  hergestellten Katalysator geleitet 30% des angewandten Acetylens an Acetaldehyd.

Phosphate des Cu, Ni, Zn, Cd, Ag: M. LUTHER, H. SÖNKESEN, I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 489360, Chem. Zbl. 1932 II, 3157 (Cu-, Ni-, Zn-phosphat oder Borat bei  $200-400^\circ$ ). — H. WALTER, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler: Amer. P. 2098842, Chem. Zbl. 1933 I, 4380, aktive Kohle mit Phosphorsäure oder mit Phosphorsäure und den Phosphaten des Zn, Cd, Ag ( $200-500^\circ$ ).

<sup>7</sup> als Cu-, Ni-, Zn-borat: M. LUTHER, H. SÖNKESEN, I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 489360, Chem. Zbl. 1932 II, 3157.

<sup>8</sup> H. DREYFUS: Can. P. 339446, Chem. Zbl. 1935 II, 1090: Erdalkalisalze der Borsäure, Kieselsäure und Phosphorsäure und Fe-, Cu-, Ni-, Zn-, Mo-, V-Verbindungen.

<sup>9</sup> Wollastonit ( $CaSiO_3$ ), Augit [ $CaMg(SiO_3)_2$ ], Gesteolith [ $Ca_3(PO_4)_2$ ] sowie Ca-B-silicate [ $CaO, B_2O_3, 2SiO_2$ ]: H. DREYFUS: Amer. P. 2045841, Chem. Zbl. 1936 II, 3193.

z. B. als Hydrosilicat<sup>1</sup>, Chromsäure<sup>2, 3, 4</sup>, Molybdänsäure<sup>4, 5, 6, 7</sup>, Wolframsäure<sup>8</sup>, Vanadinsäure<sup>9, 4</sup>, Uransäure<sup>10</sup>.

Nach dieser Übersicht über die Kontakte folgen nun einige Beispiele aus den Patenten, die einzelne Verfahren mit ihren Ausbeuten näher beschreiben sollen:

1. An Kontakten aus Nußschalenholzkohlen, die in einem Ausmaße von 1 % und weniger mit Metallen oder Metallsalzen imprägniert waren, hat H. L. BENDER<sup>11</sup> folgende Ausbeuten festgestellt: aktivierte Holzkohle gibt bei 350° 25 % Ausbeute. mit Quecksilber imprägnierte Holzkohle bei 250° 30 %, mit HgO imprägnierte Holzkohle gibt bei 190° 30 %, bei 103° 90 %, mit CuO imprägnierte Holzkohle bei 220° 5 %, bei 250° 15 %, bei 280° 30 %, bei 305° 90 % Ausbeute. Mit HgO imprägniertes SiO<sub>2</sub> gibt bei 140° 8 %, bei 225° 20 %, mit HgSO<sub>4</sub> imprägnierte Holzkohle gibt bei 130° 10 %, bei 250° 36 %, mit ZnO imprägnierte Holzkohle bei 200° 10 % und bei 310° 85 %, mit Molybdänoxid imprägnierte Holzkohle gibt bei 220° 2 %, bei 340° 70 % Ausbeute. Durch Erhitzen mit Luft kann man den Katalysator wieder aktivieren.

2. Ein Kontakt, der durch Auftragen von 6,5 g NiO und 500 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Bimsstein hergestellt wurde, liefert bei 400° und einem stündlichen Durchsatz von 400 l Acetylen und 2000 g Wasserdampf 115 g Acetaldehyd<sup>12</sup> oder ein Kontakt, bestehend aus Kieselwolframsäure, die auf Tonscherben niedergeschlagen wurde, kann bei 300° 20—30 % eines aus einem Mol Acetylen und sechs Mol Wasserdampf bestehenden Gemisches in Acetaldehyd verwandeln.

3. Beim Überleiten eines Gemisches von einem Vol.-Teil Acetylen und drei Vol.-Teilen Wasserdampf über einen Cadmiumphosphatkontakt<sup>13</sup> bei 350—375° werden 90 % des Acetylens umgesetzt. Das Reaktionsprodukt besteht zu  $\frac{2}{3}$  aus Acetaldehyd und zu  $\frac{1}{3}$  aus Crotonaldehyd<sup>14</sup>.

<sup>1</sup> Kieselwolframsäure auf Tonscherben: I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 688047, Chem. Zbl. 1930 II, 3848. — Siehe auch Anm. 8, S. 58.

<sup>2</sup> Chromate: A. WOHL: E. P. 154579, Chem. Zbl. 1921 II 557. — Eisenverbindungen der Chromsäure: B. C. STUER, W. GROB, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 504862, Chem. Zbl. 1930 II, 3080. — I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 332635, Chem. Zbl. 1930 II, 2572.

<sup>3</sup> E. EBERHARDT, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 554784, Chem. Zbl. 1932 II, 2237, z. B. Chromphosphat, Zinkphosphat u. a.

<sup>4</sup> Basische Metallsalze (Vanadinate, Chromate, Molybdate), z. B. basisches Zinkvanadat auf Bimsstein bei 300—400°: A. WOHL: E. P. 154579, Chem. Zbl. 1921 II, 557; Chemiker-Ztg. 46, 863 (1922). — I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 321241, Chem. Zbl. 1930 I, 1367, z. B. Quecksilbervanadat unter Zusatz von Silber- oder Zinnvanadat oder von Zn-, Fe-, Mn-, Ce-Vanadaten bzw. Oxyden oder unter Zusatz von Wolfram- oder Vanadinoxyden.

<sup>5</sup> Freie Molybdänsäure: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler: F. P. 518086, Chem. Zbl. 1921 IV, 513; DRP. 334357, Chem. Zbl. 1921 II, 1019.

<sup>6</sup> Molybdänsäure in Verbindung mit Erdalkalimetallsalzen: H. DREYFUS: Canad. P. 339446, Chem. Zbl. 1935 II, 1090.

<sup>7</sup> Wismutmolybdat: CH. C. TANNER, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 344638, Chem. Zbl. 1931 II, 312.

<sup>8</sup> Wolframoxyde können mit ZnO, CuO, CoS, ZnSe bzw. auch mit nicht- oder schwerflüchtigen Säuren, wie Phosphorsäure und Borsäure, aktiviert werden. Neben den komplexen Wolframsäuren kann man auch Verbindungen des Wolframs, wie hydratwasserreiche Wolframoxyde, Sulfide oder Carbide, benutzen. I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 329867, Chem. Zbl. 1931 I, 1358; F. P. 688047, Chem. Zbl. 1930 II, 3848. H. D. VON DER HORST, R. WITZEL: I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 544286, Chem. Zbl. 1932 I, 2769. Phosphorwolframsäure siehe Anm. 3.

<sup>9</sup> E. JOCHHEIM, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 509020, Chem. Zbl. 1930 II, 3638. Sn-, Ag-, Hg-Salze in Mischung mit Mo-, NO-, Zn-, Mn-, V-Salzen.

<sup>10</sup> Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler: F. P. 518574, Chem. Zbl. 1921 IV, 513.

<sup>11</sup> Amer. P. 1355299, Chem. Zbl. 1921 II, 645.

<sup>12</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 688047, Chem. Zbl. 1930 II, 3848.

<sup>13</sup> 128 g CdO werden in einer wässrigen Lösung von 98 g Orthophosphorsäure gelöst, zur Trockene verdampft und aus dem Rückstand der Kontakt geformt.

<sup>14</sup> G. F. HORSLEY, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 346288, Chem. Zbl. 1931 II, 630.

4. 100 Teile eines Gasgemisches, bestehend aus 5,73 Teilen  $C_2H_2$ , 6,55 Teilen  $O_2$  und 87,72 Teilen  $H_2$  und  $CH_4$  werden bei  $110^\circ$  über basisches Quecksilbersulfat als Katalysator geleitet. Dabei entstehen 2,73 Teile Acetaldehyd<sup>1</sup>.

Bei Gegenwart von Sauerstoff oder sauerstoffabgebenden Gasen kann aus Acetylen-Wasserdampf-Gemischen an entsprechenden die Oxydation fördernden Kontakten in einem einzigen Reaktionsverlauf *Essigsäure*, unter Umständen auch *Aceton*, gebildet werden. Diese Reaktionen gehören nur mehr teilweise in das Kapitel der Anlagerungsreaktionen, da bei ihnen auf die Anlagerungsreaktion weitere Reaktionen folgen. Aus der Patentliteratur lassen sich für diese zusammengesetzten Reaktionsverläufe verschiedene Beispiele erbringen:

1. Molybdänsäuresbest<sup>2</sup> kann bei  $450-475^\circ$  in einem Gemisch von 15 Vol.-Teilen Acetylen und 600 Vol.-Teilen Wasserdampf 20% des Acetylenhydratisieren. Das Kondensat besteht aus  $\frac{2}{3}$  Essigsäure und  $\frac{1}{3}$  Acetaldehyd.

Zu höheren Umsatzergebnissen führen die folgenden Verfahren:

2. E. JOCHHEIM<sup>3</sup> arbeitet bei  $250^\circ$  mit Silbervanadat als Katalysator und kann aus einem Gasgemisch, das aus 1 Teil  $C_2H_2$ , 15 Teilen  $H_2$  und 4 Teilen  $O_2$  besteht, bei einer 60proz. Ausnützung des Acetylen eine 30–33proz. Essigsäure erhalten.

3. E. EBERHARDT<sup>4</sup> erzielt dadurch dauerhafte Kontakte, daß er das Acetylen-Wasserdampf-Gemisch bei  $260^\circ$  mit Quecksilberdampf belädt und dann über poröse Trägerstoffe (z. B. aktive Kohle, Kieselgel oder Kieselsäure) leitet, die entweder mit nichtflüchtigen Säuren<sup>5</sup> oder sauren Salzen<sup>6</sup> oder Metallverbindungen<sup>6</sup> getränkt sind<sup>7</sup>.

4. Nach einem anderen Verfahren<sup>8</sup> arbeitet man so, daß stöchiometrische Acetylen-Wasserdampf-Gemische mit großer Geschwindigkeit (2700–3000 l) pro Liter Schmelze und Stunde bei  $415-440^\circ$  durch Schmelzen von Salzen durchgeleitet werden, die in konzentrierten wässrigen Lösungen sauer reagieren und bei der Reaktionstemperatur nicht mehr wie 5% Wasser zu binden vermögen. Salze, die diesen Anforderungen entsprechen, sind: Zinkchlorid für sich, eventuell im Gemisch mit Eisenchlorid oder Chromchlorid<sup>9</sup>. Durch einen Nachkontakt, der aus Zinkoxyd und Bariumsulfat oder aus Ceroxyd und Manganoxyd im Gemisch mit Zink- oder Titanoxyd u. a. besteht, wird die Reaktion vervollständigt.

<sup>1</sup> E. JOCHHEIM, I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 509020, Chem. Zbl. 1930 II, 3638; siehe auch E. P. 321241, Chem. Zbl. 1930 I, 1367. Hg-phosphat, -vanadat, -sulfat unter Zusatz von Ag- oder Sn-vanadat bzw. Zn-, Fe-, Mn-, Cr-vanadat oder W- bzw. V-oxyden.

<sup>2</sup> Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler: Ö. P. 88630, Chem. Zbl. 1923 II, 807.

<sup>3</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 509020, Chem. Zbl. 1930 II, 3638; DRP. 524716, Chem. Zbl. 1931 II, 496. — Siehe weiter I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 321241, Chem. Zbl. 1930 I, 1367.

<sup>4</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 544691, Chem. Zbl. 1932 I, 2893; DRP. 554784, Chem. Zbl. 1932 II, 2237.

<sup>5</sup>  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ . Chromsäure, Phosphorwolframsäure.

<sup>6</sup> Oxyde und Salze: Al-, Cr-, Zn-, Fe-, Hg-, V-, Mo-Oxyd, Chromphosphat, Zinkphosphat, Eisensulfat, Aluminiumnitrat, Zinkacetat u. a.

<sup>7</sup> Ein Gasgemisch, bestehend aus 6%  $C_2H_2$ , 84%  $H_2$  und etwa 10%  $O_2$ , wird bei  $70-80^\circ$  mit Wasserdampf gesättigt, dann bei  $260^\circ$  durch Quecksilber hindurchgeleitet und schließlich bei  $260^\circ$  an einem Mercuriphosphatkontakt, der auf aktiver Kohle niedergeschlagen ist, zur Reaktion gebracht. Dabei wird das Acetylen zu 74% der theoretischen Menge umgesetzt, wobei 14% Acetaldehyd und 60% Essigsäure entstehen. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt 24 l/h pro 200 ccm Katalysator. Sie kann achtmal so groß sein wie beim Arbeiten unter gleichen Bedingungen aber ohne Beladung der Gase mit Quecksilberdampf.

<sup>8</sup> Consortium f. elektrochem. Industrie G. m. b. H.: F. P. 722190, Chem. Zbl. 1932 II, 772.

<sup>9</sup> In einer Chlorzinkschmelze entstehen bei  $415-440^\circ$  pro Stunde und Liter Schmelze 27,2 g Acetaldehyd, 14,5 g Aceton und 28 g Essigsäure.

5. Einem Acetylen-Sauerstoff- oder Luftgemisch kann als Katalysator in geringen Mengen auch NO zugesetzt werden<sup>1</sup>. Ein Gasgemisch, das auf 80 l Acetylen und 250 l Luft 0,4 % NO enthält, wird bei 287° über Quarzstücke geleitet: aus 1000 l Acetylen bilden sich dabei 54 g Essigsäure und 100 g Acetaldehyd.

6. In Ergänzung zu den Angaben über die hydratisierende Wirkung des Raseneisenerzes (siehe S. 59) läßt sich noch folgendes feststellen: Ein Raseneisenerzkatalysator<sup>2</sup>, der durch Behandlung mit feuchtem Wasserstoff teilweise reduziert ist, wirkt bei 350—370° nicht nur hydratisierend, sondern auch kondensierend. Aus den Gasen kann bei 70—80° ein gelbgrünes bis braunes Öl abgeschieden werden, das leichter als Wasser ist. Das Kondensat enthält höhere Aldehyde, Ketone (Aceton), Alkohole, Essigsäure und ihre Homologen, Furan, Kohlenwasserstoffe, Phenol und kreosotähnliche teerartige Stoffe. Nach Abscheidung des Kondensates kann man dann aus dem Restgas den Acetaldehyd herauswaschen.

### b) Alkine.



Die Wasseranlagerung an mono- und disubstituierte Acetylene führt immer zu den entsprechenden Ketonen. Sie gelingt unter dem Einfluß von Säuren, Salzen oder der gleichzeitigen Anwesenheit von Säuren und Salzen<sup>3</sup>. Von den Säuren haben sich konzentrierte und verdünnte Schwefelsäure ( $d = 1,35$ ), in Einzelfällen auch Salzsäure<sup>4</sup> als brauchbar erwiesen. Die Wasseranlagerung ist auch in organischen Lösungsmitteln möglich, denen geringe Mengen an Schwefelsäure zugesetzt werden. An Dimethyl-tolan<sup>5</sup> oder Phenylacetylen<sup>6</sup> kann man in Eisessiglösung Wasser anlagern, wenn man dem Eisessig entsprechende Mengen Schwefelsäure und Wasser zusetzt. M. G. KUTSCHEROFF hat als erster gezeigt, daß man auch unter dem Einfluß von Lösungen von Salzen der II. Gruppe des periodischen Systems, z. B. Quecksilbersalzen, oder Chloriden und Bromiden des Zinks und Cadmiums in der Wärme an Alkylacetylene Wasser anlagern kann. Neben der genau beschriebenen Wasseranlagerung an Propin<sup>7</sup>, die am besten in Gegenwart von Mercurisalzen und Säuren vor sich geht und zum Aceton führt, hat M. G. KUTSCHEROFF auch die Wasseranlagerung an das Isopropylacetylen<sup>8</sup> in Gegenwart 10 proz. Lösungen von Cadmiumchlorid und Zinkchlorid untersucht. Beide Salze ergeben bei 100° nur geringe Umsätze. Bei 130° wird die Wasseranlagerung stark beschleunigt, wobei das Cadmiumsalz sich als wirksamer erweist als das Zinksalz; bei 150° war sie für die von Cadmiumsalzen katalysierte Reaktion vollständig. Bei höheren Alkylacetylenen, z. B. Hexin-1, kann man die Wasseranlagerung auch in Gegenwart von wenig Quecksilbersulfat und Schwefelsäure in 70% Methanol oder Aceton bzw. in 60% Essigsäure bei 60° durchführen<sup>9</sup>.

R. E. SCHAAD und VL. N. IPATIEFF<sup>10</sup> haben gezeigt, daß die Wasseranlagerung an substituierte Acetylene auch in der Gasphase erfolgen kann; man leitet

<sup>1</sup> Gutehoffnungshütte Oberhausen AG.: F. P. 720683, Chem. Zbl. 1932 II, 614.

<sup>2</sup> B. C. STUER, W. GROß, Chem. Fabrik Rhenania: F. P. 524958, Chem. Zbl. 1922 II, 203; DRP. 379596.

<sup>3</sup> Siehe auch Anm. 4, S. 55: Wasseranlagerungen an Phenylacetylen.

<sup>4</sup> Diaminotolan: TH. ZINCKE, K. FRIES: Liebigs Ann. Chem. 325, 74 (1902), Chem. Zbl. 1903 I, 463.

<sup>5</sup> W. P. BUTTENBERG: Liebigs Ann. Chem. 279, 335 (1894).

<sup>6</sup> J. U. NEF: Liebigs Ann. Chem. 308, 294 (1899).

<sup>7</sup> M. G. KUTSCHEROFF: Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 1540 (1881); 17, 13 (1884).

<sup>8</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 2759 (1909).

<sup>9</sup> R. J. THOMAS, K. N. CAMPBELL, G. F. HENNION: J. Amer. chem. Soc. 60, 718 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 300. Auf 41 g Hexin in 150 ccm 70 % Methanol genügen 1 g HgSO<sub>4</sub> und 1 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

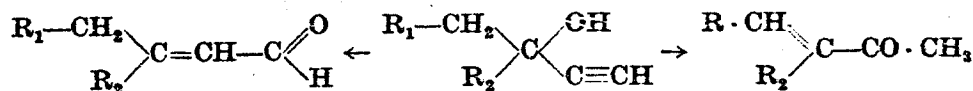
<sup>10</sup> J. Amer. chem. Soc. 62, 178 (1940); Chem. Zbl. 1940 II, 3318.

hierzu ein Gemisch des Kohlenwasserstoffdampfes mit Wasserdampf bei Atmosphärendruck über einen aus fester Phosphorsäure bestehenden Katalysator, der auf 204° erhitzt ist. Aus Propin entsteht Aceton, aus Butin-1 Butanon-2, aus Pentin-1 und Pentin-2 Pentanon-2, aus Hexin-1 Hexanon-2 und aus Heptin-1 Heptanon-4. In diesem Falle muß die Wasseranlagerung von einer Isomerisierung begleitet gewesen sein.

### c) Tertiäre Acetylenalkohole.

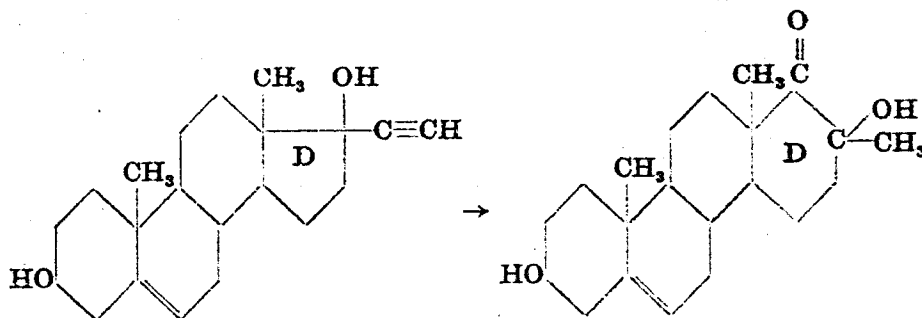
Die Wasseranlagerung an tertiäre Acetylenalkohole kann einen sehr komplizierten Verlauf nehmen.

1. Bei der von H. RUPE und seinen Mitarbeitern<sup>1</sup> zuerst beschriebenen Reaktion wird die Wasseranlagerung gleichzeitig von einer Wasserabspaltung begleitet. Die Äthinyl-carbinole können beim Erhitzen mit technischer Ameisensäure in verschiedener Weise reagieren. Dabei können ungesättigte Aldehyde



oder, was vor allem F. G. FISCHER und K. LÖWENBERG<sup>2</sup> nachgewiesen haben, ungesättigte Ketone entstehen. Der Verlauf dieser Reaktionen ist bis jetzt noch nicht geklärt. Nach H. RUPE<sup>3</sup> kann diese Reaktion nicht nur durch Erhitzen mit Ameisensäure, sondern auch durch Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäureanhydrid herbeigeführt werden.

2. Auch die von L. RUZICKA und seinen Mitarbeitern<sup>4</sup> beschriebene katalytische Wasseranlagerung an Äthinylcarbinole der Steroidreihe, z. B. an das



Δ<sup>5</sup>-17-Äthinyl-androstendiol (3,17), geht so vor sich, daß neben der Wasseranlagerung gleichzeitig eine tiefgreifende Umlagerung des Ringsystems eintritt.

<sup>1</sup> H. RUPE, E. KAMBLI: *Helv. chim. Acta* 9, 672 (1926); *Chem. Zbl.* 1926 II, 1024. — H. RUPE, W. MESSNER, E. KAMBLI: *Helv. chim. Acta* 11, 449; *Chem. Zbl.* 1928 I, 2811. — H. RUPE, A. WIRZ, P. LOTTER: *Helv. chim. Acta* 11, 965 (1928); *Chem. Zbl.* 1928 II, 2344. — H. RUPE, A. GASSMANN: *Helv. chim. Acta* 12, 193 (1929); *Chem. Zbl.* 1929 I, 1443. — H. RUPE, H. HIRSCHMANN: *Helv. chim. Acta* 14, 687; *Chem. Zbl.* 1931 II, 1275. — H. RUPE, FR. KUENZY: *Helv. chim. Acta* 14, 701, 708 (1931); *Chem. Zbl.* 1931 II, 1277, 1278. — H. RUPE, H. WERDENBERG: *Helv. chim. Acta* 18, 542; *Chem. Zbl.* 1935 II, 510. — H. RUPE, H. HIRSCHMANN, H. WERDENBERG: *Helv. chim. Acta* 18, 535; *Chem. Zbl.* 1935 II, 510.

<sup>2</sup> Liebigs Ann. Chem. 475, 184 (1929); *Chem. Zbl.* 1930 I, 194.

<sup>3</sup> E. P. 267954, *Chem. Zbl.* 1927 II, 1085.

<sup>4</sup> L. RUZICKA, H. F. MELDAHL: *Nature London* 142, 399 (1938); *Chem. Zbl.* 1939 I, 1996; *Helv. chim. Acta* 21, 1760 (1928); *Chem. Zbl.* 1939 I, 2208. — L. RUZICKA, K. GÄTZI, T. REICHSTEIN: *Helv. chim. Acta* 22, 626 (1939); *Chem. Zbl.* 1939 II, 3701. — L. RUZICKA, M. W. GOLDBERG, F. HUNZIKER: *Helv. chim. Acta* 22, 707 (1939); *Chem. Zbl.* 1939 II, 3702. — L. RUZICKA, H. F. MELDAHL: *Helv. chim. Acta* 23, 364, 513 (1940); *Chem. Zbl.* 1940 II, 58, 503.

Dabei entsteht ein Oxyketon, in dem der Ring D nicht mehr als Fünfring vorliegt, sondern zu einem Sechsring erweitert ist.

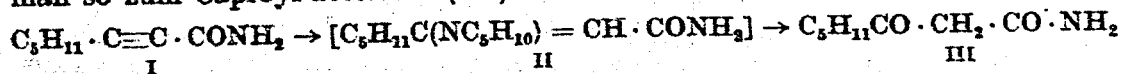
Die Wasseranlagerung erfolgt in Eisessig in Gegenwart geringer Mengen Essigsäureanhydrid mit Quecksilberoxyd und Borfluorid als Katalysatoren. Nach L. RUZICKA und H. F. MELDAHL<sup>1</sup> ist es möglich, in diesem Katalysatorgemisch das Borfluorid durch Zinn(IV)-chlorid, Siliciumtetrachlorid oder Eisen(III)-chlorid zu ersetzen. Wasserfreies Eisenchlorid scheint hier für die Wasseranlagerung besonders geeignet zu sein<sup>2, 3</sup>.

#### d) Acetylen-carbonsäuren.

CH. MOUREU und R. DELANGE<sup>4</sup> haben die Wasseranlagerung an substituierte Acetylen-carbonsäuren eingehend untersucht. Es ist zwar nicht sicher, daß diese Reaktion streng zu den durch Katalysatoren beschleunigten Reaktionen gehört; immerhin ergaben die Versuche, daß man durch Kochen der substituierten Acetylen-säuren mit alkoholischem Kali Wasser anlagern kann; dabei bilden sich die entsprechenden  $\beta$ -Ketonsäuren. Beim Kochen mit wässrigem Alkali bilden sich hingegen die entsprechenden Ketone, da hier zuerst Wasser angelagert und dann Kohlendioxyd abgespalten wird.

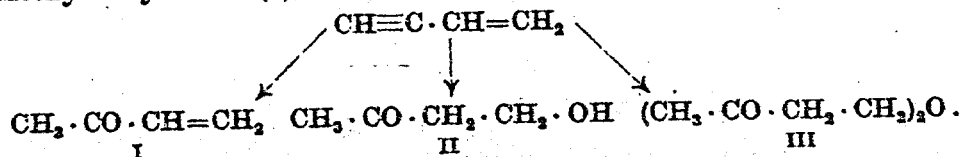
Bemerkenswert ist es, daß man nach CH. MOUREU und J. LAZENNEC<sup>5</sup> an Alkylpropionsäureamide durch Kochen der alkoholischen Lösung mit einigen Tropfen Piperidin am Rückflußkühler Wasser anlagern kann.

Die Wirkung der Base stellt man sich bei dieser Reaktion so vor, daß sich das Piperidin zuerst an das Amid anlagert; dabei entsteht intermediär das  $\beta$ -Alkyl- $\beta$ -piperidino-acrylsäureamid (II), das dann im weiteren Verlaufe der Reaktion unter Wasseraufnahme zerfällt. Vom Amylpropionsäureamid (I) gelangt man so zum Caproyl-acetamid (III).



#### e) Vinylacetylen.

Monovinylacetylen kann durch Wasseranlagerung in folgende Stoffe übergehen: Methyl-vinyl-keton (I), Butanol-1-on-3 (II) und  $\beta, \beta'$ -Diketobutyläther (III).



Die Wasseranlagerung wird meist in der wässrigen Lösung einer Säure (10—50%) in Gegenwart eines aus einem Metallsalz bestehenden Katalysators durchgeführt. A. S. CARTER<sup>6</sup> und R. F. CONAWAY<sup>7</sup> haben Verfahren beschrieben, bei denen die Wasseranlagerung nur an der Acetylen-gruppe eintritt und zum Methyl-vinyl-

<sup>1</sup> Helv. chim. Acta 23, 513 (1940); Chem. Zbl. 1940 II, 503.

<sup>2</sup> Siehe weiter Gesellschaft f. chem. Industrie Basel: F. P. 863 162, Chem. Zbl. 1941 II, 3218 (Wasseranlagerung unter dem Einfluß von Quecksilberacetat in neutralen, nichtwässrigen Lösungsmitteln, z. B. Acetessigester, und Spaltung der komplexen organischen Quecksilberverbindungen mit H<sub>2</sub>S).

<sup>3</sup> Über ein Verfahren zur Wasseranlagerung an Acetylen-carbinole in saurer Lösung und in Gegenwart von HgSO<sub>4</sub> siehe: Fabriques des Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse: F. P. 861 622, Chem. Zbl. 1941 II, 536.

<sup>4</sup> C. R. heb. Séances Acad. Sci. 136, 753 (1903); Chem. Zbl. 1903 I, 1018; Bull. Soc. chim. Paris (3) 29, 672 (1903); Chem. Zbl. 1903 II, 487.

<sup>5</sup> C. R. heb. Séances Acad. Sci. 144, 806 (1907); Chem. Zbl. 1907 II, 38.

<sup>6</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1 896 161, Chem. Zbl. 1933 I, 2869.

<sup>7</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1 967 225, Chem. Zbl. 1935 I, 3477.



keton führt. Als Katalysatoren dienen dabei Salze, Oxyde oder Hydroxyde des Quecksilbers, Silbers, Kupfers, Cadmiums und Zinks, die in den jeweils verwendeten wässrigen Säuren löslich sind<sup>1</sup>. Von den Säuren verlangt man, daß ihre wässrigen Lösungen bei kurzem Erhitzen auf 70° auf das Vinylacetylen nicht einwirken<sup>2</sup>. R. F. CONAWAY<sup>3</sup> empfiehlt zur Verlängerung der Lebensdauer der Katalysatoren Oxydationsmittel zuzusetzen<sup>4</sup>.

Die Bildung von Methyl-vinyl-keton kann nach N. KOSLOW und N. P. KRETSCHKO<sup>5</sup> auch so erfolgen, daß eine 10 proz. Lösung von Vinylacetylen in Toluol oder Xylol mit der 10fachen Menge 25% Schwefelsäure und 1—2% HgSO<sub>4</sub> 4 Stunden geschüttelt wird<sup>6</sup>.

Nach den Verfahren des *Consortiums für elektrochemische Industrie* bzw. nach dem Verfahren von P. HALBIG und A. TREIBS<sup>7</sup> arbeitet man unter Aufrechterhaltung einer unter 10% liegenden Säurekonzentration der Lösungen in Gegenwart von Metallsalzkatalysatoren (wie Ag-, Hg-, Fe-Salzen); man kann dabei die Hydratisierung des Vinylacetylen so leiten, daß an beide ungesättigte Gruppen Wasser angelagert wird. Dabei entsteht als Hauptprodukt Butanol-1-on-3 (75%) und als Nebenprodukte β-β'-Diketobutyläther (23%) und Methyl-vinyl-keton (2%).

## f) Diacetylen.



Die Wasseranlagerung an das durch Behandlung von Kohlenwasserstoffen im elektrischen Lichtbogen sich bildende Gemisch von Vinylacetylen und Diacetylen kann man dadurch herbeiführen<sup>8</sup>, daß man es durch eine Lösung eines Quecksilbersalzes hindurchleitet, die starke sauerstoffhaltige Mineralsäuren, wie z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, enthält. Die Temperatur der Lösungen soll zwischen 70—100°, die Konzentration der Quecksilbersalze zwischen 3 bis 20 g im Liter betragen. Aus den Kondensaten kann dann das Diacetyl gewonnen werden.

<sup>1</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co.: F. P. 719309, Chem. Zbl. 1933 I, 1684; z. B. HgSO<sub>4</sub>, Hg(OOC·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, Ag<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CdSO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> oder Mercuriborfluorid.

<sup>2</sup> Zum Beispiel wässrige Lösungen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>·COOH, Sulfoessigsäure, chlorierte Essigsäuren, Ameisensäure, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>.

<sup>3</sup> Siehe Anm. 7, S. 64.

<sup>4</sup> Zum Beispiel-Luft, Sauerstoff, Ozon, Cuprisalze, Ferrisalze, Vanadate, Chromate, Manganate. Ausführungsbeispiel: In ein Gemisch, bestehend aus 10 Gew.-Teilen HgO, 10 Gew.-Teilen Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 37 Gew.-Teilen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D 1,84), 72 Gew.-Teilen KHSO<sub>4</sub> und 500 Gew.-Teilen H<sub>2</sub>O, leitet man unter Rühren bei 50—80° Monovinylacetylen ein. Nach Zusatz von Hydrochinon kann man durch Abdestillieren bei normalem Druck eine wässrige Lösung des Methylvinylketons gewinnen, aus der sich nach dem Trocknen mit CaCl<sub>2</sub> das wasserfreie Produkt darstellen läßt.

<sup>5</sup> Russ. P. 42073, Chem. Zbl. 1935 II, 3702. — Nach A. N. TSCHURBAKOW und W. N. RJASANZEW (Chem. Zbl. 1941 I, 3146) erhält man in 90% Ausbeute Methylvinylketon beim Einleiten von Vinylacetylen in ein Gemisch von 15 g HgSO<sub>4</sub>, 51,5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D 1,84) und 765 ccm Wasser, das auf 60—62° gehalten wird. Ein Zusatz von 3 g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> auf 1 g HgSO<sub>4</sub> steigert die Ausbeute auf 93%. Die Lebensdauer und Wirksamkeit der Katalysatoren kann man auch durch einen Zusatz von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> erhöhen.

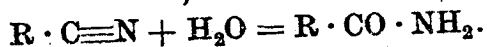
<sup>6</sup> Über die Wasseranlagerung an Divinylacetylenkohlenwasserstoffe siehe I. N. NASAROW, I. I. SARETZKAJA: Chem. Zbl. 1942 I, 1244.

<sup>7</sup> Consortium f. elektrochem. Industrie G. m. b. H. Münchn: F. P. 834192, Chem. Zbl. 1939 I, 2083; F. P. 843891, Ital. P. 366407, Belg. P. 430395, Chem. Zbl. 1940 I, 1107. — P. HALBIG, A. TREIBS, Consortium f. elektrochem. Industrie G. m. b. H. München: Schwed. P. 96797, Chem. Zbl. 1940 I (1903).

<sup>8</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 810239, E. P. 460862, Chem. Zbl. 1937 II, 858. — E. EBERHARDT, I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 421676, Chem. Zbl. 1935 II, 3703.

## 2. Anlagerung von Wasser an Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindungen.

## a) Nitrile.



Die Wasseranlagerung an Nitrile führt im ersten Stadium nach Anlagerung eines Mols Wasser zu den Säureamiden. Bei vielen Verfahren verzichtet man jedoch auf die Darstellung der Säureamide und führt die Verseifung bis zur Säure fort (siehe auch Beitrag KLAGES). Bei den technisch besonders wichtigen Synthesen von  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Säuren und Säureamiden wird gleichzeitig mit der Wasseranlagerung an das Oxynitril, die Wasserabspaltung zum ungesättigten System durchgeführt<sup>1</sup>.

Die Wasseranlagerung an das Nitril bzw. die Verseifung der Nitrile wird meist entweder durch starke Säuren oder Alkalien beschleunigt. Beim Arbeiten in der flüssigen Phase werden hierbei u. a. folgende Säuren benützt: HCl, HBr, HJ, konzentrierte oder doch starke H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Oleum, Alkylschwefelsäuren<sup>2</sup>, 100% Orthophosphorsäure<sup>3, 4</sup>, Salpetersäure<sup>4</sup>; zu der Verseifung empfindlicher Aminonitrile können auch schwache Säuren, wie schwefelige Säure, Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure, verwendet werden<sup>5</sup>. Zur Abstimmung der Wirkung der Säuren haben sich auch organische Lösungsmittel bewährt<sup>6</sup>. Neben den Lösungen der Alkalihydroxyde kann man z. B. auch Barytwasser, Bariumaluminat<sup>7</sup>, Alkalihydroxyde in organischen Lösungsmitteln<sup>8</sup> (alkoholisches Kali) oder Natriumalkoholat benützen. Der Einsatz dieser die Wasseranlagerung beschleunigenden Stoffe erfolgt je nachdem das Nitril mit Rücksicht auf seine Konstitution (eventuell sterische Hinderung), Löslichkeit und Beständigkeit schwerer oder leichter befähigt ist, Wasser anzulagern.

In einzelnen Patenten<sup>9</sup> wurde auch Schwefelsäuremonohydrat in Gegenwart von Chloriden oder Fluoriden des Na-, K-, NH<sub>4</sub>- und Ca- als Katalysatoren genannt, die auch in indifferenten Lösungsmitteln, wie Tetrachlorkohlenstoff, suspendiert sein können. Zur Verseifung von Oxynitrilen<sup>10</sup> kann man nach einem Patent auch Schwefelsäuredihydrat in Gegenwart der gleichen Katalysatoren verwenden. Der

<sup>1</sup> Siehe z. B. I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 813844, Chem. Zbl. 1938 I, 431. — Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 456533, Chem. Zbl. 1937 II, 858. — J. W. CR. CRAWFORD: Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 405699, Chem. Zbl. 1934 II, 3182; E. P. 446908, Chem. Zbl. 1937 I, 185.

<sup>2</sup> Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 456533, Chem. Zbl. 1937 II, 858.

<sup>3</sup> G. BERGER, S. C. J. OLIVIER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 46, 600 (1927); Chem. Zbl. 1928 I, 179. — S. C. J. OLIVIER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48, 568 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 164.

<sup>4</sup> W. GLUUD, W. KLEMPF, F. BRODKORB: Ges. f. Kohletechnik G. m. b. H.: DRP. 627029, Chem. Zbl. 1936 II, 1063.

<sup>5</sup> K. SCHOENEMANN, R. FICK, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 654446, Chem. Zbl. 1938 I, 2252.

<sup>6</sup> Zum Beispiel Alkohol + HCl: W. STEINKOPF, W. MALINOWSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2898 (1911); Eisessig und 50proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: W. SCHLENK: Liebigs Ann. Chem. 368, 304 (1909); Eisessig-Bromwasserstoff: Zuckersäurenitril: Zuckersäureamid siehe z. B. G. ZEMPLÉN, D. KISS: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 170 (1927); Chem. Zbl. 1927 I, 1672. — G. ZEMPLÉN, E. BALASSA, M. GÁRDONYI: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 768 (1938); Chem. Zbl. 1938 I, 4646.

<sup>7</sup> W. GLUUD, Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohletechnik: DRP. 682501, Chem. Zbl. 1938 II, 3862.

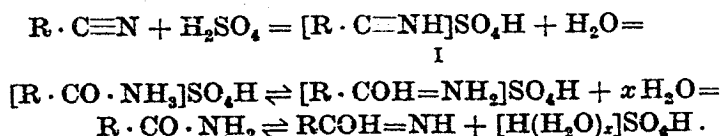
<sup>8</sup> Siehe z. B. Tertiäre Acetonitrile in Gegenwart von Butanol und KOH. K. ZIEGLER: F. P. 739661, Schw. P. 158981, Chem. Zbl. 1933 II, 249.

<sup>9</sup> R. B. TRUSLER, The Roessler & Hasslacher Chemical Comp.: Amer. P. 1581621, Chem. Zbl. 1926 II, 294.

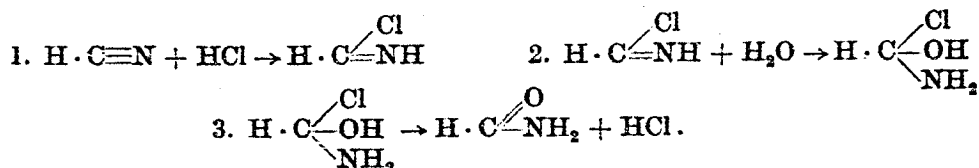
<sup>10</sup> G. E. SEIL, The Roessler & Hasslacher Chemical Comp.: Amer. P. 1479874, Chem. Zbl. 1925 I, 896.

Sinn dieser Ansätze soll darin bestehen, daß die Spaltung der Oxynitrile in die Ausgangsstoffe durch die sonst zur Verseifung verwendete Salzsäure vermieden wird.

Während die ersten kinetischen Untersuchungen der alkalischen und sauren Verseifung der Nitrile durch N. v. PESKOFF und J. MEYER<sup>1</sup> bzw. S. KILPI<sup>2</sup> nicht auf den Kern der Erklärung der katalytischen Beschleunigung hinarbeiteten, hat sich A. HANTZSCH<sup>3</sup> vor allem bemüht, den Chemismus der katalytischen Wirkung der Säuren auf die Wasseranlagerung an Nitrile zu Säureamiden zu erklären. Auf Grund seiner Molekulargewichtsbestimmungen und optischen Messungen vertritt HANTZSCH die Ansicht, daß sich aus dem Nitril und der Schwefelsäure zuerst Additionsprodukte, sogenannte Nitriliumsalze (I), bilden, die dann weiterhin unter Wasser oder Säureanlagerung in das Säureamid- bzw. Iminohydriniumsulfat übergehen; die Hydrolyse dieser Salze führt dann zum Säureamid:



Die katalytische Wirkung der Säuren beruht nach A. HANTZSCH auf der Fähigkeit der Säuren, mit Nitrilen Salze zu bilden. Da diese Salzbildung nur mit konzentrierten Säuren möglich ist, wirken die starken Säuren im undissoziierten Zustande am stärksten. Mit zunehmendem Wassergehalt nimmt die Aktivität der Säuren, d. h. ihre katalytische Fähigkeit, Nitrile über ihre Salze in Amide zu verwandeln, ab. Ähnliche Erfahrungen hat schon früher S. C. J. OLIVIER<sup>4</sup> gemacht, der zeigte, daß sich die Nitrile am leichtesten in 100% Orthophosphorsäure lösen und daß die Bildung der für die Wasseranlagerung notwendigen Phosphorsäureadditionsprodukte durch Wasser verhindert werden kann. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt auch V. K. KRIEBLE<sup>5</sup> mit seinen Mitarbeitern bei der kinetischen Untersuchung der Wasseranlagerung an *Blausäure*<sup>5</sup> und *aliphatische Nitrile*<sup>6</sup>. Die Wasseranlagerung vollzieht sich nach V. K. KRIEBLE und J. G. McNALLY<sup>5</sup> nach folgendem Reaktionsschema:



Während die zweite und dritte Reaktion sehr rasch verlaufen, soll die erste Reaktion geschwindigkeitsbestimmend sein. Die Wasseranlagerung hängt damit von der Geschwindigkeit der Chlorwasserstoffanlagerung an die Nitrilgruppe und dadurch von der Zahl der im reaktionsfähigen Zustande befindlichen Chlorwasserstoffmoleküle ab. Die Hydrolysegeschwindigkeit steigt um das Tausendfache, wenn zur Hydrolyse statt 1,95 n HCl 7,84 n HCl verwendet wird; mit zunehmender Säurekonzentration steigt sie in salzsaurer Lösung schneller an als

<sup>1</sup> Z. physik. Chem. 82, 129 (1913); Chem. Zbl. 1913 I, 1160.

<sup>2</sup> Z. physik. Chem. 86, 641, 740 (1914); Chem. Zbl. 1914 I, 1741.

<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 667 (1931); Chem. Zbl. 1931 I, 3459.

<sup>4</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48, 568 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 164.

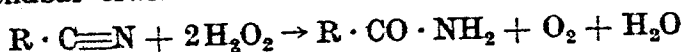
<sup>5</sup> V. K. KRIEBLE, J. G. McNALLY: J. Amer. chem. Soc. 51, 3368 (1929); Chem. Zbl. 1930 I, 673. — V. K. KRIEBLE, A. L. PEIKER: J. Amer. chem. Soc. 55, 2326 (1933); Chem. Zbl. 1933 II, 1179.

<sup>6</sup> V. K. KRIEBLE, CL. J. NOLL: J. Amer. chem. Soc. 61, 560 (1939); Chem. Zbl. 1939 I, 4301. — Siehe auch J. W. BAKER, E. ROTHSTEIN: Handbuch der Katalyse Bd. 2, S. 142.

in bromwasserstoffsaurer Lösung. Wenn man zur Salzsäure Kochsalz oder Kaliumchlorid, zur Bromwasserstoffsäure Natrium- oder Kaliumbromid zusetzt, steigert sich dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit teilweise bis auf das Fünffache. Diesen Effekt kann man dadurch erklären, daß man annimmt, daß das undissoziierte Säuremolekül als Katalysator wirkt. Salzsäure hat sich bei der Wasseranlagerung an Nitrile als wirksamer als Schwefelsäure erwiesen.

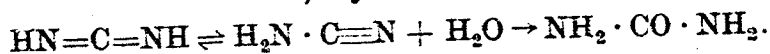
Die Wasseranlagerung an Nitrile kann auch in der Gasphase erfolgen: es gibt Verfahren, bei denen man die Nitrildämpfe bei 200—220° in einem Turmsystem durch Entgegenleiten von verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure zu den Säuren verseift<sup>1</sup>. Es gibt aber auch Verfahren, nach denen man die Verseifung durch Überleiten eines Gemisches von Wasserdampf und Nitrildampf über erhitzte Katalysatoren durchführt: A. MAILHE<sup>2</sup> leitet zur Gewinnung der Säuren das Nitril-Wasserdampf-Gemisch über Thoriumoxyd, das auf 420° erhitzt wird; M. HERBST und W. FLEMMING<sup>3</sup> gewinnen aus Acetonitril Acetamid durch Überleiten des Nitril-Wasserdampf-Gemisches über Zinkoxyd, das auf 240° erhitzt wird.

Die zuerst von BR. RADZISZEWSKI<sup>4</sup> beschriebene Reaktion, bei der Nitrile in Gegenwart von Alkali mit Wasserstoffsperoxyd behandelt werden und dabei unter Sauerstoffentwicklung in Säureamide übergehen, hat sich als sehr vielseitig verwendbar erwiesen. In der Mehrzahl der Fälle gelangt man nach



diesen Verfahren vom Nitril nur bis zum Säureamid. Bei Gegenwart von verdünntem Alkali kann die Verseifung auch bis zur Säure weitergeführt werden, wobei als Zwischenprodukte bei aromatischen Nitrilen Hydroxamsäuren nachgewiesen werden konnten<sup>5</sup>. Auf Grund einer näheren Untersuchung der Bedingungen, unter denen die Wasseranlagerung am günstigsten durchgeführt werden kann, haben L. McMASTER und C. R. NOLLER die Ansicht vertreten, daß das Hydroxylion des Alkalis der für die Wasseranlagerung notwendige Katalysator ist<sup>6</sup>.

#### b) Cyanamid.



Die Heraushebung der zum Harnstoff führenden Wasseranlagerung an das Cyanamid ist durch die besonderen Eigenschaften dieses Nitrils, die technische Bedeutung dieser Reaktion<sup>7</sup> und die sich aus der Patentliteratur ergebende vielfache Variation der katalytischen Methoden begründet. Nach E. A. WERNER<sup>8</sup> lagert Cyanamid in neutraler Lösung selbst bei dreistündigem Erhitzen auf

<sup>1</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: Schw. P. 146543, Chem. Zbl. 1932 I, 1439; E. P. 339235, Chem. Zbl. 1931 I, 1515.

<sup>2</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 171, 245 (1919); Chem. Zbl. 1920 III, 621.; Bull. Soc. chim. France (4) 27, 754 (1919); Chem. Zbl. 1920 III, 886.

<sup>3</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 551869, Chem. Zbl. 1932 II, 3158. Die Verseifung des Nitrils kann auch im Autoklaven bei 210° (25—30 at) in Anwesenheit von BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> erfolgen. — Siehe weiter: H. RÖTGER, I.G.-Farbenindustrie AG.: DRP. 560543, Chem. Zbl. 1932 II, 3621.

<sup>4</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 355 (1885).

<sup>5</sup> E. OLIVIERI MANDALÀ: Gazz. chim. ital. 52. I, 107 (1922); Chem. Zbl. 1922 III, 433.

<sup>6</sup> J. Indian chem. Soc. 12, 652 (1935); Chem. Zbl. 1936 I, 2920. — L. McMASTER, F. B. LANGRECK: J. Amer. chem. Soc. 39, 103 (1917); Chem. Zbl. 1917 I, 998. Übersicht über den Umfang der Reaktion: J. DEINERT: J. prakt. Chem. (2) 52, 431 (1895). Verbesserung der Ausbeuten durch Acetonzusatz: J. V. MURRAY, J. B. CLOKE: J. Amer. chem. Soc. 56, 2749 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 3539.

<sup>7</sup> Siehe C. KRAUSS, R. POHLAND, F. ULLMANN in F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 3, S. 22 ff.

<sup>8</sup> J. chem. Soc. [London] 107, 715 (1915); Chem. Zbl. 1915 II, 533.

120—130° Wasser *nicht* an. Hingegen stellte E. SCHMIDT<sup>1</sup> fest, daß Cyanamid schon bei Zimmertemperatur, allerdings in Gegenwart von *Äther*, in ganz geringem Ausmaße Wasser anlagert. Es ist aber möglich, durch Katalysatoren die Wasseranlagerung wesentlich zu beschleunigen und dadurch die Harnstoffausbeute beinahe quantitativ zu gestalten<sup>2</sup>. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß nach F. G. MORELL und P. BÜRGEN<sup>3</sup> Cyanamid nur in *neutraler* Lösung beständig ist; sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung neigt es zur Polymerisation in Dicyandiamid<sup>4</sup>, was man bei der Wahl günstiger Bedingungen für die katalytische Wasseranlagerung berücksichtigen muß.

Die Wasseranlagerung an das Cyanamid kann in Gegenwart verdünnter Säuren, z. B.  $\text{HNO}_3$ <sup>5, 6, 7</sup>,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ <sup>7, 8</sup>, Schwefelsäure<sup>6, 7, 8, 9</sup>, Natriumbisulfat<sup>7</sup>, und organischen Säuren, wie Ameisensäure<sup>10</sup>, Essigsäure<sup>11</sup>, Oxalsäure<sup>11</sup>, aber auch in Gegenwart von *Wasserstoffsperoxyd*<sup>11</sup> erfolgen. C. ULPANI<sup>12</sup> hat gezeigt, daß Cyanamid in Berührung mit den kolloiden, große spezifische Oberflächenwirkungen ausübenden Substanzen des *Erdbodens* sich nicht polymerisiert, sondern sich unter Wasseraufnahme in Harnstoff verwandelt. In gleicher Weise wirken nach ULPANI die *Hydratgele* des Aluminiums und Eisens, das *Silicatgel* von Aluminium und die *Silicathydratgele* wie z. B. die *Zeolithe*, aber auch sterilisierte *Tierkohle*. Auch in der Patentliteratur finden sich zahlreiche Angaben darüber, daß insbesondere feste Katalysatoren mit großer Oberflächenentwicklung, vor allem in verdünnten Säuren unlösliche Metallhydroxyde oder Metalloxydhydrate die Wasseranlagerung an Cyanamid ohne Polymerisation auch in Gegenwart verdünnter Säuren vermitteln können. Man hat hier als Katalysatoren folgende Stoffe meist in feinsten Verteilung verwendet: Mangandioxyd und seine Hydrate<sup>13, 14, 15, 16</sup>, Zinnsäure<sup>14, 15, 17</sup>, Zinndioxyd, hergestellt z. B. durch Hydrolyse von Pinksalz ( $\text{SnCl}_4 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ )<sup>17</sup>, Eisenhydroxyd [ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ] und Eisenoxyde<sup>14, 16, 17, 18</sup>, in verschiedenen Formen, wie z. B. der bei der Reduktion organischer Nitrokörper anfallenden Eisenoxydschlamm<sup>19</sup>, dann Chromhydroxyde<sup>14, 15, 17</sup>, Bleioxyde und Bleidioxyd<sup>14, 17</sup>, Aluminiumhydroxyd<sup>16</sup>, Kobalt-

<sup>1</sup> Arch. Pharmaz. 255, 351 (1917); Chem. Zbl. 1917 II, 603.

<sup>2</sup> H. KAPPEN: Die Katalyse des Cyanamids. Habilitationsschrift, Univ. Jena 1913.

<sup>3</sup> J. chem. Soc. [London] 105, 576 (1913); Chem. Zbl. 1914 I, 1743.

<sup>4</sup> Siehe auch z. B. G. GRUBE, J. KRÜGER: Z. physik. Chem. 86, 65 (1913); Chem. Zbl. 1914 I, 646. — E. A. WERNER: J. chem. Soc. [London] 107, 715 (1915); Chem. Zbl. 1915 II, 533. — H. IMMENDORFF, H. KAPPEN: DRP. 257769, 257827, Chem. Zbl. 1913 I, 1246.

<sup>5</sup> CLOEZ. ST. CANNIZZARO: Liebigs Ann. Chem. 78, 230 Anm. (1851).

<sup>6</sup> Wargöns Aktiebolag, J. H. LIDHOM: E. P. 530940, Chem. Zbl. 1923 II, 631. — Siehe auch J. H. LIDHOM: Amer. P. 1436180, Chem. Zbl. 1923 II, 336.

<sup>7</sup> Société d'Études Chimiques pour l'Industrie: Schw. P. 100177, E. P. 192703, F. P. 561554, Chem. Zbl. 1925 I, 1131.

<sup>8</sup> E. BAUMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 6, 1373 (1873).

<sup>9</sup> R. S. MCBRIDE: Chem. metallurg. Engng. 82, 791 (1925); Chem. Zbl. 1926 I, 769.

<sup>10</sup> A. MONNIER: Chemiker-Ztg. 35, 601 (1911); Chem. Zbl. 1911 II, 390.

<sup>11</sup> Arch. Pharm. 255, 352 (1917); Chem. Zbl. 1917 II, 603.

<sup>12</sup> Gazz. chim. ital. 40 I, 660 (1910); Chem. Zbl. 1910 II, 1239.

<sup>13</sup> H. IMMENDORFF, H. KAPPEN: DRP. 254474, Chem. Zbl. 1913 I, 347; DRP. 256525, Chem. Zbl. 1913 I, 865.

<sup>14</sup> H. IMMENDORFF, H. KAPPEN: DRP. 257642, Chem. Zbl. 1913 I, 1246.

<sup>15</sup> Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning: DRP. 311018, 311019, Chem. Zbl. 1919 II, 422.

<sup>16</sup> O. T. ROTINI: Chim. et Ind. [Milano] 17, 14 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 681. Unwirksam waren:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , Pyrolusit, Huminsäuren.

<sup>17</sup> H. IMMENDORFF, H. KAPPEN: DRP. 257642, Chem. Zbl. 1913 I, 1246. — Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning: DRP. 311019, Chem. Zbl. 1919 II, 422.

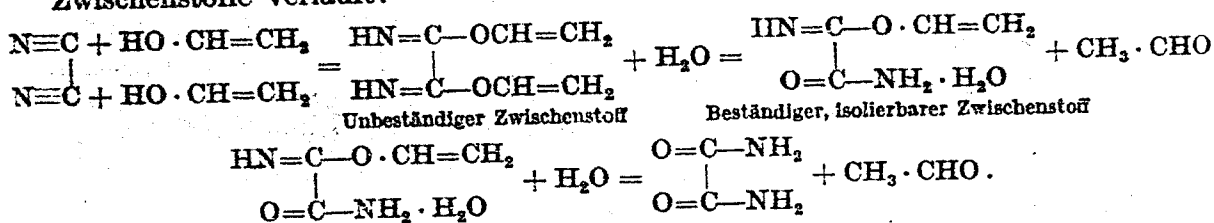
<sup>18</sup> E. FREUND, Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. Schering): DRP. 377007, Chem. Zbl. 1924 I, 964.

<sup>19</sup> Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning: DRP. 301278, Chem. Zbl. 1922 II, 1135.

hydroxyd<sup>1</sup> und Nickelhydroxyd<sup>1</sup>, weiter Adsorptionsverbindungen der Schwermetalle an Hydrogelen der Kieselsäure, des Zirkonoxyds, der Titansäure und des Thoriumoxyds<sup>2</sup>. In den Patenten, die mit Eisenoxyden oder in verdünnten Säuren unlöslich gemachten Eisenhydroxyden arbeiten, wird hervorgehoben, daß man die Wasseranlagerung auch in Gegenwart verdünnter Säuren selbst bei höheren Temperaturen ohne Polymerisation des Cyanamids durchführen kann<sup>3</sup>. O. T. ROTINI<sup>1</sup> hat festgestellt, daß die optimale Aktivität des  $MnO_2$  bei  $p_H = 8,9$  bis  $9,1$ , die optimale Aktivität des  $Fe(OH)_3$  bei  $p_H = 8,5-8,7$  liegt. Unter gleichen Bedingungen wirken  $MnO_2:Fe(OH)_3:Al(OH)_3 = 500:10:1$ . Die Wirkung der festen Katalysatoren wird durch reduzierende Stoffe, wie Schwefelverbindungen, aus dem Kalkstickstoff verschlechtert. Die Entfernung dieser die Katalysatorwirkung beeinträchtigenden Stoffe geschieht am besten durch Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Permanganaten, Persulfaten oder Perhydrol<sup>4</sup>.

### c) Dinitrile. Dicyan.

W. LANGENBECK<sup>5</sup> hat den Mechanismus der zuerst von J. v. LIEBIG<sup>6</sup> beobachteten Wasseranlagerungsreaktion an Dicyan in neutralem Medium unter Mitwirkung von Acetaldehyd als Katalysator als Hauptvalenzkatalyse aufgeklärt und dabei die Beobachtungen der früheren Bearbeiter dieses Problems richtiggestellt<sup>7</sup>. Es gelang ihm, den Zwischenstoff der katalytischen Reaktion nicht nur rein darzustellen, sondern ihn auch in seiner Konstitution als Oxalimino-mono-vinyläther aufzuklären; daraus leitete W. LANGENBECK ab, daß der Gesamtverlauf der katalytischen Wasseranlagerung an Dicyan über folgende Zwischenstoffe verläuft:



Dabei bildet sich aus Dicyan und 2 Mol des in der Enolform als Vinylalkohol reagierenden Acetaldehyds zuerst der unbeständige Oxal-imino-divinyläther, der mit Wasser leicht in den isolierbaren, 1 Mol Krystallwasser enthaltenden Oxaliminomonovinyläther und Acetaldehyd zerfällt. Der Oxaliminomonovinyläther geht dann unter Aufnahme eines weiteren Moleküls Wassers in Oxamid über, wobei das zweite Molekül Acetaldehyd in Freiheit gesetzt wird. Diese Vorstellungen über den Verlauf dieses katalytischen Prozesses verlangen, daß hier nicht der Acetaldehyd, sondern nur seine Enolform, der Vinylalkohol, katalytisch wirksam ist. Damit stimmt auch die Erfahrung überein, daß zur Katalysierung der Wasseranlagerung bei dieser Reaktion sich nur Aldehyde als wirk-

<sup>1</sup> Siehe Anm. 16, S. 69.

<sup>2</sup> Prof. Dr. H. Goldschmidt & Dr. v. Vietinghoff Chemisch-technische G. m. b. H.: DRP. 426671, Chem. Zbl. 1926 II, 942. Die Darstellung des Katalysators erfolgt z. B. beim Filtrieren einer Kupferoxydammoniaklösung durch Kieselsäuregel.

<sup>3</sup> Siehe z. B. Anm. 18, S. 69.

<sup>4</sup> Aktiengesellschaft f. Stickstoffdünger Knappsack: DRP. 301263, Chem. Zbl. 1921 II, 313.

<sup>5</sup> Liebigs Ann. Chem. 469, 16 (1929), Chem. Zbl. 1929 I, 2036. — Die organischen Katalysatoren, S. 32f. Berlin: Springer 1935.

<sup>6</sup> Liebigs Ann. Chem. 113, 246 (1860).

<sup>7</sup> A. LIEBIG: Liebigs Ann. Chem. Suppl. 1, 115 (1861). — M. BERTHELOT, L. PÉAN DE SAINT-GILLES: Ebenda 128, 338 (1863); C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 56, 1172 (1863). — H. SCHIFF: Liebigs Ann. 151, 211 (1869).

sam erwiesen haben, die Enole bilden können. Die Reaktion gelingt auch nur in einem Medium, das die Enolisierung des Aldehyds nicht behindert. In saurem Medium, das sonst die Wasseranlagerung an Nitrile beschleunigt, das aber erfahrungsgemäß<sup>1</sup> ein Antikatalysator für die Umlagerung von Ketonen in Enole ist, unterbleibt die Wasseranlagerung, wenn die vorhandenen Enolmengen aufgezehrt sind, da kein Enol mehr nacherzeugt wird.

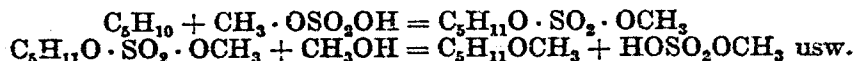
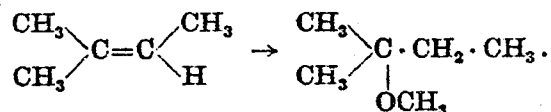
Die Bildung des Oxamids kann auch in saurer Lösung unter Druck in Gegenwart von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  als Katalysator erfolgen; dazu wird das Dicyan unter Kühlung in verdünnte Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure eingeleitet<sup>2</sup>.

## D. Anlagerung von Hydroxylgruppen tragenden organischen Verbindungen.

### I. Anlagerung an zweifache Atombindungen.

#### 1. Anlagerung von Alkoholen an Olefine.

Die Ätherbildung durch Anlagerung von Alkoholen an Olefine vollzieht sich je nach der Substitution der Doppelbindung mit verschiedener Leichtigkeit. Am leichtesten reagieren entweder trialkylierte oder asymmetrisch dialkylierte Äthylene. A. REYCHLER<sup>3</sup> hat hier z. B. die Bildung von Methyl-tertiär-amyliäther durch Anlagerung von Methylalkohol an Trimethyl-äthylen (tertiäres Butylen) unter dem Einflusse von Schwefelsäure beschrieben<sup>4</sup>.



Zur Erklärung des Reaktionsverlaufes nimmt A. REYCHLER an, daß sich zuerst Methylschwefelsäure an das Amylen anlagert und der gebildete Schwefelsäureester bei der Alkoholyse mit Methanol den entsprechenden Amyliäther bildet. Die gleichzeitig mögliche Bildung von Dimethyläther soll wegen der niedrigen Reaktionstemperatur und der Natur der angewandten Säuren nicht in Frage kommen.

Die Alkoholanlagerung an tertiäre Olefine ist in der Folgezeit in verschiedener Richtung ausgebaut worden. K. R. EDLUND und TH. EVANS<sup>5</sup> geben an, wie übrigens auch aus verschiedenen Patenten hervorgeht, daß es bei der Alkoholanlagerung an tertiäre Olefine wesentlich ist, bei möglichst niedrigen Temperaturen, z. B. unter 95°, zu arbeiten, um wohl die mit dem gleichen Katalysator mögliche Polymerisation der Kohlenwasserstoffe möglichst einzuschränken. Als für diese Anlagerungsreaktionen geeignete Katalysatoren wurden Säuren (wie Schwefelsäure 90—100%), Sulfonsäuren (z. B. Benzolsulfonsäuren) oder Metallsalze (z. B.  $\text{AlCl}_3$ ) genannt. Im Hinblick auf die leichte Reaktionsfähigkeit der tertiären Olefine mit Alkohol können derartige Anlagerungsreaktionen auch dazu benützt werden, um aus Olefingemischen die tertiären Olefine zu ent-

<sup>1</sup> Siehe W. DIECKMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 2206 (1916).

<sup>2</sup> Nitrogen Products Company New York: N. P. 38642, Chem. Zbl. 1925 I, 295.

<sup>3</sup> Bull. Soc. chim. Belgique 21, 71 (1906); Chem. Zbl. 1907 I, 1125.

<sup>4</sup> Bei vierstündigem Erhitzen von 96 g Trimethyläthylen mit 190 g Methanol und 24 g Schwefelsäure 4 Stunden im Bombenrohr auf 95° bildet sich in etwa 50 % Ausbeute der Methyl-tertiär-amyliäther.

<sup>5</sup> Shell Development Co.: Can. P. 324813, Chem. Zbl. 1934 II, 1844. — N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: F. P. 739266, Chem. Zbl. 1938 II, 607.

fernen<sup>1</sup>. Auch *mehrwertige* aliphatische Alkohole<sup>2</sup> können sich nach TH. EVANS und K. R. EDLUND<sup>3</sup> an tertiäre Olefine anlagern. Als Katalysatoren hat man bei dieser Anlagerungsreaktion Schwefelsäure, Salzsäure, saure Salze, Aluminiumchlorid, aber auch alkalische Mittel benützt<sup>4</sup>.

Die Ätherbildung durch Alkoholanlagerung an *sekundäre* Olefine erfolgt nach TH. W. EVANS und E. F. BULLARD<sup>5</sup> gleichfalls am besten in Gegenwart sauer wirkender Katalysatoren, wie z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Phosphorylchlorid, der Borhalogenide oder Eisenchlorid, wobei die Katalysatoren teilweise auch auf aktiver Kohle oder Ksolin niedergeschlagen sein können. Es ist so möglich, einwertige oder mehrwertige Alkohole, aber auch halogenierte Alkohole an sekundäre Olefine anzulagern.

Nach VL. N. IPATIEFF<sup>6</sup> kann als Katalysator zur Anlagerung von Alkoholen an Olefine auch ein Kontakt verwendet werden, der durch Calcinieren von Phosphorsäure, die auf Kieselsäure oder Kieselgur niedergeschlagen ist, zwischen 180 und höchstens 300° gewonnen wurde.

Für die Anlagerung von Alkoholen<sup>7</sup> an Olefine und Diolefine beschreibt ein Patent der I. G. Farbenindustrie AG.<sup>8</sup> Mischkontakte, die sowohl in flüssiger Phase, als auch in der Gasphase bei erhöhten Temperaturen und Drucken (etwa 250° und über 20 at) verwendbar sind. Die Mischkontakte<sup>9</sup>, die auch auf einem Trägermaterial, wie aktive Kohle oder Kieselgur, niedergeschlagen sein können, bestehen aus folgenden Komponenten:

1. Ein oder mehrere schwer reduzierbare Metalloxyde, wie z. B. die Oxyde des Chroms, Aluminiums, Molybdäns, Mangans, Zinks, Bariums, oder verschiedene Verbindungen dieser Elemente, z. B. ihre Phosphate, Silikate, Borate, in Mischung mit einem Schwermetall, dessen Oxyd leicht reduzierbar ist oder in Mischung mit einer nichtsalzartigen Verbindung eines solchen Elements.

2. Mischungen von schwer reduzierbaren Verbindungen mit einer oder mehreren anorganischen sauerstoffhaltigen Säuren ( $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $C_6H_5SO_3H$ ,  $P_2O_5$ ); die Säuren können entweder frei oder als saure Salze vorliegen. Beispiele derartiger Kontakte sind: Chrommetaphosphat, Cermetaphosphat, das Cersalz der Phosphorwolframsäure, die wenigstens 10% der folgenden freien Säuren enthalten sollen: Phosphorsäure, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure.

Die Anlagerung von Alkohol an Olefine erfolgt auch unter der katalytischen Einwirkung von Borfluorid. H. MEERWEIN<sup>10</sup> hat im Rahmen seiner Untersuchungen über Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung die Ursache dieser katalytischen Wirkung aufgeklärt. Borfluorid ist eine Ansolvosäure, die unter Komplexbildung auch ganz schwach dissoziierte organische Verbindungen zu kräftiger Ionisation und damit auch zu erhöhter

<sup>1</sup> K. R. EDLUND, TH. EVANS, Shell Development Co.: Amer. P. 1968601, Chem. Zbl. 1935 II, 2612.

<sup>2</sup> Zum Beispiel Glykol, Glycerin, Erythrit, Sorbit.

<sup>3</sup> Shell Development Co.: Amer. P. 1968033, Chem. Zbl. 1935 I, 2085.

<sup>4</sup> Tertiäres Butylen gibt nach eineinhalbstündigem Erhitzen mit Glykol in Gegenwart von Schwefelsäure auf 75° sowohl den Monotertiärbutyläther als auch den Ditertiärbutyläther des Glykols.

<sup>5</sup> Shell Development Co.: Amer. P. 2067385, Chem. Zbl. 1937 II, 1266.

<sup>6</sup> Universal Oil Products Company: Amer. P. 2018065, Chem. Zbl. 1936 I, 1156.

<sup>7</sup> Es können Hydroxylverbindungen der aliphatischen, hydroaromatischen, aromatischen und heterocyclischen Reihe angelagert werden.

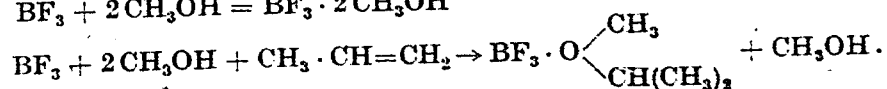
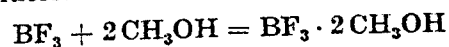
<sup>8</sup> F. P. 710846, Chem. Zbl. 1932 I, 288.

<sup>9</sup> Dieselben Mischkontakte können auch zur Anlagerung von organischen Säuren an Olefine verwendet werden: siehe S. 94.

<sup>10</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 411 (1933); Chem. Zbl. 1933 I, 2385. — H. MEERWEIN, W. PANNWITZ: J. prakt. Chem. 141, 126 (1935); Chem. Zbl. 1935 I, 1528.



Reaktionsfähigkeit veranlassen kann. Borfluorid vereinigt sich mit Alkoholen zu Borfluorid-dialkoholaten.

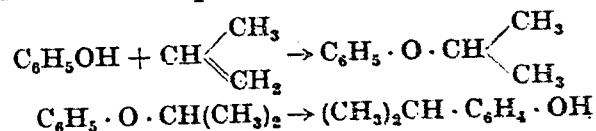


Diese Alkoholate besitzen stark saure Eigenschaften und können sich an Olefine addieren. Dabei reagiert nur einer der beiden im Komplex enthaltenen Methanolreste; mit Propylen bildet sich z. B. die Borfluoridkomplexverbindung des Methyl-isopropyläthers. Der an sich nicht reaktionsfähige Alkohol wird im Komplex so aktiviert, daß er sich an die ungesättigte Bindung des Olefins anlagern kann. Die katalytische Wirkung des Borfluorids ist demnach in der besonderen Eignung zur Komplexbildung und in der besonderen Reaktionsfähigkeit der Komplexe begründet.

Nach K. VIERLING<sup>1</sup> kann man bei Temperaturen zwischen 80—300° (10 bis 60 at) Alkohole<sup>2</sup> an ungesättigte Kohlenwasserstoffe<sup>3</sup> anlagern, wenn man in Gegenwart von Borfluorid und in Gegenwart eines Metalles (Cu, Ni, Ag) z. B. in einem Kupferautoklaven arbeitet.

## 2. Anlagerung von Phenolen an Olefine.

Die Anlagerung von Phenolen an Olefine kann in verschiedener Weise erfolgen. Das Olefin kann mit der phenolischen Hydroxylgruppe reagieren; dabei



bildet sich der Phenoläther. Durch Umlagerung der Phenoläther, vielleicht aber auch durch direkte Anlagerung des aromatischen Kernes an das Olefin<sup>4</sup>, können sich auch alkylierte Phenole bilden. Bei der Umsetzung zwischen Phenol und Olefin ist demnach sowohl Ätherbildung als auch Kernalkylierung zu erwarten. Die beiden nebeneinander verlaufenden Reaktionen, die Ätherbildung und die Kernalkylierung können, wie aus der Patentliteratur zu entnehmen ist, unter dem Einflusse verschiedener Katalysatoren erfolgen. Als Katalysatoren haben sich dabei als verwendbar erwiesen: Säuren, z. B. 95% Schwefelsäure in der Kälte<sup>5</sup>, Phosphorsäure (z. B. bei 95 at, 200°)<sup>6</sup>, Sulfonsäuren<sup>7</sup>, z. B. Benzolsulfonsäuren, Naphthalinsulfonsäuren und Äthylendisulfonsäuren bei 80—130°, Bor-

<sup>1</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 2198046, Chem. Zbl. 1942 I, 420.

<sup>2</sup> Zum Beispiel aliphatische Alkohole, wie Äthyl-, Butyl-, Dodecyl-, Stearylalkohol, Glykol, Diglykol, Abietinol, Benzylalkohol, Cyclohexanol.

<sup>3</sup> Zum Beispiel Äthylen, Propylen, Isobutylen, Trimethyläthylen, Dodecylen, Cyclohexen, Butadien, 1,4-Dibrom-butadien, Styrol, Chlorstyrol, Chlorcyclohexen.

<sup>4</sup> N. V. IPATIEFF, H. PINES, L. SCHMERLING: J. Amer. chem. Soc. 60, 1161; Chem. Zbl. 1939 I, 3147. — Siehe auch V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON, H. PINES: J. Amer. chem. Soc. 58, 919 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 1330. IPATIEFF vertritt auf Grund seiner Versuche über die Äthylierung des Phenols die Ansicht, daß für die Kernalkylierung die Ätherbildung keine notwendige Zwischenstufe darstelle.

<sup>5</sup> Standard Oil Development Co.: F. P. 731556, Chem. Zbl. 1932 II, 3623. 1000 ccm Kresol, 1120 ccm Hexylen werden unter Kühlung mit 670 ccm 95proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Nach 8stündigem Stehen ergibt die Aufarbeitung 816 ccm Kresylhexyläther und 293 ccm Hexylkresol.

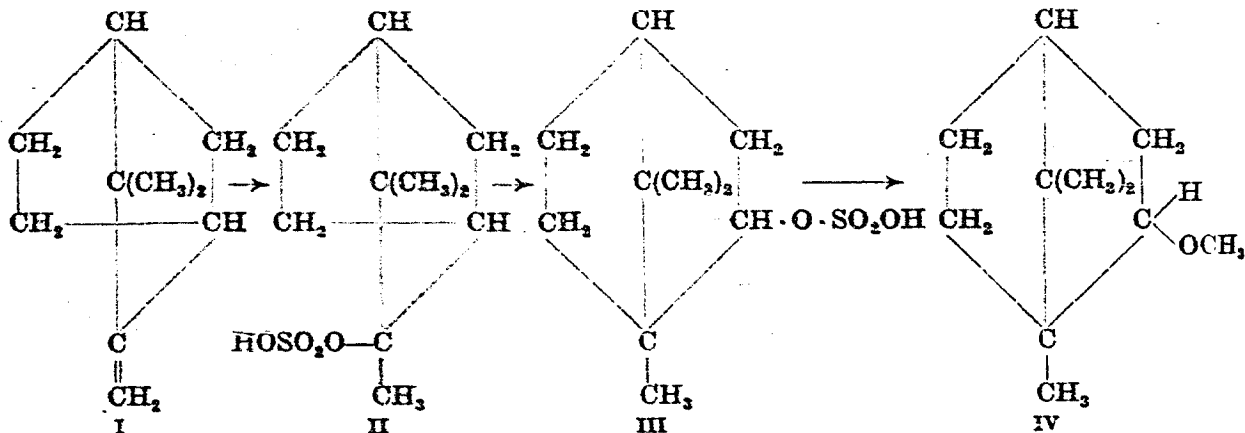
<sup>6</sup> V. N. IPATIEFF, H. PINES, L. SCHMERLING: J. Amer. chem. Soc. 60, 1161 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 3147. — Siehe auch N. V. IPATIEFF: Univ. Oil Products Co.: Amer. P. 2046900, Chem. Zbl. 1937 I, 1277.

<sup>7</sup> W. B. PINE, R. M. ISHAM: Amer. P. 2014766, Chem. Zbl. 1936 I, 4990. Aus Phenol und Propylen bildet sich 20% Cumol und 80% Isopropyl-phenyläther.

fluorid<sup>1</sup>, oberflächenaktive Stoffe<sup>2, 3, 4</sup>, eventuell oberflächenaktive Stoffe in Gegenwart von Salzen, wie Chlorzink oder Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphorperoxyd oder Kondensationsmittel<sup>4</sup>. Nach den Angaben der Schering-Kahlbaum AG.<sup>3</sup> führt kurzes Erhitzen von Phenol und Olefin mit Oberflächenkatalysatoren (z. B. Tonsil) zum Äther, während mehrstündiges Erhitzen mit denselben Katalysatoren alkylierte Phenole ergibt<sup>5</sup>.

### 3. Anlagerung von Alkoholen an Terpene.

Die Anlagerung von Alkoholen an das Camphen führt unter Umlagerung des Kohlenstoffskelettes des Camphens zu den entsprechenden Isobornyläthern. Nach den Angaben von F. W. SEMMLER<sup>6</sup> und A. HESSE<sup>7</sup> ist es für das Gelingen



der Anlagerung notwendig, daß im Reaktionsgemisch Schwefelsäure oder eine andere starke Säure vorhanden ist. Den Mechanismus dieser unter dem Einfluß der starken Säuren sich vollziehenden Anlagerungs- bzw. Umlagerungsreaktion haben H. MEEWEIN und L. GÉRARD<sup>8</sup> aufgeklärt.

<sup>1</sup> F. J. SOWA, H. D. HINTON, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 54, 3694 (1932); Chem. Zbl. 1932 II, 2315. Bei der Einwirkung von Propylen auf Phenol in Gegenwart von  $\text{BF}_3$  bildet sich je nach den Bedingungen Isopropyl-phenyläther, neben o-Isopropyl-phenol, o-Isopropyl-phenyl-isopropyläther, 2,4-Diisopropyl-phenyl-isopropyläther und 2,4,6-Triisopropyl-phenyl-isopropyläther. — F. HOFMANN, C. WULFF-I. G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 1898627, Chem. Zbl. 1933 II, 1250; DRP. 513414, Ebenda 1934 II, 331.

<sup>2</sup> Rheinische Kampferfabrik G. m. b. H.: E. P. 293753, Chem. Zbl. 1929 I, 439; Rheinische Kampferfabrik AG.: E. P. 319205, Chem. Zbl. 1930 I, 736; F. P. 657416, Chem. Zbl. 1930 I, 2009; E. P. 298600, 325855, 325856, 326215, Chem. Zbl. 1930 II, 984, 985; F. P. 681049, Chem. Zbl. 1930 II, 1132. — K. SCHÖLLKOPF: Rheinische Kampferfabrik: Amer. P. 2115884, Chem. Zbl. 1938 II, 2190. Als Katalysatoren werden in diesen Patenten genannt: Bleicherde, Ton, Kaolin mit Säuren aktiviert, dann  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{ThO}_2$ , Bimsstein, Kieselgur, Asbest, Silicagel, aktive Kohle, Floridaerde, Bleicherde, Fullererde, Frankonit, Tonsil,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

<sup>3</sup> W. SCHÖLLER, H. JORDAN, Schering-Kahlbaum AG.: E. P. 308662, Chem. Zbl. 1931 II, 1492.

<sup>4</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 316951, Chem. Zbl. 1930 I, 3724. Hochporöse Hydrosilicate, z. B. des Magnesiums oder Aluminiums, Bleicherde, Floridaerde, Fullererde unter Zusatz von anderen Kondensationsmitteln, wie Metallhalogeniden oder Olefin- $\text{AlCl}_3$  Doppelverbindungen.

<sup>5</sup> Propylen und Phenol ergibt wenige Minuten auf  $140^\circ$  erhitzt Phenylisopropyläther neben etwas Phenyl-n-propyläther.

<sup>6</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3429 (1900). Kochen von Camphen mit einer Lösung von 7 Teilen Schwefelsäure in 50 Teilen Alkohol ergibt den Isoborneol-äthyläther.

<sup>7</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 1138, 1143 (1906). Kochen von Camphen mit einer Lösung von 5 Teilen konz. Schwefelsäure in 95 Teilen Methylalkohol ergibt den Isoborneolmethyläther.

<sup>8</sup> Liebigs Ann. Chem. 435, 174 (1924); Chem. Zbl. 1924 I, 763.

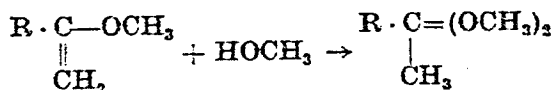
Das Camphen (I) bildet beim Erhitzen mit Alkohol in Gegenwart von Mineral-säuren zuerst den Ester des tertiären Camphenhydrats (II). In der zweiten Phase ler Reaktion lagert sich dieser Ester in den Isobornyl-ester (III) um. Aus den Isobornyl-estern entstehen dann mit Alkohol die entsprechenden Isobornyl-äther (IV). Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt ab:

1. von der Natur des Alkohols; d. h. sie sinkt mit steigendem Molekulargewicht, bzw. mit abnehmender Dielektrizitätskonstante des Alkohols;
2. von der Reaktionsfähigkeit der Säure und der damit parallel laufenden Umlagerungsfähigkeit der Ester des Camphenhydrats zu den Estern des Isoborneols. Die Umlagerungsfähigkeit und die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei den Schwefelsäureestern und Arylsulfosäureestern größer als bei den Halogenwasserstoffsäureestern.

Die Bildung von Terpenäthern durch Anlagerung von Alkoholen an ungesättigte Terpene ist in verschiedenen Patenten<sup>1</sup> sowohl für eine größere Anzahl von Terpenen, als auch für verschiedene Alkohole<sup>2</sup> beschrieben worden. Als Katalysatoren dieser Anlagerungsreaktionen, die schon bei niedrigen Temperaturen (30—60°) wirksam sind, wurden Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phenolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure genannt. Neben der direkten Anlagerung von Alkohol, z. B. an Dipenten, kann die Anlagerungsreaktion auch im Verein mit einer Aufspaltung des Ringsystems auftreten; man kann aus  $\alpha$ -Pinen so die entsprechenden Terpinyläther gewinnen.

#### 4. Anlagerung von Alkoholen und Hydroxylgruppen tragenden Verbindungen an Vinyläther bzw. Enoläther (siehe auch S. 82 ff., 87).

Die Anlagerung von Alkoholen, aber auch von Säuren an Vinyläther ist nach W. REPPE und K. BAUR<sup>3</sup> unter dem Einfluß von Katalysatoren möglich. Dabei können Alkohole<sup>4</sup> verschiedenartigster Struktur angelagert werden. Wegen der leichten Hydrolysierbarkeit der entstehenden Acetale erfolgt die Anlagerung am besten unter Wasserausschluß. Sauer reagierende Stoffe haben sich hier



schon in geringen Mengen als wirksame Katalysatoren bewährt: z. B. Borfluorid, Mineralsäuren, saure Salze, organische Halogenverbindungen, die imstande sind, Halogenwasserstoff abzuspalten, z. B. Äthyl( $\alpha$ -chloräthyl)äther, aber auch neutrale Salze, wie Calciumchlorid. Die Angaben von W. REPPE und K. BAUR wurden von D. B. KILLIAN, G. F. HENNION und J. A. NIEUWLAND<sup>5</sup> bestätigt. Die Anlagerung von Alkohol erfolgt ganz leicht, wenn der entsprechende Vinyläther in Gegenwart einer Spur Säure mit überschüssigem Alkohol behandelt wird.

<sup>1</sup> Siehe z. B. Hercules Powder Co.: F. P. 817836, Chem. Zbl. 1938 I, 2254; F. P. 818787, Chem. Zbl. 1938 I, 4238. — D. H. SHEFFIELD, Hercules Powder Co.: Amer. P. 2182826, Chem. Zbl. 1940 I, 3851.

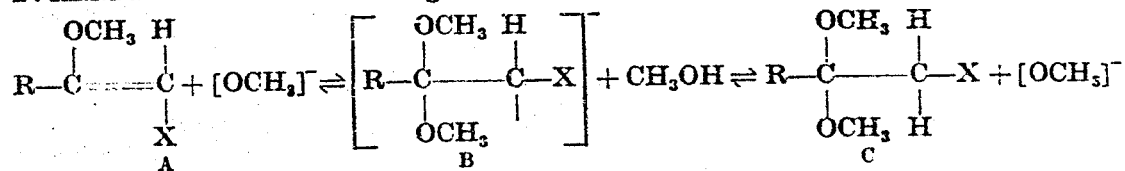
<sup>2</sup> Methanol, Äthanol, sek. Butanol, Amylalkohol, Äthylenchlorhydrin, Tetrahydrofurylalkohol, Benzylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Abietinol, Pimarol, Äthylenglykol, Glycerin.

<sup>3</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 2000252, Chem. Zbl. 1935 II, 1445 bzw. E. P. 352474, Chem. Zbl. 1931 II, 2757; E. P. 352070, Chem. Zbl. 1931 II, 2756. Dieselben Katalysatoren können auch dazu dienen, Säuren an Vinyläther anzulagern. Siehe auch S. 91 ff.

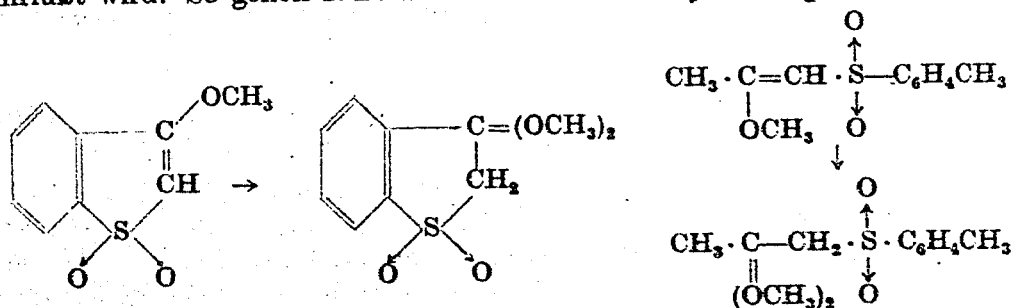
<sup>4</sup> Ein- oder mehrwertige Alkohole, halogensubstituierte aliphatische Alkohole, ungesättigte aliphatische Alkohole, aromatische Alkohole oder Phenole.

<sup>5</sup> J. Amer. chem. Soc. 57, 544 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 1862.

**Enoläther.** F. ARNDT und seine Mitarbeiter<sup>1</sup> haben gezeigt, daß die Anlagerung von Alkohol an Enoläther durch den katalytischen Einfluß von Methylat beschleunigt werden kann; aus den Enoläthern bilden sich dabei die entsprechenden Acetale. Über den Verlauf dieser Anlagerungsreaktion haben F. ARNDT<sup>2</sup> und L. LOEWE<sup>2</sup> folgende Ansichten entwickelt: Das Methylat-anion



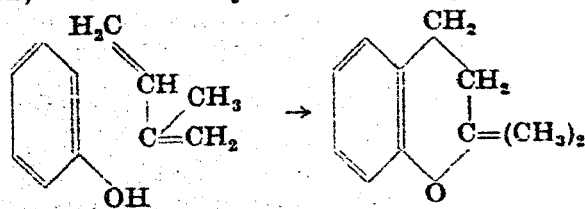
lagert sich zuerst an den Enoläther A an und bildet dabei das Anion B; das Anion B vereinigt sich mit einem Proton aus dem alkoholischen Medium zum Acetal C. Das bei dieser Teilreaktion sich gleichzeitig bildende Methylatanion kann nun von neuem als Katalysator weiter wirken. Die Umkehrung dieses Anlagerungsprozesses führt wieder unter dem katalytischen Einflusse von Methylat zur Spaltung des Acetals in den Enoläther. Da durch das Methylat demnach sowohl Alkohol-anlagerung, als auch Alkoholabspaltung beschleunigt werden kann, bilden sich bei diesen Reaktionen Gleichgewichte aus, deren Lage von der Struktur des Enoläthers beeinflusst wird. So gehen z. B. der Enoläther des Oxy-thionaphthensulfons und



der Enoläther des Tosylacetons beim Erwärmen mit methylalkoholischem Natriummethylat quantitativ in die entsprechenden Acetale über. Der Enoläther des Cyan-acetophenons oder der Enoläther des Benzoyl-essigsäure-äthylesters bilden hingegen nur teilweise die entsprechenden Acetale.

### 5. Anlagerung von Alkoholen und Phenolen an Diene.

Nach H. MEERWEIN<sup>3</sup> kann man in Gegenwart von Mineralsäuren Methanol an Isopren anlagern, wobei 2-Methyl-butenol-methyläther entsteht.



Die Anlagerung von Phenol an Butadien führt unter gleichzeitiger Kondensation zum 2,2-Dimethylchroman<sup>4</sup>.

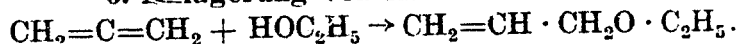
<sup>1</sup> Siehe F. ARNDT, C. MARTIUS: Liebigs Ann. Chem. 499, 283 (1932); Chem. Zbl. 1933 I, 1269. — F. ARNDT, L. LOEWE: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1631 (1931); Chem. Zbl. 1938 II, 2409ff.

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1631 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 2409. — Siehe auch F. ARNDT, B. EISTERT: Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2385 (1936).

<sup>3</sup> In J. HOUBENS Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl. Bd. 2, S. 462.

<sup>4</sup> L. CLAISEN: DRP. 374142, Chem. Zbl. 1928 IV, 725; siehe auch Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 200 (1920).

## 6. Anlagerung von Alkohol an Allen.



W. VAUBEL<sup>1</sup> hat gezeigt, daß in Gegenwart von Ätzkali oder Ätznatron Alkohol an Allen unter Bildung von Allyläthyl-äther angelagert werden kann.

Nach einem Patente der I. G. Farbenindustrie AG.<sup>2</sup> kann die Anlagerung von Oxy- und Polyoxyverbindungen<sup>3</sup> an Allen auch unter dem Einfluß von Quecksilbersulfat in Gegenwart inerten Verdünnungsmittel erfolgen, dem noch oxydierend wirkende Stoffe, wie Chromate oder Manganate, zugesetzt sein können.

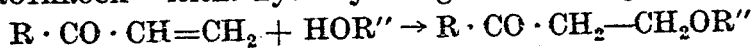
Die Alkohol-anlagerung tritt im allgemeinen dann wesentlich leichter ein, wenn das ungesättigte System intramolekular durch reaktionsfähige Systeme aktiviert ist. Für die durch die Konjugation der Doppelbindung mit Carbonylgruppen oder Carboxylgruppen erhöhte Reaktionsbereitschaft der Doppelbindung Alkohol anzulagern, lassen sich eine Reihe von Beispielen erbringen, bei denen es verschiedene Abstufungen der Reaktionsfähigkeit gibt:

## 7. Anlagerung von Alkohol an ungesättigte Aldehyde.

Während das Acrolein schon beim Erhitzen mit Alkohol<sup>4</sup> oder bei Reaktionen in alkoholischer Lösung<sup>5</sup> Alkohol anlagert und in das  $\beta$ -Methoxy-propionaldehyd-diacetal übergeht, ist es nach M. HEYSE<sup>6</sup> notwendig, bei der Anlagerung von Butanol an Crotonaldehyd bei 0° in Gegenwart geringer Mengen von Alkali-metall zu arbeiten<sup>7, 8</sup>. Auch die Alkohol-anlagerung an den  $\alpha$ -Chlor-crotonaldehyd zum  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -alkoxybutyraldehyd<sup>9</sup> gelingt am besten bei niedrigen Temperaturen (0—5°) in Gegenwart eines alkalisch wirkenden Katalysators. Aber auch in Gegenwart starker Säuren als Katalysatoren kann man Alkohole an ungesättigte Aldehyde<sup>10</sup> oder auch an das ungesättigte Ringacetal<sup>11</sup> aus Crotonaldehyd und 1,3-Butylenglykol anlagern.

## 8. Anlagerung von Alkohol an ungesättigte Ketone.

An die besonders reaktionsfähige Doppelbindung der Vinylketone lassen sich nach H. S. ROTHRACK<sup>12</sup> leicht hydroxylhaltige Verbindungen<sup>13</sup> anlagern, wobei



die entsprechenden Äther der  $\beta$ -Oxyketone entstehen. Man muß aber durch den Zusatz von Stoffen, die die Polymerisation verhüten<sup>14</sup>, dafür Sorge tragen,

<sup>1</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 1691 (1891). Alkohol wird bei 0° mit Allen gesättigt; hierauf wird die Lösung nach Zugabe einiger Ätzkalistückchen im Bombenrohr zuerst auf 100° und dann mehrere Stunden auf 150—170° erhitzt. Durch Wasser-zusatz wird der Allyläthyläther abgeschieden.

<sup>2</sup> F. P. 858144, Chem. Zbl. 1941 I, 2177.

<sup>3</sup> Alkohol, Butanole, Glykole, Mäcester oder Mono-äther der Glykole, Cyclohexanol, Benzylalkohol u. a.

<sup>4</sup> BEILSTEIN: Handbuch der organischen Chemie Bd. I, S. 820.

<sup>5</sup> L. CLAISEN: Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1014 (1898).

<sup>6</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 554949, Chem. Zbl. 1932 II, 2107.

<sup>7</sup> Zum Beispiel 0,8 g Natrium auf 700 g Butanol und 210 g Crotonaldehyd.

<sup>8</sup> Siehe auch Dr. A. Wacker, Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H.: DRP. [Zweigstelle Österreich] 160456, Chem. Zbl. 1941 II, 2021.

<sup>9</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 515756, Chem. Zbl. 1940 II, 270 [NaOH].

<sup>10</sup> Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rößler: Ital. P. 572745, Chem. Zbl. 1940 II, 279 [37% HCl].

<sup>11</sup> K. BILLIG, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 664271, Chem. Zbl. 1939 I, 1060.

<sup>12</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2010828, Chem. Zbl. 1936 I, 1981.

<sup>13</sup> Einwertige und mehrwertige Alkohole, Phenole, Naphthole, Säuren oder Per-säuren, Mercaptane, Thiophenole, Thiosäuren, Sulfinsäuren, Äthylselenol, Selenop-tenol u. a.

<sup>14</sup> Zum Beispiel Hydrochinon, Pyrogallol, Brenzcatechin, Guajacol, Eugenol, p-Oxydiphenyl.

daß die Anlagerung wirklich eintreten kann. Die Darstellung der Äther des Diacetonalkohols durch Anlagerung von Alkohol an Mesityloxyd kann sowohl durch Säuren<sup>1</sup>, als auch durch Alkali<sup>2</sup> katalysiert werden.

### 9. Anlagerung von Alkohol an ungesättigte Säuren.

Die Anlagerung von Alkoholen an  $\alpha$ - $\beta$  ungesättigte Säuren unter Mitwirkung geringer Alkoholatmengen wurde in zahlreichen Beispielen beschrieben. Acrylsäureester geht nach TH. PURDIE und W. MARSHALL<sup>3</sup> in den  $\beta$ -Methoxypropionsäureester über. Aus Fumarsäure-dimethylester oder Maleinsäure-dimethylester entsteht der Methoxy-bernsteinsäure-dimethylester<sup>4</sup>. Zu gleichen Anlagerungsreaktionen sind Crotonsäureester, Methacrylsäureester, nicht aber die Ester der Angelicasäure, Allylessigsäure, Zimtsäure und Äthylcumarsäure befähigt<sup>5</sup>. Bei der Alkohol-anlagerung an Methacrylsäureester bildet sich nach R. A. JACOBSON<sup>6</sup>  $\beta$ -Alkoxyisobuttersäureester, daneben aber auch dimerer Acrylsäureester. Als Katalysator diente eine geringe Menge Alkalimetall, dem noch eine Verbindung, wie partiell oxydiertes Pinen, gealterter Paraldehyd oder Ascaridol, zugesetzt sein können.

Wenn eine Doppelbindung mehrere negative Reste, z. B. Carboxylgruppen, trägt, wird sie dadurch befähigt, schon bei niederer Temperatur auch ohne Mitwirkung von Katalysatoren positive oder indifferente Gruppen anzulagern. So lagert sich z. B. schon bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge Alkohol an den Benzalmalonester an, wobei die  $\beta$ -Äthoxy- $\beta$ -phenyl-isobernsteinsäure entsteht<sup>7</sup>.

### 10. Anlagerung von Alkohol an ungesättigte Nitrile.

Ein Beispiel für die Alkoholanlagerung an ungesättigte Nitrile hat P. BRUYLANTS<sup>8</sup> beschrieben: Vinylessigsäurenitril addiert Alkohol schon in wenigen Minuten beim Kochen mit überschüssigem Alkohol in Gegenwart einer Spur Alkoholat, wobei das  $\beta$ -Methoxy-buttersäure-nitril entsteht.

### 11. Anlagerung von Alkohol an Nitroverbindungen.

Die Anlagerungsfähigkeit der Doppelbindung für Alkohol ist in Gegenwart 25% alkoholischer Kalilauge oder von Alkoholat besonders gesteigert, wenn die Doppelbindung mit einer Nitrogruppe und einem Bromrest substituiert ist (z. B. Bromnitrostyrol)<sup>9</sup>.

<sup>1</sup> A. HOFFMANN: Amer. P. 1729255/Chem. Zbl. 1930 I, 3238. 60 Teile Mesityloxyd und 56 Teile abs. Alkohol werden mit 3 Teilen Schwefelsäure so lange stehen gelassen, bis die Dichte sich nicht mehr ändert. Die Säure wird mit Kalk neutralisiert und der Äther durch Destillation gewonnen.

<sup>2</sup> C. W. SIMMS, Commercial Solvents Corp.: Amer. P. 1823704, Chem. Zbl. 1932 I, 581. 654 g Mesityloxyd, 427 g Methanol und 37 g Kaliumhydroxyd ergeben nach 2tägigem Stehen nach der Neutralisation mit Schwefelsäure den Äther.

<sup>3</sup> J. chem. Soc. [London] 59, 474 (1891). — BEILSTEIN: Handbuch der organischen Chemie Bd. 3, S. 297. 0,54 g Natrium genügen für die Alkoholanlagerung an 10 g Acrylsäureester.

<sup>4</sup> TH. PURDIE: J. chem. Soc. [London] 47, 859 (1885). — TH. PURDIE, W. MARSHALL: Ebenda 59, 469 (1891). — BEILSTEIN Bd. 3, S. 437.  $\frac{1}{10}$  Atomgewicht Natrium genügt für die Alkoholanlagerung an 1 Mol des Esters.

<sup>5</sup> TH. PURDIE, W. MARSHALL: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, Ref. 855 (1891); J. chem. Soc. [London] 1891, 468.

<sup>6</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2128208, Chem. Zbl. 1939 I, 797.

<sup>7</sup> L. CLAISEN, L. CRISMER: Liebigs Ann. Chem. 218, 143 (1883). — Siehe auch C. LIEBERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 1876 (1893).

<sup>8</sup> Bull. Soc. chim. Belgique 81, 225 (1922); Chem. Zbl. 1925 I, 37. Dasselbe Nitril bildet sich auch nach A. PINNER [Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 2053 (1879)] bei der Umsetzung von Chlorallyl und Cyankali in alkoholischer Lösung.

<sup>9</sup> Siehe z. B. J. THIELE, S. HAECKEL: Liebigs Ann. Chem. 325, 1ff. (1902); Chem. Zbl. 1903 I, 286 oder J. LOEVENICH, J. KOCH, U. PUKNAT: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 636 (1930). — J. LOEVENICH, H. GERBER: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1707 (1930).

## 12. Anlagerung von Alkoholen an Kohlenoxyd.

$\text{ROH} + \text{CO} = \text{HCOOR}$ . Die Versuche, Alkohole an Kohlenoxyd anzulagern, gehen vor allem auf A. STÄHLER<sup>1</sup> zurück; er zeigte, daß unter Druck in Gegenwart von Alkoholat Alkohol und Kohlenoxyd sich zu Ameisensäureestern vereinigen können. Über den Reaktionsverlauf vertrat er die Ansicht, daß sich das Natriumäthylat mit Kohlenoxyd zuerst zu einem Additionsprodukte verbinden dürfte, das mit Alkohol Ameisensäureäthylester bildet, wobei Natriumalkoholat wieder in Freiheit gesetzt wird. Bei 150° soll es möglich sein, aus 1 Mol Natriumalkoholat und überschüssigem Alkohol 2 $\frac{1}{2}$  Mol Ameisensäureäthylester, bei Zimmertemperatur aus 1 Mol Natriumalkoholat 15 Mole des Ameisensäureäthylesters zu gewinnen<sup>2</sup>. Die Anlagerung von Methylalkohol verläuft wesentlich rascher als die Anlagerung von Äthylalkohol. Beim Isoamylalkohol ist unter diesen Bedingungen die Anlagerung nur in viel geringerem Ausmaße möglich.

In einer Reihe von Patenten hat R. WIETZEL<sup>3</sup> die technische Gestaltung jener Verfahren beschrieben, bei denen flüssige Alkohole in Gegenwart von Metallalkoholaten unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen Ameisensäureester bilden. Besondere Bedeutung haben dabei die Reinigung des Kohlenoxyds, die innige Berührung des Kohlenoxyds mit dem alkoholathaltigen Alkohol, die Verweilzeit der Reaktionsgemische im Hochdruckgefäß und das Wandmaterial des Hochdruckgefäßes. Die Synthese der Ameisensäure-ester läßt sich nach R. WIETZEL und FR. KREMP<sup>4</sup> auch auf cyclische Alkohole, wie Cyclohexanol oder fettaromatische Alkohole, wie Benzylalkohol, ausdehnen. W. GLUUD, W. KEMPT und F. BRODKORB<sup>5</sup>, sowie J. L. BRILL und R. W. PLUMMER<sup>6</sup> haben weitere Ausführungsformen der Alkoholanlagerung an Kohlenoxyd in Gegenwart von Alkoholaten beschrieben.

Nach F. FISCHER und H. TROPSCH<sup>7</sup> kann man die Alkoholanlagerung an Kohlenoxyd auch durch Alkaliformiat beschleunigen<sup>8</sup>; dabei soll sich zuerst das Formiat mit dem Alkohol zum Ester umsetzen und das frei werdende Alkali mit Kohlenoxyd von neuem Formiat bilden. Sorgfältige Trocknung des Alkohols und Formiats begünstigen die Esterausbeute. Bei dieser Anlagerungsreaktion gilt als die günstigste Reaktionstemperatur 180°. Die verschiedenen Formiate, wie Lithium-, Kalium-, Natriumformiat, zeigen in ihrer Wirkung auf die Ausbeuten keine erheblichen Unterschiede. Formiate organischer Basen hingegen, wie z. B. Piperidinformiat, ergaben nur geringe Esterausbeuten.

<sup>1</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 580 (1914); Chem. Zbl. 1914 I, 1168.

<sup>2</sup> 23 g Natrium und 625 g abs. Äthylalkohol geben, bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Druck von 300 at mit Kohlenoxyd im Verlaufe von 14 Tagen behandelt, 423,5 g Ameisensäureäthylester.

<sup>3</sup> Bad. Anilin- u. Sodafabrik: Amer. P. 1572698, Chem. Zbl. 1926 I, 3628; E. P. 252848, Chem. Zbl. 1926 II, 2846; I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 450122, E. P. 268890, F. P. 610304, Schwz. P. 121808, Chem. Zbl. 1928 I, 408.

<sup>4</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 1698573, E. P. 294396, Chem. Zbl. 1929 I, 2579; F. P. 652597, Chem. Zbl. 1929 I, 2694.

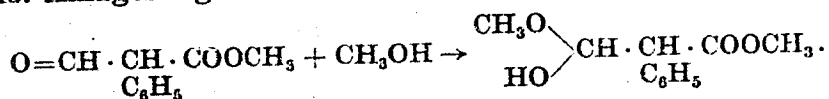
<sup>5</sup> Ges. f. Kohlentechnik m. b. H.: DRP. 588763, Chem. Zbl. 1934 I, 942; DRP. 591581, Chem. Zbl. 1934 I, 2490; DRP. 595307, Chem. Zbl. 1934 II, 133. — Siehe auch Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.: DRP. 696972, Chem. Zbl. 1940 II, 3703.

<sup>6</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2117600, Chem. Zbl. 1938 II, 1128.

<sup>7</sup> Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 6, 382 (1921); Chem. Zbl. 1924 I, 2098.

<sup>8</sup> Aus 100 ccm Methanol, 10 g Kaliumformiat und 60 at Kohlenoxyd bildete sich in einem mit Kupfer ausgekleideten Autoklaven bei 180° 7,73 g Ameisensäuremethylester. Im Eisenaufklaven oder in Autoklaven mit Aluminium- oder Silberauskleidungen waren die Ausbeuten schlechter.

## 13. Anlagerung von Alkohol an Phenyl-formyl-essigester.



W. WISLICENUS hat mit seinen Mitarbeitern<sup>1</sup> beobachtet, daß Phenyl-formyl-essigester mit Methanol ein festes isolierbares Anlagerungsprodukt ergibt, wobei die  $\beta$ -Form schneller reagiert als die  $\alpha$ -Form. W. DIECKMANN<sup>2</sup> hat diesen Anlagerungsvorgang sehr genau untersucht und dabei festgestellt, daß er in hohem Maße von katalytischen Einflüssen abhängig ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch basische und saure Reagenzien beschleunigt: schon  $n/500$  Salzsäure führt zu einer beträchtlichen Erhöhung der Anlagerungsgeschwindigkeit; Natriumalkoholat, Natriumacetat wirken anscheinend proportional ihrer Konzentration beschleunigend. Pyridin beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit weniger als Natriumacetat. Die Anlagerung verläuft beim  $\gamma$ -Ester schneller als beim  $\alpha$ -Ester. In der Geschwindigkeit entspricht die Anlagerungsreaktion einer umkehrbaren monomolekularen Reaktion.

## 14. Anlagerung von Alkohol an Ketene.

## a) Keten.

Die Anlagerung von Alkoholen an Keten haben I. P. ZUCKERWANIK und I. A. JERMOLENKO<sup>3</sup> systematisch untersucht. Dabei hat sich ergeben, daß die Anlagerung in der Kälte sich auch ohne Katalysatoren vollziehen kann. Schwefelsäure, Chlorzink und Chinolin wurden auf ihre Eignung als Katalysatoren untersucht. In Gegenwart von etwas Schwefelsäure soll die Anlagerung von Glycerin an Keten etwas besser verlaufen. Phenole oder tertiäre Alkohole lagern sich nach CH. D. HURD und A. S. ROE<sup>4</sup> bei Raumtemperatur entweder gar nicht oder nur sehr langsam an Keten an. Die Anlagerung führt zu sehr guten Ausbeuten, wenn man bei 0° in Gegenwart von wenig Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure arbeitet. H. V. CLABORN und LEE TH. SMITH<sup>5</sup> haben in Gegenwart von Spuren von Schwefelsäure Milchsäureester an Keten unter Bildung von  $\alpha$ -Acetoxy-propionsäureester in fast theoretischer Ausbeute anlagern können.

## b) Diphenylketen.

Nach den Untersuchungen von H. STAUDINGER<sup>6</sup> kann die Alkoholanlagerung an das Diphenylketen durch Zusatz von Chinolin katalytisch beschleunigt werden. Schon  $1/20$  Mol Chinolin kann eine deutliche Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerungsreaktion hervorrufen. Bei der Erforschung dieser Reaktion hat STAUDINGER erkannt, daß dabei definierbare chemische Verbindungen (Zwischenstoffe) entstehen, die sich aus den Ketenen und tertiären Basen, wie z. B. Pyridin, Chinolin, p-Toluchinaldin, Acridin, bilden; sie sind so zusammengesetzt, daß auf 2 Mol Keten 1 Mol Base kommt. Dabei wirken als

<sup>1</sup> W. WISLICENUS, K. BÖRNER, P. KURTZ, E. A. BILHUBER: Liebigs Ann. Chem. 418, 211 (1906); Chem. Zbl. 1917 I, 400. Die  $\beta$ -Form von WISLICENUS soll nach W. DIECKMANN im wesentlichen identisch mit der  $\gamma$ -Form DIECKMANN'S sein.

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 1375 (1917); siehe auch ebenda 49, 2213 (1916). — Siehe auch A. MICHAEL, G. PR. FULLER: Liebigs Ann. Chem. 391, 275 (1912); Chem. Zbl. 1912 II, 1451.

<sup>3</sup> Bull. Univ. Asie Centrale 22, 215 (1938); Chem. Zbl. 1940 II, 1278.

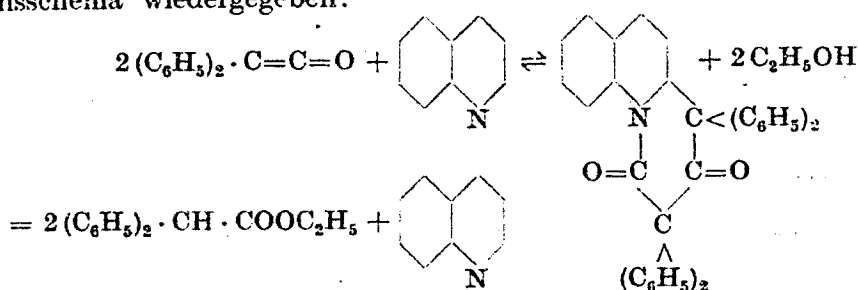
<sup>4</sup> J. Amer. chem. Soc. 61, 3355 (1939); Chem. Zbl. 1940 I, 2941.

<sup>5</sup> J. Amer. chem. Soc. 61, 2727 (1939); Chem. Zbl. 1940 I, 2627.

<sup>6</sup> Liebigs Ann. Chem. 356, 64, 87 (1907); Chem. Zbl. 1907 II, 1700; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 487 (1936) (Diskussionsbemerkung). — Siehe auch W. LANGENBECK: Die organischen Katalysatoren, S. 35. Berlin: Springer 1935.



Katalysatoren nur Basen, die in der Lage sind, mit Diphenylketen zu reagieren. Das Diphenylketen-Chinolin, aufgebaut aus 2 Mol Diphenylketen und 1 Mol Chinolin, ist eine bei 121—122° schmelzende Substanz, die in Lösung noch alle Reaktionen des freien Diphenylketens zeigt und in heißer Chloroform- oder Benzollösung vollständig, in kalter Benzol- oder Nitrobenzollösung teilweise zu etwa 30% in die Ausgangsstoffe zerfallen ist. Auf Grund der Untersuchungen H. STAUDINGER'S wurde der Reaktionsverlauf der katalytischen Alkohol-anlagerung an Diphenylketen von W. LANGENBECK etwa durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben:



Diesem Reaktionsschema ist zu entnehmen, daß es sich hier im wesentlichen um eine Hauptvalenzkatalyse handelt. Die Wirkung des Katalysators besteht darin, daß er mit dem Substrat einen Zwischenstoff als Hauptvalenzverbindung bildet, der sich dann weiter mit dem zweiten Reaktionspartner zu den Reaktionsendprodukten umsetzt. Neben dieser Wirkung käme noch für den Katalysator die Wirkung als basischer Katalysator in Frage. Basen, die mit Diphenylketen keine Additionsverbindungen ergeben, wie Phenylchinolin oder Dimethylanilin, sind nur sehr schwache Katalysatoren; deshalb dürfte der basische Charakter des Katalysators nur in geringerem Maße für seine Wirkung verantwortlich sein. Die Wirkung des Katalysators auf die Alkoholanlagerung an Diphenylketen bei Zimmertemperatur läßt sich nach STAUDINGER<sup>1</sup> auch in der Steigerung des Ketenumsatzes erkennen: ohne Chinolinzusatz reagieren vom Diphenylketen 20,5% mit Methanol, 21,0% mit Äthanol, 24,5% mit Isobutylalkohol und 13,0% mit Benzhydrol; mit Chinolin als Katalysator reagieren unter sonst gleichen Bedingungen vom Diphenylketen 97,7% mit Methanol, 96,0% mit Äthanol, 97,0% mit Isobutylalkohol und 92,5% mit Benzhydrol. Die Anlagerung von Isopropylalkohol an Diphenylketen kann man durch Chinolin nicht beschleunigen. *p*-Toluchinaldin ist als Katalysator etwas aktiver als Chinolin; man kann daraus entnehmen, daß auch die Konstitution der Base die Wirksamkeit des Katalysators zu beeinflussen vermag.

### 15. Anlagerung von Alkoholen und Phenolen an Isocyan säureester.

C. VALLÉE<sup>2</sup> hat gezeigt, daß die Anlagerung von Alkoholen oder Phenolen an das Phenyl-, Naphthyl- oder Methylisocyanat sehr beschleunigt und sehr erleichtert werden kann, wenn man in Gegenwart einer Spur Natriums arbeitet. Es genügen dabei  $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{40}$  der für die Bildung eines Mols des Alkoholats nötigen Menge Natrium, z. B. für 11,20 g Nitrophenol 0,1 g Na. Dieselbe Erfahrung wurde später von L. TSCHUGAEFF und A. GLEBKO<sup>3</sup> bestätigt, die zeigten, daß unter dem katalytischen Einfluß von metallischem Natrium [ $\frac{1}{2}$ —1%] in benzolischer Lösung die Anlagerung der Isocyanate an die Weinsäureester leicht gelingt. Ähnliche Erfahrungen haben schon früher W. DIECKMANN, J. HOPPE

<sup>1</sup> Siehe Anm. 6, S. 80.

<sup>2</sup> Ann. Chim. et Physique (3) 15, 331 (1908); Chem. Zbl. 1908 II, 2005.

<sup>3</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 2759 (1913).

und R. STEIN<sup>1</sup> bei der Anlagerung von Isocyan säureestern an 1,3-Dicarbonylverbindungen gemacht. Es ist hier aber im Gegensatz zu den Anlagerungsreaktionen an Diphenylketen nicht möglich gewesen, definierte Zwischenstoffe dieser Anlagerungsreaktionen zu isolieren<sup>2, 3</sup>.

## II. Anlagerung an dreifache Atombindungen.

### 1. Acetylen.

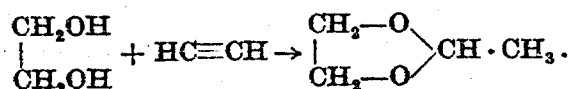
Die Anlagerung hydroxyhaltiger organischer Verbindungen an Acetylen erfolgt in zwei Stufen:



Zuerst entstehen die Vinyläther (I); durch Wiederholung der Anlagerung bilden sich die entsprechenden Acetale. Die Anlagerung kann sowohl in flüssiger Phase, als auch in der Gasphase unter der Mitwirkung entsprechender Katalysatoren durchgeführt werden. Es ist den Patenten oft zu entnehmen, daß man mit ein und demselben Katalysator in beiden Phasen arbeiten kann. Da die Vinyläther wegen ihrer Polymerisationsfähigkeit technisch vielfach wertvoller sind als die Acetale, ist ihre Darstellung besonders eingehend bearbeitet worden.

#### a) Reaktionen in der flüssigen Phase.

Nach dem ersten Verfahren der chemischen Fabrik *Griesheim-Elektron*<sup>4</sup> gelingt in der flüssigen Phase besonders gut die Anlagerung von zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. Glykol, Monochlorhydrin, Acetin oder Glycerin, wobei cyclische Acetale, wie z. B. das Acetaldehydäthylenacetal entstehen.



Mit Isoamylalkohol und Isobutylalkohol bilden sich die entsprechenden Äthylidenacetale. Die Einwirkung des Acetylen auf die Alkohole erfolgt in Gegenwart von Quecksilbersalzen unter Zugabe einer kleinen Menge von Stoffen, die den Eintritt der Reaktion erleichtern können, wie z. B. Mineralsäuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) oder sauren Salzen<sup>5</sup>. Nach W. MITCHELL<sup>6</sup> soll es möglich sein, durch frisch gefälltes und säurefreies Mercurisulfat auch ohne Mineralsäurezusatz die Acetalbildung zu erzielen.

<sup>1</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4627 (1904). — Siehe auch die Anlagerung von Blausäure an Phenylisocyanat: W. DIECKMANN, H. KÄMMERER: Ebenda **38**, 2977 (1905); **40**, 3737 (1907).

<sup>2</sup> Über die Anlagerung von Phenolen an Phenylisocyanat in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  siehe R. LEUCKART, M. SCHMIDT: Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2339 (1885). — R. LEUCKART: J. prakt. Chem. (2) **41**, 318 (1890). — K. DZIEWOŃSKI, J. ZALEWSKA: Chem. Zbl. **1933 II**, 2395.

<sup>3</sup> Siehe auch C. NÄGELI, A. TYABJI und L. CONRAD über noch unerforschte katalytische Einflüsse auf die Anlagerung von Methanol an 4-Nitrocarbanil Helv. chim. Acta **21**, 1137 (1938); Chem. Zbl. **1939 I**, 380.

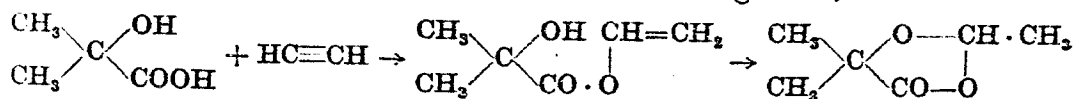
<sup>4</sup> DRP. 271381, Chem. Zbl. **1914 I**, 1316.

<sup>5</sup> Äthylenglykol,  $\text{HgSO}_4$  + konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bilden mit Acetylen bei 60—70° Acetaldehydäthylenacetal. Siehe auch J. S. REICHERT, J. H. BAILEY, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. **45**, 1552 (1923); Chem. Zbl. **1923 III**, 1261. 500 ccm Methanol, 50 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 5 g  $\text{HgSO}_4$  ergeben beim Einleiten von Acetylen das entsprechende Acetal, das Acetaldehyddimethylacetal. — Siehe auch H. WALTER: Verein f. chem. Ind. AG.: Amer. P. 1669384, E. P. 288707, Chem. Zbl. **1928 II**, 290.

<sup>6</sup> Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 428080, Chem. Zbl. **1936 I**, 1502.

In der Folgezeit wurde die Acetalbildung aus Acetylen und Alkohol durch die Patente des *Consortiums für elektrochemische Industrie G. m. b. H.*<sup>1</sup> zu einem kontinuierlichen Verfahren ausgestaltet. Dabei wird z. B. fein verteiltes Quecksilberacetat in Alkohol suspendiert, und durch Zusatz einer Lösung von konz. Schwefelsäure in Alkohol Quecksilbersulfat gefällt. Das Einleiten des Acetylens erfolgt unter Rühren bei etwa 75°; dabei sorgt man dafür, daß das gebildete Acetal sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Dies kann z. B. dadurch geschehen, daß das Acetal durch überschüssiges Acetylen oder durch indifferente Gase aus dem Reaktionsgemisch entfernt und später kondensiert wird. Man kann aber auch Stoffe zusetzen, die mit dem Acetal und dem Alkohol ein niedrig siedendes azeotropisches Gemisch bilden und dadurch die Verdampfung des Acetals so erleichtern, daß das Acetal aus dem Reaktionsgemisch leicht entfernt werden kann.

Bei niederen Alkoholen gelingt die Acetalbildung unter dem katalytischen Einfluß von Quecksilbersalzen in Gegenwart von Schwefelsäure nach J. S. REICHERT, J. H. BAILEY und J. A. NIEUWLAND<sup>2</sup> leicht. In Gegenwart höherer Alkohole bilden sich vielfach an Stelle der Acetale Kondensationsprodukte des Acetaldehyds. Die Absorptionsgeschwindigkeit des Acetylens steigt proportional der Menge des Katalysators; sie ist größer bei normalen primären Alkoholen als bei sekundären Alkoholen. Mit steigendem Molekulargewicht des Alkohols nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit des Acetylens ab. Später haben dann J. A. NIEUWLAND, R. R. VOGT und W. FOOHEY<sup>3</sup> festgestellt, daß bei der Be-



einflussung der katalytischen Wirkung der Quecksilbersalze (siehe S. 82) Lösungen von **Borfluorid** oder **Siliciumfluorid** in einem aliphatischen Alkohol viel wirksamer sind als Schwefelsäure. Diese Lösungen wirken schon in geringen Mengen, verlängern die Verwendbarkeit der Quecksilbersalze und bilden bei der Reaktion nur spurenweise teerige Stoffe; sie greifen Glas nicht an, lösen Quecksilberoxyd gut und sind beständig<sup>4</sup>. Mit Hilfe dieser Katalysatoren kann man sowohl primäre als auch sekundäre oder tertiäre Alkohole zur Acetalbildung heranziehen<sup>5</sup>. Auch  $\alpha$ -Oxysäuren können auf diesem Wege in die entsprechenden Halbacetalester verwandelt werden. Zur Bildung der Acetale von Glykolmonoäthern können als Katalysatoren neben Quecksilberoxyd und Borfluorid auch Quecksilbersalze und freie **Dioxyfluorborsäure** oder deren Additionsprodukte mit  $\text{BF}_3(\text{H}_3\text{BO}_2\text{F}_2 \cdot \text{BF}_3)$  verwendet werden<sup>6</sup>.

Die Anlagerung von Alkoholen an Acetylen kann auch schon bei der ersten Stufe der Anlagerung bei der Bildung der *Vinyläther* unterbrochen werden, wenn man dafür Sorge trägt, daß der Vinyläther sofort nach seiner Entstehung

<sup>1</sup> E. P. 257622, 264791, F. P. 620594, Chem. Zbl. 1927 II, 635. — Siehe auch H. WALTER, Verein f. chem. Industrie AG.: Amer. P. 1669384, E. P. 288707, Chem. Zbl. 1928 II, 290.

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. 45, 1552 (1923); Chem. Zbl. 1923 III, 1261.

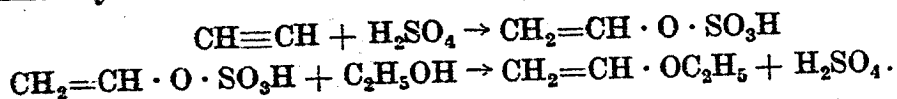
<sup>3</sup> J. Amer. chem. Soc. 52, 1018 (1930); Chem. Zbl. 1930 I, 2871. — E. I. du Pont de Nemours & Co.: E. P. 384332, Chem. Zbl. 1933 I, 2313.

<sup>4</sup> Methanol gibt 55—73 proz. Lösungen von Borfluorid und 37 proz. Lösungen von Siliciumfluorid. Verfahrensvorschrift: 1 g HgO wird unter Erhitzen in 5 g einer 55—66 proz. methylalkoholischen Lösung von Borfluorid gelöst. Nach dem Abkühlen setzt man 102 g Glykol zu und leitet so lange Acetylen ein, bis die gewünschte Gewichtszunahme eingetreten ist.

<sup>5</sup> H. D. HINTON, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 52, 2892 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 1687.

<sup>6</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co.: E. P. 514056, Chem. Zbl. 1940 II, 1938. — J. A. NIEUWLAND, F. J. SOWA, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2192015, Chem. Zbl. 1942 I, 815.

und noch vor seiner Weiterverwandlung in das Acetal entfernt wird<sup>1</sup>; das kann entweder durch Lösungsmittel oder durch Destillation oder durch Einleiten von überschüssigem Acetylen, das die Vinylverbindung mitführt, erfolgen. Über den Mechanismus der Bildung der Vinyläther haben H. PLAUSON und J. A. VIELLE<sup>2</sup> in einer Patentbegründung die Meinung vertreten, daß sich das Acetylen in der konz. Schwefelsäure zuerst in die Vinylschwefelsäure verwandelt, deren Alkohololyse dann zum Vinyläther führt.



Außer den Quecksilberkatalysatoren sind für die Alkohol-anlagerung in der flüssigen Phase auch Zinksalze und Cadmiumsalze genannt worden<sup>3</sup>; mit Hilfe von Zinknaphthenat kann man die Vinyläther des Glykolmonoacetats oder Glycerindiacetats, oder mit Hilfe von Zinkacetat in Gegenwart von reinem, trockenem Chinolin die Bildung des Monovinyläthers der Diäthyliden-glucose oder Diäthyliden-fructose erzielen. Die Anlagerung erfolgt hier durch Einleiten eines Gasgemisches aus 2 Teilen Acetylen und 1 Teil Stickstoff in ein Druckgefäß bei 153—168° und 10—20 Atm. Druck, in dem der Katalysator und die anzulagernden Verbindungen enthalten sind.

Eine andere Gruppe von besonders wertvollen Verfahren der Vinylätherdarstellung bedient sich bei der Anlagerung von Alkoholen an Acetylen bei erhöhten Temperaturen (120—180°) und Drucken alkalisch wirkender Katalysatoren<sup>4</sup>, wobei sowohl Vinyläther als auch Acetale entstehen können. Als Katalysatoren nennen die Patente stark alkalisch wirkende Lösungen, hergestellt aus Oxyden, Hydroxyden, Alkoholaten, Acetaten, Phenolaten der Alkalimetalle<sup>5</sup> und Erdkalimetalle<sup>6</sup>. Wenn man für die Erhaltung des Lösungszustandes des Katalysators sorgt und die Leichtflüchtigkeit der Vinyläther in Betracht zieht, kann man die Vinyläthersynthese nach W. RERPE und W. WOLFF<sup>7</sup> auch in Reaktionstürmen als kontinuierlichen Prozeß durchführen. Die Vielseitigkeit dieser Methodik übersieht man am besten, wenn man zusammenfassend die verschiedenen Gruppen hydroxylhaltiger Verbindungen betrachtet, die nach diesen Verfahren an Acetylen angelagert werden können. Es sind: einfache aliphatische Alkohole, verschiedenartige Phenole, Benzylalkohol, Alkohole der hydroaromatischen Reihe, z. B. Cyclohexanol, mono- und poly-cyclische Terpenalkohole, z. B. Menthol, Terpeneol, Terpinenol, Borneol, Iso-borneol, Thymol, Harzalkohole, Terpentinöl, Kiefernöl, Salze von Oxysäuren, Oxyäther von aliphatischen Polyoxyverbindungen und Aminoalkohole, schließlich auch Kohlenhydrate, die noch wenigstens eine freie Hydroxylgruppe enthalten und mit Acetylen Vinylverbindungen der Kohlenhydrate ergeben können<sup>8, 9</sup>.

<sup>1</sup> Consortium f. elektrochem. Industrie G. m. b. H.: E. P. 231841, F. P. 594219, Chem. Zbl. 1926 II, 1333; E. P. 257622, 264791, F. P. 620594, Chem. Zbl. 1927 II, 635; Vinyläther bildet sich z. B. beim Einleiten von Acetylen in eine Emulsion von wenig Quecksilberphosphat in abs. Alkohol und Ligroin und Kondensation oder Absorption des Vinyläthers aus dem Acetylenstrom.

<sup>2</sup> E. P. 156121, Chem. Zbl. 1921 II, 645.

<sup>3</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 481389, Chem. Zbl. 1938 II, 175.

<sup>4</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 369297, Chem. Zbl. 1932 II, 923.

<sup>5</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 430764, Chem. Zbl. 1935 II 3977.

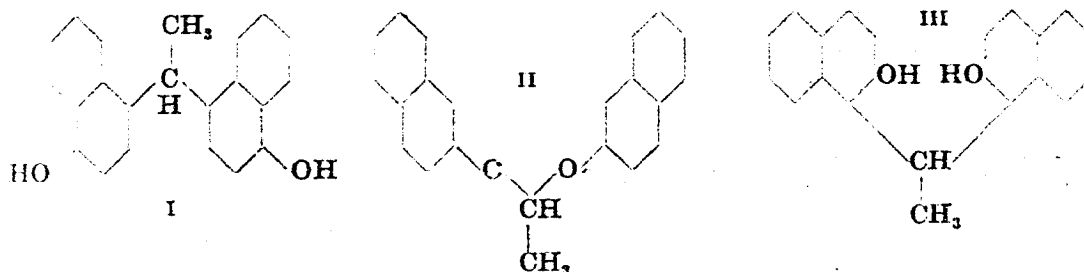
<sup>6</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 46453, Chem. Zbl. 1937 I, 1278; siehe auch F. P. 724955, Chem. Zbl. 1932 II, 4416; E. P. 369297, siehe auch Anm. 4.

<sup>7</sup> Schwed. P. 84265, Chem. Zbl. 1936 I, 877; siehe auch Schwed. P. 74793, Chem. Zbl. 1934 I, 4427.

<sup>8</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 369297, Chem. Zbl. 1932 II, 923; F. P. 724955, Chem. Zbl. 1932 II, 4416; E. P. 462903, Chem. Zbl. 1937 II, 4102.

<sup>9</sup> Siehe auch A. JE. FAWORSKI, M. F. SCHOSTAKOWSKI: Chem. Zbl. 1941 II, 2495.

Die Anlagerung von *Phenolen* oder *Naphtholen* kann sowohl mit Quecksilberkatalysatoren<sup>1</sup> in Gegenwart von Schwefelsäure als auch mit Zink- oder Cadmiumsalzkatalysatoren<sup>2</sup> erfolgen. Neben der Anlagerung unter Bildung von



Vinyläthern oder Acetalen können auch Kondensationsprodukte des Acetylen mit dem aromatischen Kern auftreten. Aus  $\alpha$ -Naphthol bildet sich z. B. das Äthyliden-di- $\alpha$ -naphthol (I), während aus  $\beta$ -Naphthol hauptsächlich das entsprechende Acetal (II) und daneben nur in geringen Mengen das Äthyliden-di- $\beta$ -naphthol (III) entsteht.

#### b) Reaktionen in der Gasphase.

Die Anlagerung hydroxylhaltiger Verbindungen an das Acetylen unter Bildung von Vinyläthern und Acetalen ist auch in der Gasphase möglich. Ein umfassendes, nicht nur für Alkohol, sondern auch für Säuren (siehe auch S. 103) geltendes Patent des *Consortiums für elektrochemische Industrie*<sup>3</sup> nennt eine Reihe von Katalysatoren, an denen beim Überleiten der Acetylen-Alkoholdampf-Gemische bei erhöhten Temperaturen die Anlagerung erfolgen kann. Es sind Metalle, Metalloxyde und Metallsalze, vor allem Cadmium und seine Verbindungen, aber auch andere Metalle und ihre Verbindungen sind genannt worden<sup>4</sup>. Die günstigste Reaktionstemperatur ist vom Katalysator abhängig. Als Träger für die Katalysatoren wurden Holzkohle, Bimsstein und Kieselgur empfohlen. Man kann aber nach den Angaben des *Vereins für chemische Industrie AG.*<sup>5</sup> als Katalysatoren auch mit Quecksilbersulfat imprägniertes Silicagel oder aktivierte Kieselsäure, die mit 15% des Gewichtes mit Cadmiummonophosphat und 1% Silberphosphat getränkt ist, verwenden und erhält dann Katalysatoren, die bei 180–200° lange Zeit aktiv bleiben.

Die Bildung von Vinyläthern in der Gasphase aus Phenolen (Cyclohexanolen, Benzylalkoholen usw.) und Acetylen kann nach W. REPPE und W. WOLFF<sup>6</sup> dadurch erfolgen, daß man ein Gemisch von 2 Mol Phenol und 1 Mol Acetylen bei 270° über einen Kontakt leitet, der aus Zink- oder Cadmiumsalzen organischer

<sup>1</sup> H. H. WENZKE, u. J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 46, 177 (1924); Chem. Zbl. 1924 I, 1031.

<sup>2</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 481389 Chem. Zbl. 1938 II, 175; F. P. 849553, Chem. Zbl. 1940 I, 2541; Bildung von 2,4-Dichlorphenol-vinyläther aus 240 g 2,4-Dichlorphenol, 9,6 g Zinkacetat. Das Reaktionsgemisch wird zuerst auf 5 at Stickstoff gebracht und dann bis 15 at Acetylen eingeleitet und die Reaktion so lange fortgesetzt, bis bei einer Reaktionstemperatur von 180° keine Acetylenaufnahme mehr erfolgt.

<sup>3</sup> E. BAUM, H. DEUTSCH, W. O. HERRMANN, M. MUGDAN: Consortium f. elektrochem. Industrie G. m. b. H.: DRP. 403784, E. P. 182112, F. P. 553076, Chem. Zbl. 1923 IV, 659; 1925 I, 293.

<sup>4</sup> Zum Beispiel Zn, Hg, Mg, Ba, Cu, Ag, Ce, Ni, Fe und deren Verbindungen.

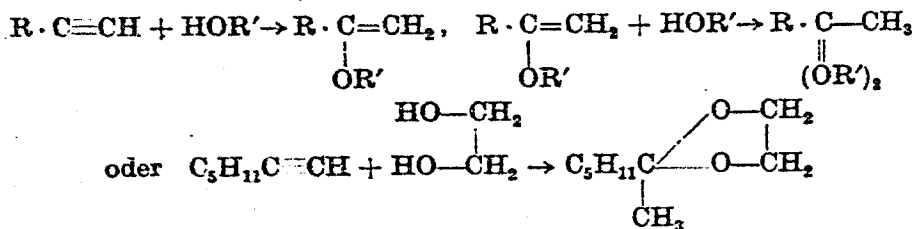
<sup>5</sup> F. P. 666042, Chem. Zbl. 1930 I, 1367.

<sup>6</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 430590, Amer. P. 2017355, Chem. Zbl. 1935 II, 3977; 1936 II, 1796.

Säuren besteht, die auf aktiver Kohle oder Bimsstein niedergeschlagen sind. Aber auch basische Kontakte können hier verwendet werden<sup>1</sup>.

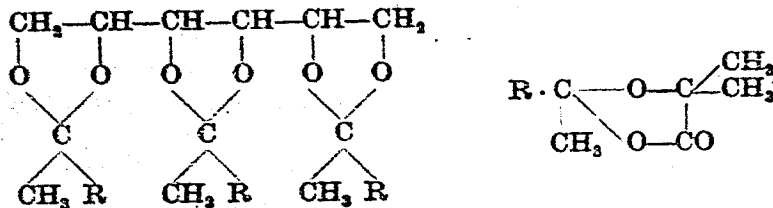
## 2. Substituierte Acetylene.

Die Anlagerung von Alkoholen an substituierte Acetylene führt in saurem Medium in Gegenwart geeigneter Quecksilbersalze als Katalysatoren über die Vinyläther zu den entsprechenden Ketalen. Bei einwertig alkylierten Acetylenen erfolgt die Bildung der Ketale oder 2,2-Dioxy-alkane nach folgendem Reaktionsschema<sup>2</sup>:



Als Katalysatoren haben sich Quecksilberoxyd im Verein mit verschiedenen Borverbindungen, wie z. B.  $\text{BF}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_2\text{F}_2 \cdot \text{BF}_3$ , Dioxy-fluorbor-säure  $[\text{HBF}_2(\text{OH})_2]$ , oder  $\text{BF}_3 \cdot \text{HgO} + \text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{COOH}$  als brauchbar erwiesen<sup>3</sup>.

Die Anlagerung war anfangs nur auf Methanol beschränkt, während die höheren Alkohole stark polymerisierte Verbindungen bildeten, aus denen die Ketale nicht mehr herausarbeiten waren<sup>4</sup>. Später hat man dann festgestellt,



daß es auch möglich ist, höhere, allerdings nur primäre Alkohole<sup>5</sup> anzulagern, wenn außer Quecksilberoxyd und Borfluorid noch 0,2—1 g Trichloressigsäure pro Mol angewandtes Alkin dem Reaktionsgemisch zugesetzt wurde<sup>6</sup>. Sekundäre und tertiäre Alkohole reagieren unter diesen Bedingungen überhaupt nicht oder nur sehr schlecht. In gleicher Weise kann man auch mehrwertige Alkohole

<sup>1</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: N. P. 55330, Chem. Zbl. 1936 II, 4254; N. P. 52039, Chem. Zbl. 1933 II, 4386; E. P. 369297, Chem. Zbl. 1932 II, 923. — W. REPPE, W. WOLFF: I.G. Farbenindustrie AG.: Schwed. P. 82550, Chem. Zbl. 1936 II, 3846. — I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 427036, Schweiz. P. 176208, Chem. Zbl. 1936 I, 3908. — Alkaloxyde, -hydroxyde, -cyanide, -zinkate, -alkoholate, -phenolate, -naphtholate eventuell auf oberflächenaktiven Trägern, wie z. B. aktiver Kohle, niedergeschlagen. — Ein Gasgemisch, bestehend aus 2 Vol. Butanol und 1 Vol. Acetylen wird bei 265° über einen aus technischem Natronkalk bestehenden Katalysator geleitet. Wenn je Liter Katalysator und je Stunde 50 l des Gasgemisches durchgesetzt werden, erhält man je Liter Kontakt und Stunde 60 g Vinylbutyläther. W. REPPE, W. WOLFF: I.G. Farbenindustrie AG.: Schwed. P. 82550; Chem. Zbl. 1936 II, 3846.

<sup>2</sup> G. F. HENNION, D. B. KILLIAN, TH. H. VAUGHN, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 56, 1130 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 417.

<sup>3</sup> J. A. NIEUWLAND, G. F. HENNION, D. B. KILLIAN, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2140713, Chem. Zbl. 1933 I, 4117.

<sup>4</sup> D. B. KILLIAN, G. F. HENNION, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 56, 1384 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 2064.

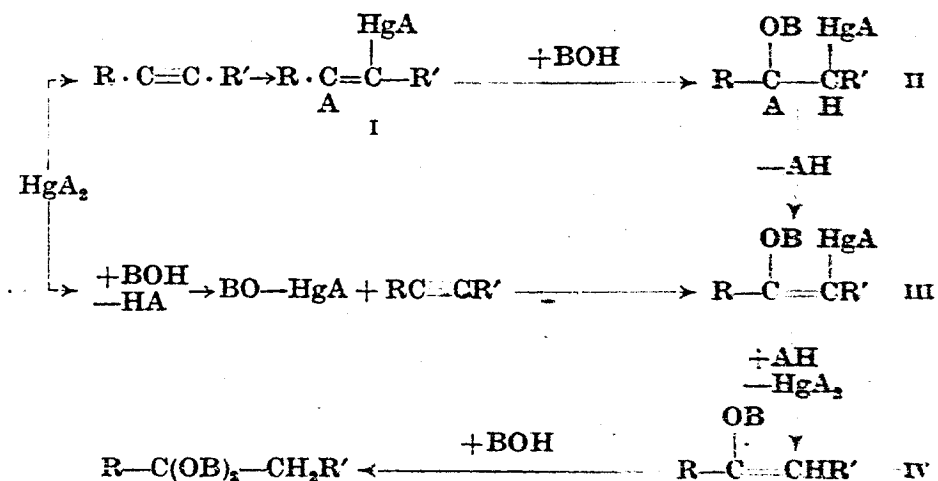
<sup>5</sup> Äthylalkohol, n-Propanol, n-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol.

<sup>6</sup> D. B. KILLIAN, G. F. HENNION, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 58, 80 (1936); Chem. Zbl. 1936 I, 4143.

oder  $\alpha$ -Oxysäuren an Alkylacetylene anlagern, wobei sich z. B. Mannit mit 3 Molekülen Alkylacetylen vereinigen kann<sup>1</sup>.

Auch disubstituierte Acetylene, wie 1-Chlor- oder 1-Bromalkine<sup>2</sup> oder Dialkylacetylene<sup>3</sup>, können für die Bildung von 2,2-Dimethoxy-alkanen bzw. 1-Halogen-2,2-dimethoxy-alkanen unter den gleichen Bedingungen wie die Monoalkylalkine herangezogen werden.

Im Zusammenhange mit dem Studium der durch Quecksilbersalze und Borfluoridverbindungen katalysierten Anlagerung von Alkohol an Dialkylacetylene haben G. F. HENNION, R. R. VOGT und J. A. NIEUWLAND<sup>4</sup> ein Reaktionsschema für die Anlagerungsreaktionen zur Diskussion gestellt, bei dessen Aufstellung insbesondere auf folgende Erfahrungen Wert gelegt wurde: Zur Katalyse sind Quecksilbersalz und Säure notwendig. Da die Anlagerungsreaktionen auch bei Dialkylacetylenen möglich sind, darf man annehmen, daß sich die Anlagerung nicht über die Acetylde vollzieht, das heißt, daß der Wasserstoff



des Acetylenrestes dabei nicht mitwirkt. Demnach reagieren die Quecksilberverbindungen mit dem Acetylen nicht im Wege einer Substitutionsreaktion, sondern im Wege von Anlagerungsreaktionen. Da schon kleine Mengen des Katalysators große Umsetzungen hervorrufen können, müssen die Anlagerungsprodukte sehr reaktionsfähig und sehr leicht zersetzlich sein. Die Quecksilberverbindungen katalysieren nur den ersten Schritt der Anlagerung, die Bildung der Vinylverbindungen. Der zweite Schritt, die Bildung der Ketale, vollzieht sich, wie verschiedene Autoren gezeigt haben, auch ohne Mitwirkung der Quecksilberverbindungen unter dem katalytischen Einfluß geringer Säuremengen (siehe auch S. 75).

Im Rahmen dieses Reaktionsschemas wird angenommen, daß sich das Quecksilbersalz der komplexen Borfluoridsäure ( $\text{HgA}_2$ ) zuerst an die dreifache Bindung anlagert, wobei sich eine Äthylenverbindung bildet, von der nicht festgelegt werden kann, ob sie in der cis- oder trans-Form vorliegt (I). An diese Äthylenverbindung lagert sich nun die Hydroxylverbindung (BOH) (II) an und geht unter Abspaltung eines Mols Säure ( $-\text{AH}$ ) über in eine neue Äthylenverbin-

<sup>1</sup> D. B. KILLIAN, G. F. HENNION, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 58, 1658 (1937); Chem. Zbl. 1937 I, 2163.

<sup>2</sup> P. A. McCUSKER, R. R. VOGT: Amer. chem. Soc. 59, 1307 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 569.

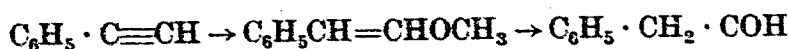
<sup>3</sup> G. F. HENNION, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 57, 2006 (1936); Chem. Zbl. 1936 I, 1600.

<sup>4</sup> J. org. Chemistry 1, 159 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 2163.

gung (III), die sowohl den anzulagernden Rest, als auch noch den Quecksilberrest trägt. Auch hier kann natürlich über die Struktur (cis- oder trans-Form) dieses Stoffes nichts ausgesagt werden. Es kann sich das Quecksilbersalz aber mit dem anzulagernden Stoffe schon vor der Addition so umsetzen, daß bei der Anlagerung direkt die zuletzt genannte Äthylenverbindung (III) entsteht. Die Vinylverbindung entsteht aus diesem Körper III dadurch, daß sich zuerst ein Mol Säure (AH) anlagert und das Quecksilbersalz ( $-\text{HgA}_2$ ) dann wieder abgespalten wird (IV).

Mit diesem allgemeinen Reaktionsschema hat man nicht nur die Anlagerung hydroxylgruppenträger Stoffe, wie Alkohole, Glykole oder Phenole, sondern auch die Anlagerung von Wasser (siehe S. 54 ff.) und die Anlagerung von organischen Säuren an Acetylengruppen (siehe S. 99 ff.) zu erklären versucht.

Eine besondere Art der Alkoholanlagerung an *Phenylacetylen* hat CH. MOUREU<sup>1</sup> beschrieben. Während Alkine durch alkoholische Kalilauge lediglich isomerisiert werden, reagiert Phenylacetylen mit Natriumalkoholaten so, daß sich die Alko-



hole an die Acetylengruppe anlagern. Aus Phenylacetylen bilden sich dabei die entsprechenden Alkoxy-styrole, deren Struktur durch Verseifung in den Phenylacetaldehyd sichergestellt wurde<sup>2</sup>.

### 3. Acetylen-carbonsäuren und Derivate.

Die Fähigkeit der Acetylengruppe, hydroxylhaltige Stoffe anzulagern, kann durch Substituenten, wie z. B. durch Carbonylgruppen oder Carboxäthylgruppen, sehr gesteigert werden. Acetylen-dicarbon säureester reagiert in der Kälte mit Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat, wobei Diäthoxybernsteinsäureester und Äthoxy-fumar- bzw. Äthoxy-maleinsäure-ester entstehen<sup>3</sup>. In analoger Weise bilden sich aus Acetylendicarbon säureester Aryloxy-fumar säureester, wenn man den Acetylen-dicarbon säureester mit Phenol und Natriumphenolat umsetzt<sup>4</sup>. Auch Phenylpropionaldehydacetal<sup>5</sup>, dann substituierte Acetylenketone<sup>6</sup> ( $\text{X} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}_1$ ), Acetylen-carbonsäureester ( $\text{X} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOR}$ )<sup>7</sup>, Acetylen-nitrile ( $\text{X} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CN}$ )<sup>8</sup> können in alkoholischer Lösung in Gegenwart des entsprechenden Alkoholats je nach den Reaktionsbedingungen ein oder zwei Mol Alkohol anlagern. Aus Phenylpropionsäureester entsteht dabei der

<sup>1</sup> C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 138, 286 (1904); Chem. Zbl. 1904 I, 720; Bull. Soc. chim. France (3) 31, 526 (1904); Chem. Zbl. 1904 I, 1552.

<sup>2</sup> Über die Anlagerung von Alkoholen an Dimethyl-äthynyl-carbinol unter dem Einflusse von  $\text{HgO} + \text{BF}_3$ , siehe J. F. FRONING, G. F. HENNION: J. Amer. chem. Soc. 62, 653 (1940); Chem. Zbl. 1941 I, 193 oder I. N. NASAROW: Chem. Zbl. 1942 I, 739.

<sup>3</sup> A. MICHAEL, J. E. BUCHER: Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 1792 (1896).

<sup>4</sup> S. RUHEMANN, REDDOW: J. chem. Soc. [London] 77, 1121 (1900). — S. RUHEMANN, STAPLETON: Ebenda 77, 1179 (1900). — Siehe auch BEILSTEIN Bd. 2, S. 803 bzw. BEILSTEIN Bd. 6, S. 169.

<sup>5</sup> K. v. AUWERS, B. OTTENS: Ber. deutsch. chem. Ges. 58, 2060 (1925); Chem. Zbl. 1926 I, 637 [Bildung des  $\alpha$ -Äthoxymaldehyd-diäthylacetals].

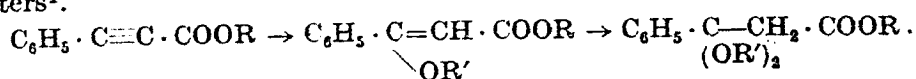
<sup>6</sup> CH. MOUREU, M. BRACHIN: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 139, 208 (1904); Chem. Zbl. 1904 II, 649.

<sup>7</sup> CH. MOUREU: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 137, 259 (1903); 138, 206, 286 (1904); Chem. Zbl. 1903 II, 684; 1904 I, 659, 720.

<sup>8</sup> CH. MOUREU, J. LAZENNEC: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 142, 211, 338, 450 (1906); Chem. Zbl. 1906 I, 651, 913, 1095.



Methyläther des Enols des Benzoylessigesters, bzw. das Diacetal des Benzoylessigesters<sup>1</sup>.

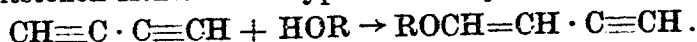


Bemerkenswert ist es in diesem Zusammenhang, daß sich die Anlagerung von Alkohol an substituierte Acetylenketone leichter vollzieht, wenn man der alkoholischen Lösung des Äthylats etwas Phenol zusetzt<sup>2</sup>.

Phenol kann in gleicher Weise in Gegenwart von Natriumphenolat an Phenylpropionsäure-ester<sup>3</sup>, aber auch an substituierte Acetylenketone<sup>2</sup>, Acetylen-nitrile<sup>4</sup> und Acetylen-säureamide<sup>4</sup> angelagert werden.

#### 4. Diacetylen.

Die Anlagerung von organischen Oxyverbindungen<sup>5</sup> an Diacetylen kann nach A. AUERBAHN und R. STADLER<sup>6</sup> unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen (60—250°) in Gegenwart basisch wirkender Stoffe erfolgen. Oxyde, Hydroxyde, Carbonate, Cyanide der Alkalien, Alkalialkoholate und Alkaliphenolate eignen sich hierfür. Als Katalysatoren können auch Quecksilbersalze zugegen sein. Dabei entstehen Äther vom Typus des Vinylenacetylen-äthyläthers.



#### 5. Vinylacetylen.

Im Hinblick auf die große technische Bedeutung des Vinylacetylen muß auch die Anlagerung von Alkoholen an Vinylacetylen besprochen werden. R. A. JACOBSON, H. B. DYKSTRA und W. H. CAROTHERS<sup>7</sup> haben gezeigt, daß Vinylacetylen beim Erhitzen mit Methanol in Gegenwart von wenig Natrium-methylat<sup>8</sup> auf 105° im wesentlichen Methoxy-4-butin-2 (II) ergibt. Der Reak-

$$\text{HC} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{HOCH}_3 \rightarrow \underset{\text{I}}{[\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_3]} \rightarrow \underset{\text{II}}{\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_3}$$

tionsverlauf wird dabei so erklärt, daß zuerst unter 1,4-Addition ein Zwischenprodukt (I) entsteht, das sich unter dem Einflusse des Natriumalkoholats in das Methoxy-4-butin-2 (II) umlagert. Es scheint, daß sich daneben noch ein zweiter Körper bildet, der durch Anlagerung von zwei Mol Alkohol entstanden ist. Bei diesen Anlagerungsreaktionen lagern sich die primären Alkohole am schnellsten an und liefern die besten Ausbeuten; sekundäre Alkohole reagieren schlechter und ergeben geringere Ausbeuten<sup>9</sup>, am langsamsten reagieren die tertiären Alkohole. Aus Divinylacetylen bildet sich unter analogen Bedingungen das 4-Methoxy-2,3,5-hexatrien.

<sup>1</sup> Durch die Substitution der Acetylengruppe machen sich bei der Alkohol-anlagerung auch dirigierende Einflüsse bemerkbar. Aus Phenylpropionaldehyd-acetal bildet sich  $\alpha$ -Äthoxy-zimtacetal, aus Phenylpropionsäureester bildet sich  $\beta$ -Äthoxy-zimtsäureester, neben dem Dimethylacetal des Benzoyl-essigsäure-methylesters; siehe auch Anm. 5, S. 88.

<sup>2</sup> Siehe Anm. 6, S. 88.

<sup>3</sup> S. RÜHEMANN, BEDDOW: J. chem. Soc. [London] 77, 985 (1900); Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2192 (1913); 47, 121 (1914).

<sup>4</sup> Siehe Anm. 8, S. 88.

<sup>5</sup> In dem Patente werden folgende Oxykörper genannt: ein- und mehrwertige aliphatische, hydroaromatische, aromatische und heterocyclische Alkohole, Phenole, Naphthole, Oxycarbonsäuren, Oxyalkylamine und Oxyalkylsulfosäuren.

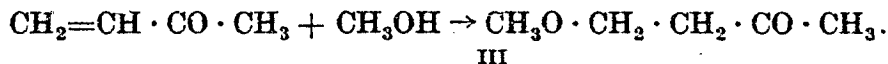
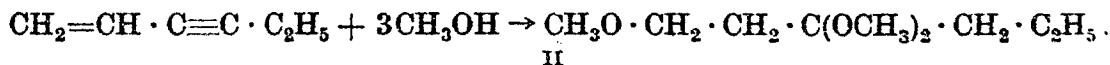
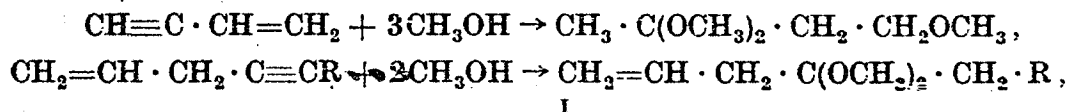
<sup>6</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 601822, F. P. 765741, Chem. Zbl. 1935 I, 2255.

<sup>7</sup> J. Amer. chem. Soc. 56, 1169 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 1210. — W. H. CAROTHERS, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2013725, Chem. Zbl. 1936 I, 4502.

<sup>8</sup> 0,05—0,20 Mol Methylat auf 1 Mol Monovinylacetylen.

<sup>9</sup> Isopropylalkohol ergibt bei 105° in 6 Stunden einen 4proz. Umsatz, die tertiären Alkohole reagieren noch langsamer.

Nach D. B. KILLIAN, G. F. HENNION und J. A. NIEUWLAND<sup>1</sup> kann man an Vinylacetylen 3 Moleküle Methanol unter dem Einflusse von Quecksilberoxyd-Borfluorid-Katalysatoren in Gegenwart von etwas Trichloressigsäure anlagern, wobei sich das 2,2,4-Trimethoxybutan bildet.

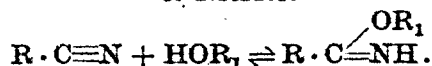


Bei der Untersuchung der Anlagerungsbereitschaft verschiedener Verbindungen, die Doppelbindungen und dreifach ungesättigte Gruppen enthalten, hat sich ergeben, daß für die Anlagerung von 3 Mol Methanol die Konjugation der ungesättigten Gruppen notwendig zu sein scheint<sup>2</sup>. Allylalkylacetylen (I) kann unter den gleichen Bedingungen wie das Vinylacetylen nur an der Acetylengruppe 2 Mol Methanol anlagern, während Äthylvinyl-acetylen (II) oder Methylvinylketon (III) an alle ungesättigten Gruppen Methanol anlagern können.

Die Anlagerung von Alkohol an das *Divinylacetylen* ist unter den angeführten Bedingungen (Quecksilberkatalysatoren usw.) bis jetzt noch nicht gelungen, weil einerseits Reduktion der Quecksilbersalze und andererseits Polymerisation noch schneller als die Anlagerung eintreten.

Nach einem Patente der I.G. Farbenindustrie AG.<sup>3</sup> kann man Oxy- oder Poly-oxyverbindungen<sup>4</sup> an Vinylacetylen auch unter dem Einflusse von Quecksilbersulfat als Katalysator, dem noch oxydierend wirkende Stoffe, wie Chromate oder Manganate, zugesetzt sein können, anlagern<sup>5</sup>.

## 6. Nitrile.



E. K. MARSHALL jr., S. F. ACREE, J. P. HARRISON und C. N. MYERS<sup>6</sup> haben gezeigt, daß die Anlagerungsgeschwindigkeit von Alkoholen an Nitrile zu Iminoäthern und die Spaltungsgeschwindigkeit von Iminoäthern in Nitrile und Alkohole durch Alkoholate<sup>7</sup> katalytisch beschleunigt wird. Bei Abwesenheit von Äthylat oder Säuren ist die Reaktionsgeschwindigkeit so klein, daß sie praktisch vernachlässigt werden kann. Der Einfluß der Äthylationen und der Einfluß des

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 56, 1786 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 1212. — R. O. NORRIS, J. J. VERBANC, G. F. HENNION: J. Amer. chem. Soc. 61, 887 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 66. — Siehe auch A. L. KLEBANSKI, L. G. ZJURICH, J. M. DOLGOPOLSKI: Chem. Zbl. 1935 II, 3845. — A. L. KLEBANSKI, K. K. TSCHEWYTSCHALOW: Ebenda 1936 I, 4219.

<sup>2</sup> D. B. KILLIAN, F. G. HENNION, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 58, 892 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 2525.

<sup>3</sup> F. P. 858144, Chem. Zbl. 1941 I, 2177.

<sup>4</sup> Alkohol, Butanole, Glykole, Monoester oder Monoäther der Glykole, Cyclohexanol, Benzylalkohol u. a.

<sup>5</sup> Über die Anlagerung von Alkoholen an Vinyl-äthynyl-carbinole unter dem Einfluß von  $\text{BF}_3 + \text{HgO}$  siehe I. N. NASAROW, W. M. ROMANOW: Chem. Zbl. 1942 I, 741.

<sup>6</sup> J. Amer. chem. Soc. 49, 127 (1912); Chem. Zbl. 1913 I, 1283. — E. K. MARSHALL jr., S. F. ACREE, J. P. HARRISON: J. Amer. chem. Soc. 49, 369 (1913); Chem. Zbl. 1913 II, 474.

<sup>7</sup> Natrium-, Kalium-, Lithium-äthylat.

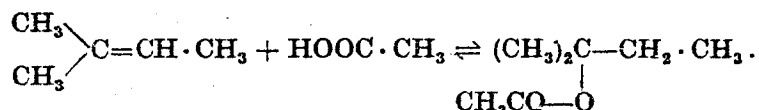
nichtionisierten Natriumäthylats kann dabei als einfache Funktion ihrer Konzentration ausgedrückt werden. Die Lage des Gleichgewichtes<sup>1</sup> und die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei den einzelnen Nitrilen sehr verschieden; während p-Nitrobenzonitril sehr rasch Alkohol anlagert, reagiert o-Tolunitril kaum mit Alkohol.

## E. Anlagerung organischer Säuren.

### I. Anlagerung an zweifache Atombindungen.

#### 1. Olefine.

Die Anlagerung organischer Säuren an die Doppelbindung der Olefine vollzieht sich je nach der Struktur des Olefins und der Stärke der organischen Säure mit verschiedener Geschwindigkeit.



Grundsätzlich führt die Anlagerungsreaktion zu einem Gleichgewicht, dessen Lage im Falle der Trichloressigsäure z. B. durch Lösungsmittel beeinflusst wird<sup>2</sup>. Die Einstellung des Gleichgewichts und damit auch die bei schwachen organischen Säuren langsame Anlagerung der Säuren an die Doppelbindung kann durch starke Säuren oder durch stark sauer wirkende Stoffe beschleunigt werden. Ist die anzulagernde Säure eine starke Säure (z. B. Trichloressigsäure), so kann sie selbst als Katalysator wirken. Da aber die Säuren insbesondere bei höheren Temperaturen das Gleichgewicht nach links verschieben<sup>3</sup>, also spaltend auf die Ester einwirken können, ist es notwendig, vor der Isolierung der Ester, das ist vor der Destillation der Ester, dafür zu sorgen, daß die überschüssigen Säuren aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

Als Katalysatoren für die Anlagerung organischer Säuren an Doppelbindungssysteme hat man folgende Stoffe verwendet:

1. Schwefelsäure, die am häufigsten zur Unterstützung der Anlagerungsreaktionen herangezogen wird<sup>4</sup>;
2. Sulfonsäuren<sup>5</sup>, z. B. Benzolsulfonsäure<sup>6</sup>, p-Toluolsulfonsäure<sup>5, 7</sup>, Naphthalinsulfonsäure<sup>5</sup>, Monoalkylsulfate<sup>6</sup>, Sulfonessigsäure<sup>6</sup>, Chlorsulfonsäure<sup>6</sup>;

<sup>1</sup> Bei den verschiedenen Nitrilen wurden in Gegenwart von Natriumalkoholat folgende Gehalte an Iminoäthern festgestellt: Benzonitril 14 %, p-Tolunitril 6,8 %, m-Nitrobenzonitril 78 %, p-Nitrobenzonitril 62 %, m-Brombenzonitril 38 %, p-Brombenzonitril 27,2 %, p-Chlorbenzonitril 25,85 %, Acetonitril 2,50 %, Propionitril 1,75 %, Butyronitril 0,90 %, Diisoamylcyanamid (100°) 98,0 %.

<sup>2</sup> D. KONOWALOW: Chem. Zbl. 1908 I, 100. — W. NERNST, HOHMANN: Z. physik. Chem. 11, 360 (1893); Chem. Zbl. 1893 I, 812. — G. E. TIMOFEJEV, L. ANDREASSOW: Chem. Zbl. 1916 I, 1015. — G. E. TIMOFEJEV, W. A. KRAWKOW: Ebenda 1923 III, 831.

<sup>3</sup> Die Ester einzelner tertiärer Alkohole zerfallen schon bei höheren Temperaturen. D. MENSCHUTKIN, D. KONOWALOW: Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 1361 (1884). — N. KONOWALOW: Ebenda 18, 2808 (1885). — J. ZELIKOW: Ebenda 37, 1374 (1904).

<sup>4</sup> Zum Beispiel J. BERTRAM, H. WALBAUM: J. prakt. Chem. (2) 49, 7 (1894). — O. ASCHAN: Chem. Zbl. 1919 I, 935.

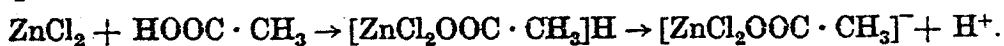
<sup>5</sup> Zum Beispiel Terpinwerk: DRP. 223795, Chem. Zbl. 1910 II, 512. — Für die Anlagerung von wasserfreien aliphatischen Säuren an Propylen wurden folgende Säuren als Katalysatoren genannt: Methyl- oder Äthylschwefelsäure, Dimethyl- oder Diäthylsulfat, Isopropylschwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Chlorsulfonsäureäthylester, Benzolsulfosäure, Methyl- oder Äthylbenzolsulfonat, Naphthalindisulfosäure. G. H. COLEMAN, Dow. Chemical Co.: Amer. P. 2224809, Chem. Zbl. 1941 II, 408.

<sup>6</sup> Zum Beispiel N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: F. P. 778418, Chem. Zbl. 1935 II, 123.

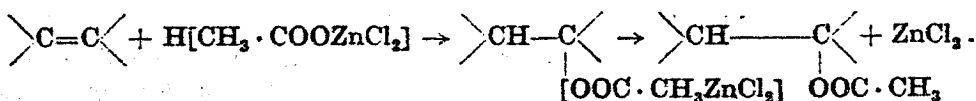
<sup>7</sup> Zum Beispiel Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): E. P. 250555, F. P. 613806, Chem. Zbl. 1927 II, 1086.

3. Phosphorsäure,  $P_2O_5^1$  bzw.  $H_2P_2O_7^2$ ;
4. Fluorwasserstoff<sup>3</sup>;
5. Salze<sup>4</sup>, wie z. B. Chlorzink<sup>4,5</sup>, wasserfreie Metallchloride ( $AlCl_3$ ,  $SbCl_5$ ,  $PCl_5$ ) oder  $KHSO_4$  Kaliumbisulfat;
6. Borfluorid und verschiedene andere Derivate der Borsäure<sup>2,6</sup>;
7. wasserfreie Oxalsäure<sup>2</sup>.

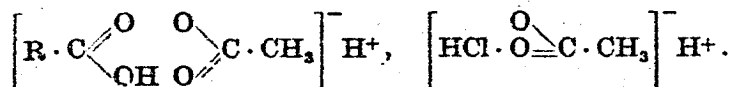
Die katalytische Wirkung des Chlorzinks und anderer Metallsalze bzw. Metallhalogenide bei diesen Anlagerungsreaktionen hat H. MEERWEIN<sup>7</sup> in seinen Untersuchungen über die Änderung der Eigenschaften chemischer Verbindungen durch Komplexbildung aufgeklärt. Das Chlorzink hat als Ansolvosäure die Fähigkeit, das Ionisationsvermögen schwacher organischer Säuren durch Komplexbildung zu erhöhen. Bei der Komplexbildung vermag das Chlorzink die Anionen der schwachen organischen Säuren so zu binden, daß stark dissoziierte Komplexe entstehen.



Aus Chlorzink und Essigsäure bildet sich die komplexe Chlorzinkessigsäure, die in ihrer Acidität den Mineralsäuren nahesteht. In den Anlagerungsprozeß greift nun das Chlorzink in der Weise ein, daß nicht die schwache organische Säure, sondern der stark saure Komplex der Chlorzinkessigsäure sich anlagert, wobei sich der entsprechende Chlorzinkkomplex des Esters bildet, dessen Zerfall dann den freien Ester liefert.



In analoger Weise können auch andere Metallsalze, z. B.  $ZnBr_2$ ,  $Zn(ClO_3)_2$ ,  $LiCl$ ,  $MgCl_2$ , in ähnliche Komplexverbindungen übergehen. MEERWEIN hat die Ansicht vertreten, daß auch schwache Säuren durch Komplexbildung mit den gleichen Molekülen (Autokomplexbildung) oder auch mit anderen Säuremolekülen stärker und dadurch für Anlagerungsreaktionen geeigneter werden können.



Die katalytische Wirkung des Borfluorids und anderer Borverbindungen kann man auch durch die Erhöhung der Acidität organischer Säuren bei der Komplex-

<sup>1</sup> Zum Beispiel J. R. SCHINDELMEISER: DRP. 229190, Chem. Zbl. 1911 I, 178.

<sup>2</sup> Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): E. P. 250555, F. P. 613806, Chem. Zbl. 1927 II, 1086.

<sup>3</sup> J. H. SIMONS, A. C. MEUNIER: J. Amer. chem. Soc. 63, 1921 (1941); Chem. Zbl. 1942 I, 477. Fluorwasserstoff ist nur bei sekundären Olefinen brauchbar; tertiäre Olefine werden polymerisiert.

<sup>4</sup> Zum Beispiel J. KONDAKOFF: Ber. dtsh. chem. Ges. 26, Ref. 1012 (1893); 25, Ref. 864 (1892); J. prakt. Chem. (2) 48, 467 (1893). — H. MEERWEIN: Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 896. — Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): DRP. 203487, Chem. Zbl. 1909 I, 1282.

<sup>5</sup> Siehe Anm. 6, S. 91.

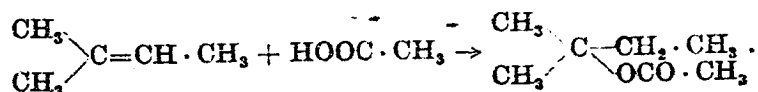
<sup>6</sup> Zum Beispiel H. MEERWEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 411 (1933); Chem. Zbl. 1933 I, 2385. — H. MEERWEIN, W. PANNWITZ: J. prakt. Chem. 141, 126 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 1528. — T. B. DORRIS, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 56, 2689 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 2348. — TH. B. DORRIS, F. J. SOWA: J. Amer. chem. Soc. 60, 358, 656 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 3231, 3232. —  $B_2O_3$ : LUDWIG SCHMIDT: DRP. 401870, 406768, Chem. Zbl. 1925 I, 299, 1809; E. P. 306385, 306387, Chem. Zbl. 1929 II, 1219; DRP. 543429, Chem. Zbl. 1932 I, 3893. — MINORU IMOZO: Chem. Zbl. 1939 II, 645; 1940 I, 56, 1842, 1843; 1940 II, 270.

<sup>7</sup> H. MEERWEIN: Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 896.

bildung erklären. Borfluorid bildet mit Essigsäure die Borfluoridessigsäure  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{HOOC} \cdot \text{CH}_3$ . Dieser sehr reaktionsfähige Komplex, der in seiner Stärke der Schwefelsäure gleicht, ist natürlich besonders befähigt, sich an die Doppelbindungssysteme anzulagern. So vereinigt sich Propylen<sup>2</sup> mit den verschiedenen organischen Säuren in Gegenwart von Borfluorid schon unter sehr milden Reaktionsbedingungen (bei 70° und 25 ccm Hg Überdruck) zu den entsprechenden Isopropylestern. Mit zunehmender Acidität der Säure steigt die Esterbildung: bei der Essigsäure beträgt die Ausbeute 7%, bei der Monochlor-essigsäure 34,2%, bei der Dichloressigsäure 39,5% und bei der Trichloressigsäure 48,8%.

Es muß nun bei diesen als Katalysatoren verwendeten Stoffen hervorgehoben werden, daß sie nicht spezifisch wirken, sondern daß sie nicht nur die Anlagerung der Säuren an die Olefine, sondern auch die Polymerisation der Olefine katalysieren. Bei der technischen Verwendung derartiger Katalysatoren ist demnach durch die Wahl entsprechender Bedingungen dafür vorzusorgen, daß die Anlagerungsreaktion vorherrscht und die immer daneben laufende Polymerisationsreaktion zurückgedrängt wird.

Die Anlagerung organischer aliphatischer Säuren an Olefine gelingt je nach der Struktur der Olefine verschieden leicht: am leichtesten reagieren trialkylierte oder asymmetrisch dialkylierte Äthylene, das sind Äthylene, die ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweisen. Diese durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichneten Äthylene bilden schon mit Chlorzink allein Komplexverbindungen; sie reagieren in Gegenwart der entsprechenden Katalysatoren (siehe S. 91, 92) schon in der Kälte mit den organischen Säuren, wobei die Ester der tertiären Alkohole entstehen<sup>3</sup>.



Die Anlagerung organischer Säuren an sekundäre Olefine vollzieht sich wesentlich schwerer. Die sich bildenden Ester der sekundären Alkohole sind beständiger und auch technisch wertvoller als die bei höheren Temperaturen vielfach unbeständigen Ester der tertiären Alkohole. Die Anlagerung kann hier sowohl in der flüssigen Phase, als auch in der Gasphase erfolgen.

Eine ausführliche Schilderung der mit der Darstellung von sekundärem Butylacetat und Amylacetat zusammenhängenden Fragen liegt von T. W. EVANS, K. R. EDLUND und M. D. TAYLOR<sup>4</sup> vor.

Bei ihrem der technischen Estergewinnung angepaßten Verfahren gehen sie von einem Kohlenwasserstoffgemisch aus, das aus dem Olefin und gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht. Die Anlagerung der Säure an das Olefin wird durch 95% Schwefelsäure katalysiert, wobei die Reaktion nach zweistündigem Rühren bei 60° beendet ist. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß sich am Ende der Reaktion zwei Flüssigkeitsschichten bilden. Die obere Flüssigkeitsschicht enthält neben dem Ester und dem gesättigten Kohlenwasserstoff nur wenig Schwefelsäure, Essigsäure, polymerisierten Kohlenwasserstoff und eventuell

<sup>1</sup> H. MEERWEIN und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 411 (1933); Chem. Zbl. 1933 I, 2385. — H. MEERWEIN, W. PANNWITZ: J. prakt. Chem. 141, 126 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 1528.

<sup>2</sup> T. B. DORRIS, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 56, 2689 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 2347.

<sup>3</sup> A. BEHAL, DESGREZ: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 114, 676 (1892). — J. KONDAKOFF: Ber. dtsch. chem. Ges. 26, Ref. 1012 (1893).

<sup>4</sup> Ind. Engng. Chem. 30, 55 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 173. — Siehe weiter N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: F. P. 778418, Chem. Zbl. 1935 II, 123.

Diäthylsulfat. Die untere Flüssigkeitsschicht enthält die Schwefelsäure und überschüssige Essigsäure und kann nach Abtrennung der oberen Schicht sofort wieder als Katalysatorflüssigkeit verwendet werden.

Während die meisten Schwefelsäure als Katalysator verwendenden Verfahren wasserfreie oder hochkonzentrierte organische Säuren benutzen<sup>1</sup>, kann man nach H. SUDA<sup>2</sup> bei erhöhtem Druck (über 10 at) und bei um 150° liegenden Temperaturen auch die Säureanlagerung mit verdünnten, etwa 15% organischen Säuren durchführen<sup>3</sup>, wobei man allerdings neben dem Ester auch den entsprechenden Alkohol erhält.

Die Anlagerung der organischen Säuren an die einfachsten Olefine, wie Äthylen, Propylen und Butylen, gelingt, wie die folgenden Beispiele zeigen, in der flüssigen Phase und in der Gasphase nur bei erhöhten Temperaturen und Drücken. Als brauchbare Katalysatoren wurden hier genannt: mit Schwefelsäure aktivierte Silicate<sup>4</sup>, mit Phosphorsäure getränkte und dann bei Temperaturen zwischen 180—300° calcinierte Kieselsäure (Kieselgur)<sup>5</sup>; dieselben Mischkontakte, die bei Temperaturen über 250° und Drücken über 20 at Alkohol an Olefine anlagern, können auch zur Bildung von Methylacetat aus Äthylen und Essigsäure verwendet werden<sup>6</sup>. In gleicher Weise können auch Salze von Säuren, die stärker sind als die anzulagernde organische Säure, bei höheren Temperaturen (etwa 150°) und erhöhtem Druck die Anlagerung von Essigsäure an niedrigmolekulare Olefine katalysieren<sup>7</sup>. Weiter ist es nach H. DREYFUS<sup>8</sup> möglich, Essigsäure an Äthylen bei Temperaturen zwischen 200° und 800° anzulagern, wenn dem Dampfgemisch als Katalysator Lösungen oder Suspensionen von Phosphinen [P(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)], quartären Phosphoniumbasen und ihren Salzen [HOP(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>)] oder Triphosphinoxyden (O=P[R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>]) zugesetzt werden. In Gegenwart von Goldchlorid, das auf aktiver Kohle niedergeschlagen ist, oder in Gegenwart von fein verteiltem sublimiertem Eisenchlorid oder Siliciumchlorid kann man nach einem Patente der I.G. Farbenindustrie AG.<sup>9</sup> bei 500° und 50 at aus Äthylen und Essigsäure Äthylacetat herstellen. Bei 225° und 71 at bildet sich aus Äthylen und Essigsäure Äthylacetat, wenn man das Dampfgemisch über auf Silicagel niedergeschlagene Phosphorwolframsäure oder über einen Chromphosphorsäurekontakt leitet<sup>10</sup>.

<sup>1</sup> Zum Beispiel J. W. WOOLCOCK, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 334228, Chem. Zbl. 1931 I, 152; DRP. 567117, Chem. Zbl. 1933 I, 1842; Can. P. 305196, Chem. Zbl. 1934 I, 1709. — G. H. COLEMAN: Dow. Chemical. Corp.: Amer. P. 2021851, Chem. Zbl. 1936 I, 1505. — H. S. DAVIS, A. W. FRANCIS, SOCONY Vacuum Oil Comp. Inc.: Amer. P. 2079652, Chem. Zbl. 1937 II, 2261.

<sup>2</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 1836135, Chem. Zbl. 1932 II, 1692.

<sup>3</sup> Als Katalysator dienen starke Säuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Benzol- oder Naphthalinsulfonsäure, Trichloressigsäure) in einer Menge von 5% des Gewichtes der organischen Säure, außerdem gegebenenfalls Metallsalze, wie z. B. Silber- oder Kupfersalze.

<sup>4</sup> Propylen und Benzoesäure ergeben in Gegenwart von Tonsil bei 50—60 at Benzoesäureisopropylester. K. SCHÖLLKOPF, Rheinische Kampferfabrik: E. P. 319205, Chem. Zbl. 1930 I, 736.

<sup>5</sup> VL. IPATIEFF, Universal Oil Products Company: Amer. P. 2018065, Chem. Zbl. 1936 I, 1156; A. P. 1960631, 1993512, 1993513, F. P. 773654, Chem. Zbl. 1935 II, 3338.

<sup>6</sup> Siehe S. 72; I.G. Farbenindustrie AG.: F. P. 710846, Chem. Zbl. 1932 I, 288.

<sup>7</sup> Zum Beispiel ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Manganacetat oder aktive Kohle. P. K. FROLICH, L. P. BREZINSKI, Standard Oil Development Co.: Amer. P. 1951747, Chem. Zbl. 1934 II, 512.

<sup>8</sup> E. P. 478213, Chem. Zbl. 1938 I, 3111; E. P. 485108, Chem. Zbl. 1938 II, 2350.

<sup>9</sup> F. P. 774342, Chem. Zbl. 1935 I, 2732.

<sup>10</sup> W. A. LAZIER, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2174985, Chem. Zbl. 1940 I, 1423.

Durch Überleiten von Gemischen von *Propylen* und Essigsäuredampf bei 110° über aktive Kohle, die mit Phosphorsäure vorbehandelt ist, bildet sich der entsprechende Essigester<sup>1</sup>.

Die Anlagerung *aromatischer Säuren* an Olefine kann gleichfalls mit Borfluoridkatalysatoren herbeigeführt werden<sup>2</sup>. Benzoesäure und Propylen gibt mit Borfluoridessigsäure unter milden Reaktionsbedingungen in etwa 88% Ausbeute den Benzoesäureisopropylester. Auch substituierte Benzoesäuren oder Phenylessigsäure können sich an Olefine anlagern, wobei sekundäre oder tertiäre Ester entstehen<sup>3</sup>.

Ein eingehendes Studium der Anlagerung von *Salicylsäure* an Propylen unter dem Einfluß von Borfluoriden hat ergeben, daß die Zwischenprodukte dieser Alkylierungsreaktionen bei der Salicylsäure nicht die Alkoxyverbindungen, sondern die Isopropylester sind. Es lagert sich demnach hier die Carboxylgruppe leichter an das Olefin an als die Hydroxylgruppe<sup>4</sup>.

Nach K. VIERLING<sup>5</sup> kann man bei Temperaturen, die zwischen 80—300° (10—60 at) liegen, Carbonsäuren<sup>6</sup> an ungesättigte Kohlenwasserstoffe<sup>7</sup> anlagern, wenn man Borfluorid als Katalysator verwendet und in Gegenwart eines Metalles, wie Kupfer, Nickel oder Silber, z. B. in einem Kupferautoklaven arbeitet.

## 2. Terpene und hydroaromatische Verbindungen.

Die Anlagerung organischer Säuren an Terpene, besonders Camphen und Pinen, ist ein seit langem bekannter, auch technisch bedeutungsvoller Prozeß. Allerdings handelt es sich hier nicht um reine Anlagerungsreaktionen, sondern es treten dabei meist auch Umlagerungen auf, da die primären Anlagerungsprodukte unter den üblichen Reaktionsbedingungen mit den Umlagerungsprodukten in einer Gleichgewichtsisomerie stehen. Starke organische Säuren, z. B. 2-Chlorcymolsulfonsäure oder Trichloressigsäure vereinigen sich mit Camphen schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne Mitwirkung von Katalysatoren. Die schwächeren organischen Säuren lagern sich entweder bei höheren Temperaturen<sup>8</sup> oder unter Mitwirkung eines Katalysators an das Camphen an. J. BERTRAM und H. WALBAUM<sup>9</sup> haben aus dem Camphen mit Eisessig unter dem katalytischen Einfluß von Schwefelsäure (50%) das Isoborneolacetat gewonnen. Seitdem ist diese Reaktion sogar häufig zur Identifizierung von Terpenkohlenwasserstoffen verwendet worden.

<sup>1</sup> E. H. STRANGE, TH. KANE: F. P. 752008, Chem. Zbl. 1933 II, 3917. In diesem Patent sind folgende weitere Stoffe als Katalysatoren genannt: Mineralsäuren, die bei der Reaktionstemperatur nicht flüchtig sind, wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, dann Metallsalze auf porösen Trägern, und zwar: Chloride, Bromide, Phosphate, Sulfate des Zn, Al, Hg, Cu, Cd, Bi, Sb.

<sup>2</sup> W. J. CROKALL, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 56, 2054 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 386. — TH. B. DORRIS, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 56, 2689 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 2348.

<sup>3</sup> TH. B. DORRIS, FR. J. SOWA: J. Amer. chem. Soc. 60, 358 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 3231.

<sup>4</sup> W. J. CROKALL, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 56, 2054 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 386; J. org. Chemistry 2, 253 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 2168; J. Amer. chem. Soc. 57, 1549 (1935); Chem. Zbl. 1936 I, 541.

<sup>5</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 2198046, Chem. Zbl. 1942 I, 420.

<sup>6</sup> Zum Beispiel Essig-, Butter-, Palmitin-, Montan-, Abietin-, Milch-, Chloressigsäure, weiter Bernsteinsäure, Maleinsäure, Phtalsäure, Sulfophthalsäure, Naphthoesäure, Benzoesäure, Chlor-benzoesäure.

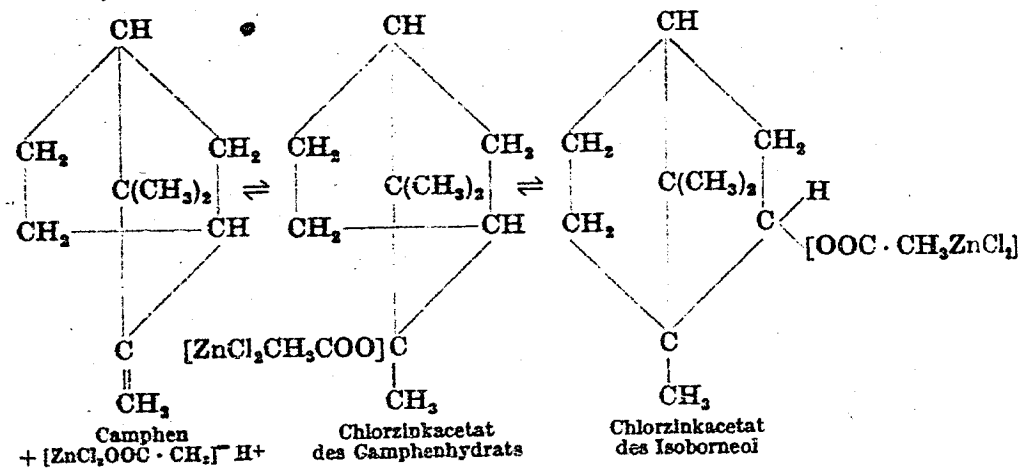
<sup>7</sup> Zum Beispiel Äthylen, Propylen, Isobutylen, Trimethyläthylen, Dodecylen, Cyclohexen, Butadien, 1,4-Dibrombutadien, Styrol, Chlorstyrol, Chlorcyclohexen.

<sup>8</sup> Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): E. P. 250551, F. P. 613806, 613854; Chem. Zbl. 1927 II, 1086.

<sup>9</sup> J. prakt. Chem. (2) 49, 1 (1894). — Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): E. P. 250555, F. P. 613806, Chem. Zbl. 1927 II, 1086. — O. ASCHAN: Chem. Zbl. 1910 I, 935.

Außer Schwefelsäure können auch die anderen früher genannten Katalysatoren<sup>1</sup>, wie Sulfonsäuren, Phosphorsäure, Metallsalze (Chlorzink), Metalchloride, Borsäure und ihre Derivate zu diesen Anlagerungsreaktionen verwendet werden. Dafür gibt es eine große Anzahl verschiedener Literaturangaben und Patente<sup>2</sup>.

Die Wirkung des Chlorzinks als Katalysator bei der Anlagerung von Essigsäure oder anderen organischen Säuren an Camphen beruht nach H. MEERWEIN<sup>3</sup> darauf, daß sich zuerst aus Chlorzink und Essigsäure die komplexe Chlorzinkessigsäure bildet, die in ihrer Stärke den Mineralsäuren nahekommt. Die Chlor-



zinkessigsäure lagert sich an das Camphen an, wobei sich zuerst der Chlorzinkessigsäureester des Camphenhydrats bildet, der sich dann rasch in das Chlorzinkacetat des Isoborneols umlagert. Die Anlagerungs- und Umlagerungsgeschwindigkeit steht in direktem Zusammenhang mit der Stärke der Säure; da die komplexe Chlorzinkessigsäure viel stärker ist als z. B. die Hydroxosäure des Zinks oder die Trichloressigsäure, ist sie für die Anlagerung und für die Umlagerung der primären Produkte viel wirksamer als die genannten Säuren. Durch die Bildung der komplexen Chlorzinkessigsäure wird die Stärke der Essigsäure so vergrößert, daß nicht nur die Anlagerung, sondern wegen der starken Dissoziation des Anlagerungsproduktes auch die Umlagerung des Kations eintritt. G. BRUS und J. VÉBRA<sup>4</sup> haben die Bildung einer Reihe von Komplexverbindungen aus Bornylacetat und Isobornylacetat mit den Katalysatoren beschrieben, die die Anlagerung der Säuren an das Camphen und die Umlagerung des Primärproduktes vermitteln. In der letzten Zeit hat MINORU IMOTO<sup>5</sup> in einer vergleichenden Untersuchung die Wirkung der Borsäure und ihrer Derivate auf die Anlagerung von Essigsäure an Camphen beschrieben<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> Siehe S. 91, 92 ff.

<sup>2</sup> Zum Beispiel F. W. SEMMLER, E. W. MAYER: Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2012 (1911). — D. E. TRAKALATOS, B. PAPAConstantinou: Chem. Zbl. 1918 II, 24.

<sup>3</sup> Liebige Ann. Chem. 455, 227, 241 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 896.

<sup>4</sup> Zum Beispiel  $H_3PO_4$ ,  $H_3P_2O_7$ ,  $H_3AsO_4$ ,  $PCl_5$ ,  $SbCl_5$ ,  $BiCl_5$ ,  $SnCl_4$ ,  $ZnCl_2$ . G. BRUS, J. VÉBRA: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 191, 267, 667 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 2127; 1931 I, 76.

<sup>5</sup> J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. 42, 230 ff. B (1939); Chem. Zbl. 1940 I, 1842.

<sup>6</sup> Camphen liefert bei 46stündigem Erhitzen auf 110—120° mit Eisessig ohne Zusatz eines Katalysators nur 12,4% Ester. Borsäure und Borsäure-Wasser-Gemische in der Kälte liefern höchstens 5,7% Isobornylacetat. Erhitzen mit Essigsäure und Borsäureanhydrid auf 110—120° liefert bis 32% Ester. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Borsäure auf 110—120° gibt bis 65,1% Ester, mit Boressigsäureanhydrid 66,3% und mit Borsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid bis zu 69% Ester. Ein Zusatz von 80proz. Schwefelsäure im Sinne der BERTRAM-WALBAUMSchen Reaktion führt bis zu 95,2% Esterausbeuten. Siehe auch Anm. 6, S. 92.



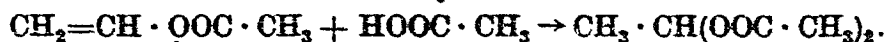
In ähnlicher Weise hat MINORU IMOTO<sup>1</sup> auch die Verfahren von L. SCHMIDT<sup>2</sup> nachgearbeitet, in denen die Anlagerung organischer Säuren an *Pinen* in Gegenwart von *Borsäure*verbindungen beschrieben wurde. Dabei ergab sich, daß neben den erwarteten Estern des Isoborneols und Borneols noch eine ganze Reihe verschiedener Nebenprodukte festgestellt werden konnte<sup>3</sup>.

Die katalytische Wirkung von *Borfluoridessigsäure* auf die Anlagerung von Essigsäure an *Cyclohexen* zu Cyclohexylacetat bei 80° haben H. L. WUNDERLY und F. J. SOWA<sup>4</sup> eingehend untersucht. Die höchste Ausbeute (etwa 70%) konnte erzielt werden, wenn mehr als 6% Borfluorid zugesetzt wurde. Bei Borfluoridkonzentrationen um 18% traten in immer größerem Umfange Polymerisationsreaktionen ein.

### 3. Diene.

Die Anlagerung organischer Säuren an Butadien oder in Stellung 2 substituierter Butadiene in Gegenwart von Kondensationsmitteln, wie Schwefelsäure, Chlorzink oder Kaliumbisulfat, hat die *Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)*<sup>5</sup> beschrieben. Aus Isopren und Essigsäure bildet sich unter dem Einflusse von Schwefelsäure ein Methyl-butenol-acetat, das nach den Angaben der Firma vielleicht das Acetat des 2-Methyl-buten-3-ols-2 sein dürfte<sup>6</sup>.

### 4. Vinylester.



Die Anlagerung organischer Säuren an Vinylester unter Bildung von Äthyliden-diestern erfolgt nach den Angaben der *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron*<sup>7</sup> schon durch Erhitzen der Komponenten, eventuell unter erhöhtem Druck. Die Anlagerung kann auch durch den Zusatz von ganz wenig konzentrierter Schwefelsäure oder trockenem Chlorwasserstoff beschleunigt werden. FR. W. SKIRROW und J. DICK<sup>8</sup> bestätigen diese Angaben und verwenden als Katalysatoren zur Beschleunigung der Anlagerung in der Wärme Quecksilbersalze, Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd, rauchende und konzentrierte Schwefelsäure.

### 5. Lactonbildung ungesättigter Säuren.

Die Lactonbildung von  $\beta$ - $\gamma$  und  $\gamma$ - $\delta$  ungesättigten Säuren kann man als eine, insbesondere unter dem beschleunigenden Einflusse von verdünnter (50%) Schwefelsäure sich vollziehende, innermolekulare Säureanlagerung der Carboxylgruppe an die Doppelbindung ansehen. Diese Anlagerungsreaktionen werden neben anderen Faktoren vor allem durch folgende Umstände beeinflusst:

1. durch die Aktivierung der Doppelbindung, z. B. durch Alkylgruppen,
2. durch die vom Molekülbau aus bedingte Leichtigkeit der Annäherung der aktiven Zentren und

<sup>1</sup> Chem. Zbl. 1939 II, 645; 1940 I, 56, 1842; 1940 II, 270; 1941 I, 2659.

<sup>2</sup> DRP. 401870, 406768, Chem. Zbl. 1925 I, 299 1809; E. P. 306385, 306387, DRP. 543429, Chem. Zbl. 1929 II, 1219; 1932 I, 3893.

<sup>3</sup> d- $\alpha$ -Pinen oder l- $\alpha$ -Pinen ergeben beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid und Eisessig ein Öl, das höchstens 45% Ester enthält; bei der Verseifung entstanden Borneol, Isoborneol und in geringen Mengen Fenchylalkohol. Als Nebenprodukte waren entstanden: Dipenten (Limonen), Camphen, p-Cymol, ein terpeneolartiger Alkohol und ein polymeres Produkt.

<sup>4</sup> H. L. WUNDERLY, F. J. SOWA: J. Amer. chem. Soc. 59, 1010 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 876.

<sup>5</sup> DRP. 252160, Chem. Zbl. 1912 II, 1590.

<sup>6</sup> BEILSTEIN: Erg.-Bd. 2, S. 64.

<sup>7</sup> DRP. 313696, Chem. Zbl. 1919 IV, 664.

<sup>8</sup> Shawinigan Laboratories, Ltd.: Amer. P. 1449918, Can. P. 228127, Chem. Zbl. 1923 IV, 770.

## 3. durch die Stabilität des sich bildenden Lactonringes.

Diese in diesem Sinne als Selbstaddition zu bezeichnende Lactonringeschlußreaktion ungesättigter Säuren hat in der letzten Zeit besonders eingehend R. P. LINSTEAD<sup>1</sup> mit seinen Mitarbeitern untersucht und dabei die auf diesen Gebiete vor allem grundlegenden Arbeiten R. FITTIGS<sup>2</sup>, E. HJELTS<sup>3</sup> und F. FICHTERS<sup>4</sup> ergänzt und ausgebaut.

In einigen besonders günstigen Fällen (z. B. Brenzterebinsäure) hat man bei  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Säuren festgestellt, daß auch bei Abwesenheit von Schwefelsäure bei längerem Kochen oder Destillieren der Lactonringeschluß zustande kommt. Viel schneller vollzieht sich die Lactonisierungsreaktion allerdings in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure. In diesen günstigsten Fällen ist die Lactonbildung schon in 15 Minuten in 50% Schwefelsäure in der Kälte beendet. In anderen Fällen empfiehlt es sich, entweder mit 50 proz. Schwefelsäure in der Hitze oder mit 60 proz. Schwefelsäure in der Kälte bzw. mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu arbeiten. Über den Einfluß der Säuren beim Lactonringeschluß ungesättigter Säuren ist folgendes zu sagen: es ist bekannt, daß der Lactonringeschluß bei vielen  $\beta$ - $\gamma$ - bzw.  $\gamma$ - $\delta$ -ungesättigten Säuren bei der Behandlung mit rauchender Bromwasserstoffsäure eintritt, weil, wie E. HJELT sagt<sup>5</sup>, die betreffenden zunächst entstehenden bromsubstituierten gesättigten Säuren nicht existenzfähig sind oder äußerst leicht Bromwasserstoff unter Lactonbildung abgeben. Die Reaktion macht aus diesem Grunde den Eindruck, als ob sie unter dem Einflusse der Säuren unmittelbar vor sich gegangen wäre. Mit der gleichen Leichtigkeit, mit der sich die Wasseranlagerung an entsprechende ungesättigte Kohlenwasserstoffe (siehe z. B. S. 40) vollzieht, gelingt es auch mit verdünnter Schwefelsäure aus  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Säuren zu den  $\gamma$ -Lactonen zu kommen. HJELT meint, daß sich dabei zunächst auch wieder die entsprechenden Oxysäuren bilden, die unter dem bekannten katalytischen Einfluß der H-Ionen unter Wasserabspaltung in das Lacton übergehen<sup>6</sup>. R. P. LINSTEAD<sup>7</sup> hingegen hält die in den günstigsten Fällen schon durch direktes Kochen erreichbare Lactonbildung der ungesättigten Säuren für einen einfachen Selbstanlagerungsprozeß der Carboxylgruppe, der auch durch den Einfluß der Schwefelsäure nicht komplizierter wird, d. h. etwa unter intermediärer Bildung von Oxysäuren mit nachfolgender Wasserabspaltung erfolgt; er begründet diese Ansicht dadurch, daß z. B. aus ungesättigten Säuren der  $\beta$ -Methylpentensäurereihe Oxysäuren gewonnen werden konnten, die langsamer den Lactonring schlossen, als die ungesättigten Säuren das Lacton zu bilden in der Lage waren. Jedenfalls ist der Mechanismus der Lactonbildung aus ungesättigten Säuren und damit auch das Wesen des beschleunigenden Einflusses der Säuren auf diese Reaktion noch nicht als endgültig geklärt anzusehen.

<sup>1</sup> J. chem. Soc. [London] 1932, 115. Chem. Zbl. 1932 I, 1654. — E. J. BOORMAN, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1933, 577; Chem. Zbl. 1933 II, 1864. — Siehe auch noch die folgenden Literaturangaben.

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2658, 2677 (1894); Liebigs Ann. Chem. 283, 47, 51 (1894).

<sup>3</sup> Über die Lactone. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge Bd. 8, S. 111ff. Stuttgart: Enke 1903. — Siehe auch E. ORT: Untersuchungen über Lactone. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge Bd. 26, S. 1—36. Stuttgart: Enke 1922.

<sup>4</sup> Siehe z. B. F. FICHTER, A. KIEFER, W. BERNOULLI: Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4710 (1909).

<sup>5</sup> Über die Lactone, S. 114. Stuttgart: Enke 1903.

<sup>6</sup> Über die Lactone, S. 104. Stuttgart: Enke 1903.

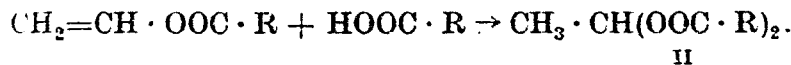
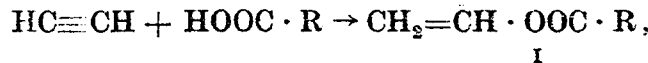
<sup>7</sup> G. A. R. KON, R. P. LINSTEAD, J. M. WRIGHT: J. chem. Soc. [London] 1934, 599; Chem. Zbl. 1934 II, 599.

Über den Einfluß der Substitution der Doppelbindung auf die Leichtigkeit und die Richtung des Lactonringschlusses bei ungesättigten Säuren liegt ein sehr umfangreiches Material vor<sup>1</sup>. Auch die unter dem Einflusse von Schwefelsäure erst nach einer entsprechenden Umlagerung mögliche Lactonbildung bei einer Reihe von  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Säuren hat in der letzten Zeit insbesondere R. P. LINSTEAD eingehend untersucht<sup>2</sup>.

## II. Anlagerung an dreifache Atombindungen.

### 1. Acetylen.

Organische Säuren können sich in zwei Reaktionsstufen an Acetylen anlagern:



Zuerst bildet sich der Vinylester (I), aus dem dann durch Anlagerung eines zweiten Säuremoleküls der Äthyliden-diester (II) entstehen kann. Beide Anlagerungsstufen sind technisch wertvoll; die Vinylester dienen als Ausgangsmaterial für Kunststoffe, das Äthylidendiacetat als Zwischenprodukt bei der Essigsäureanhydridgewinnung. Die Anlagerung der wasserfreien organischen Säuren an Acetylen und seine Derivate kann sowohl in der flüssigen Phase, als auch in der Gasphase erfolgen.

#### a) Reaktionen in der flüssigen Phase.

Bei den in flüssiger Phase sich abspielenden Verfahren benützt man meist Quecksilbersalze als Katalysatoren für die Anlagerung. Nach den Angaben der *Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron*<sup>3</sup>, die das erste Patent in dieser Richtung erhielt, kann man organische Säuren an Acetylen in Gegenwart von Quecksilbersalzen anlagern; außerdem können noch kleine Mengen katalytisch wirkender Stoffe zugesetzt werden, die den Eintritt der Reaktion erleichtern, z. B. Schwefelsäure, aber auch saure Salze. Dabei entstehen bei den in dem Patente gewählten Bedingungen neben geringen Mengen des Vinylesters in beinahe quantitativer Ausbeute<sup>4</sup> die Äthylidendiester. In einzelnen Fällen, wie z. B. bei der Anlagerung von Trichloressigsäure, bildet sich nur der Vinylester.

Die erste kontinuierlich arbeitende Synthese des Vinylacetats hat das *Consortium für elektrochemische Industrie*<sup>5</sup> entwickelt. Dabei wird der Vinylester sofort nach seiner Entstehung aus dem Reaktionsgemisch entfernt, bevor er sich noch in den Äthylidendiester weiterverwandeln kann. Dies geschieht praktisch dadurch, daß man überschüssiges Acetylen bei entsprechenden Temperaturen durch das den Katalysator enthaltende Reaktionsgemisch leitet und den Vinylester sofort nach seiner Entstehung aus dem Reaktionsgemisch austreibt.

<sup>1</sup> Siehe z. B. R. P. LINSTEAD, H. N. RYDON: J. chem. Soc. [London] 1933, 580 Chem. Zbl. 1933 II, 1865. — E. J. BOORMAN, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1935, 258; Chem. Zbl. 1935 I, 3926.

<sup>2</sup> J. chem. Soc. [London] 1932, 115; Chem. Zbl. 1932 I, 1654. — Siehe weiter z. B. R. FITZIG: Liebigs Ann. Chem. 283, 51 (1895). — F. FICHTER, A. KIEFER, W. BERNOULLI: Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4710 (1909) bzw. A. SHUKOW, P. SCHESTAROW: J. russ. physik.-chem. Ges. 40, 830 (1908); Chem. Zbl. 1908 II, 1414.

<sup>3</sup> DRP. 271381, Chem. Zbl. 1914 I, 1316.

<sup>4</sup> Essigsäure liefert neben geringen Mengen Vinylacetat Äthylidendiacetat; Propionsäure gibt Äthylidendipropionat (siehe S. 82).

<sup>5</sup> DRP. 483780, F. P. 594219, E. P. 231841, Chem. Zbl. 1926 II, 1333; 1929 II, 3251.

Die Isolierung der Vinylester kann eventuell auch durch Ausschütteln mit Lösungsmitteln oder durch Abdestillieren unter normalem oder vermindertem Drucke erfolgen. Neben den Quecksilbersalzen setzt man auch bei diesem Verfahren eine kleine Menge einer starken Säure, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure oder Benzolsulfonsäure, zu.

In der Folgezeit sind diese beiden Verfahren sowohl hinsichtlich der Darstellung und der Natur der Quecksilberkatalysatoren, als auch hinsichtlich der katalytisch wirksamen Stoffe, die den Eintritt der Reaktion erleichtern, wie die folgenden Beispiele zeigen, vielfach variiert worden.

G. O. MORRISON und T. P. GLADSTONE SHAW<sup>1</sup> haben darauf hingewiesen, daß man die Bildung von Vinylacetat und Äthylidendiacetat nicht nur durch die Verweilzeit des Vinylacetats im Reaktionsraum, sondern auch durch die Natur und die Herstellungsmethode des Katalysators beeinflussen kann. Bei der Verwendung von Quecksilbersulfatkatalysatoren, die aus Quecksilberoxyd und Schwefelsäure oder Oleum hergestellt wurden, bildete sich in überwiegendem Ausmaße Äthylidendiacetat. Bei der Verwendung von Quecksilberoxyd und Phosphorsäure oder beim Arbeiten mit Katalysatoren, die unter besonderen Bedingungen z. B. aus Quecksilberoxyd und Sulfoessigsäure enthaltender Schwefelsäure gewonnen wurden, bildeten sich hauptsächlich Vinylester. Es empfiehlt sich, die Katalysatoren im Reaktionsgefäß selbst herzustellen und die Verweilzeit im Reaktionsraum auf die Bildung des gewünschten Produktes abzustellen.

Nach H. W. MATHESON und FR. W. SKIRROW<sup>2</sup> bildet sich aus Katalysatoren, die aus Quecksilberacetat und Acetylschwefelsäure unter Ausschluß von Wasser hergestellt wurden, unter entsprechender Wahl der Reaktionsbedingungen bei niedrigen Temperaturen (bis 35°) Vinylacetat und bei höheren Temperaturen (80–90°) Äthylidendiacetat, neben geringen Mengen von Vinylacetat. Auch mit Katalysatoren, die aus Quecksilbersulfat, Sulfoessigsäure und Essigsäureanhydrid hergestellt waren, erhält man bei niedrigen Temperaturen (5–15°) vorwiegend Vinylacetat<sup>3</sup>, während nach einem mit ähnlichen Katalysatoren arbeitenden Verfahren bei einer Arbeitstemperatur von 80–90° hauptsächlich Äthylidendiacetat<sup>4</sup> gewonnen werden soll. Frisch in der Reaktionslösung erzeugtes Quecksilberorthophosphat ergibt nach FR. W. SKIRROW und G. O. MORRISON<sup>5</sup> bei etwa 78° Vinylacetat, während die Anwesenheit anderer Phosphorsäuren als H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> die Bildung größerer Äthylidendiester Mengen begünstigt. Für die Bildung von Vinylestern können nach W. J. TOUSSAINT<sup>6</sup> auch die Quecksilberverbindungen von Heteropolysäuren<sup>7</sup> verwendet werden. Sie sind in einer Menge von 0,005–1% bei Temperaturen um 50° wirksam.

<sup>1</sup> Siehe Trans. electrochem. Soc. 63 (1933); Chem. Zbl. 1933 II, 131.

<sup>2</sup> Can. Electro-Products Co, Ltd.: Amer. P. 1720184, Chem. Zbl. 1929 II, 1467. — FR. SKIRROW, G. O. MORRISON, Can. Electro-Products Comp. Ltd.: F. P. 671558, 671558, Chem. Zbl. 1930 II, 134.

<sup>3</sup> Imp. Chem. Ind. Ltd.: EP. 351318, Chem. Zbl. 1931 II, 1754.

<sup>4</sup> Société Chimique des Usines du Rhône: E. P. 252632, 252640, Chem. Zbl. 1926 II, 1689. Hg-Salz der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sulfoessigsäure, Benzol- oder Naphthalinsulfosäure in Gegenwart der dem Quecksilbersalz entsprechenden starken Säure sind 5% Essigsäureanhydrid.

<sup>5</sup> Can. Electro-Products Co. Ltd.: Amer. P. 1710197, Chem. Zbl. 1929 II, 3068; Amer. P. 1710181, Chem. Zbl. 1929 II, 3068.

<sup>6</sup> Carbide u. Carbon Chemicals Corp.: E. P. 490334, Chem. Zbl. 1928 II, 3744; F. P. 827757, Chem. Zbl. 1933 II, 3745.

<sup>7</sup> Quecksilbersalze der Silico-wolframsäure, Phosphor-wolframsäure, Silico-molybdänsäure, Phosphor-molybdänsäure, Kobalt-molybdän-phosphor- oder Bor-wolframsäure.

Zu den Stoffen, die bei der Essigsäureanlagerung den Eintritt der Reaktion erleichtern, gehören auch verschiedene Borverbindungen. W. WEIBEZAHN<sup>1</sup> hat gezeigt, daß bei Gegenwart von Borfluorid<sup>2</sup> die Quecksilberkatalysatoren längere Lebensdauer und höhere Wirksamkeit erreichen. Wenn neben dem Borfluorid noch geringe Mengen Fluorwasserstoff vorhanden sind, wird nach O. NICODEMUS und W. WEIBEZAHN<sup>3</sup> die Reaktionsdauer verkürzt und die Lebensdauer der Katalysatoren verlängert. An Stelle von fertigem Borfluorid kann man auch ein Gemisch von  $H_3BO_3$  und HF zusetzen<sup>4</sup>; nach H. LANGE und O. DORRER<sup>5</sup> kann auch Borfluoridessigsäure an Stelle von Borfluorid verwendet werden. In gleicher Weise wirkt auch die Dioxo-fluorborsäure  $[HBF_2(OH)_2]$ <sup>6</sup>. Die Bildung der Vinylderivate höherer Fettsäuren von der Valeriansäure aufwärts erfolgt nach W. REPPE<sup>7</sup> in flüssiger Phase bei höheren Temperaturen (160—180°) und Drucken (10—25 at) unter dem katalytischen Einfluß von Zink- und Cadmiumsalzen der organischen Säuren. Dabei kann man sowohl mit Lösungsmitteln für die Säuren, als auch mit Acetylen arbeiten, das mit inerten Gasen, wie Stickstoff, verdünnt ist.

Auch bei den Verfahren, die nach Anlagerung von 2 Molekülen der organischen Säure an Acetylen zu Äthyliden-diestern führen, sind verschiedene Variationen der Zusammensetzung und Herstellung der katalysierenden Stoffe beschrieben worden. Zur Vermeidung der schädlichen Wirkung freier Mineralsäuren auf die Reaktionsprodukte benützt die *Soc. Chimique des Usines du Rhône*<sup>8</sup> statt der freien Säuren Schwefelsäureester, Methylsulfat (bei 40—65°) oder Dimethylsulfat (bei 70—80°); auch die Quecksilbersalze aliphatischer und aromatischer Sulfonsäuren<sup>9</sup> sollen rasch, schon bei niedrigen Temperaturen (40—65°), die Aufnahme des Acetylen vermitteln. Dabei sind die *aliphatischen* Sulfonsäuren<sup>10</sup> wirksamer als die aromatischen<sup>11</sup>. In noch geringeren Konzentrationen soll ein Katalysator wirksam sein, der neben frisch vorbereitetem Quecksilbersulfat und Sulfoessigsäure mindestens 5% Essigsäureanhydrid, bezogen auf die angewandte Essigsäuremenge enthält. Durch diesen Katalysator soll es möglich sein, die Bil-

<sup>1</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 582544, Chem. Zbl. 1933 II, 2456; Amer. P. 1912608, Chem. Zbl. 1933 II, 1092.

<sup>2</sup> Auf 100 Teile Essigsäure kommt 1 Teil Quecksilberoxyd und 2 Teile einer Mischung, bestehend aus 12 Teilen Borfluorid und 88 Teilen Essigsäure.

<sup>3</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 604640, Chem. Zbl. 1935 II, 2125 (auf 1000 Teile Methoxyessigsäure kommen 14 Teile  $HgO$ , 5 Teile  $BF_3$  und 0,1 Teil HF; Reaktionstemperatur 29—34°). Über die Anlagerung von Halbestern der Dicarbonsäuren an Acetylen siehe O. NICODEMUS, H. LANGE, O. HORN, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 638003, Chem. Zbl. 1937 I, 2683.

<sup>4</sup> O. NICODEMUS, W. WEIBEZAHN, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 636212, Chem. Zbl. 1937 I, 1276.

<sup>5</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 637257, Chem. Zbl. 1937 I, 1276.

<sup>6</sup> T. B. DORRIS, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 60, 656 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 3232. — Über die Darstellung und Verwendung der Dihydroxyfluorborsäure  $[HBF_2(OH)_2]$  oder  $HBO_2 + H_2F_2$  siehe weiter: F. J. SOWA, J. W. KROEGER, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 57, 454 (1935); Chem. Zbl. 1935 I, 3769. — J. A. NIEUWLAND, F. J. SOWA, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2192015, Chem. Zbl. 1942 I, 815 bzw. H. MEERWEIN und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. (2) 154, 93 (1940).

<sup>7</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 588352, E. P. 395478, Chem. Zbl. 1933 II, 3617. — Siehe weiter auch die Umsetzung des Tallöls mit Acetylen: W. REPPE, W. WOLFF, I. G. Farbenindustrie AG.: N. P. 53073, Chem. Zbl. 1941 I, 3011.

<sup>8</sup> DRP. 322746, Chem. Zbl. 1920 IV, 437.

<sup>9</sup> Soc. Chimique des Usines du Rhône: DRP. 334554, Chem. Zbl. 1921 II, 1019; DRP. 350364, Chem. Zbl. 1922 IV, 155.

<sup>10</sup> Sulfoessigsäure, Aldehydisulfonsäure, Methionsäure.

<sup>11</sup> Benzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Camphersulfonsäure.

dung teeriger Stoffe zu vermeiden<sup>1</sup>. E. RABALD<sup>2</sup> verwendet organische Quecksilbersulfonate und freie organische Disulfonsäuren<sup>3</sup> als Katalysatoren zur Darstellung von Äthylidendiacetat. Zur Erzielung möglichst wasserfreier Reaktionsgemische erzeugen H. W. MATHESON und FR. W. SKIRROW<sup>4</sup> den Katalysator dadurch, daß sie Quecksilberoxyd in Essigsäure auflösen und daraus mit einer 70proz. SO<sub>3</sub> enthaltenden Schwefelsäure das Quecksilbersulfat fällen oder den Katalysator durch Einleiten von Schwefeltrioxyd in eine Quecksilberacetatlösung abscheiden. Um Verharzungen der Reaktionsprodukte zu verhindern, setzt H. WALTER<sup>5</sup> den Quecksilberkatalysatoren geringe Mengen von Oxydationsmitteln, wie Kaliumbichromat, Ammoniumpersulfat oder Acetpersäure zu. Auch H. DREYFUS<sup>6</sup> beschreibt den Zusatz von 2—15% eines Oxydationsmittels<sup>7</sup> zu den Quecksilberkatalysatoren bei der Anlagerung organischer Säuren an Acetylen<sup>8</sup>.

Die bei den Anlagerungsreaktionen wirksamen Katalysatoren können auch auf oberflächenaktiven Stoffen niedergeschlagen und dann in der organischen Säure suspendiert verwendet werden. Metallsalze schwacher organischer Säuren, auf den Trägern niedergeschlagen, können die Reaktionsprodukte zersetzen oder kondensieren; man vermeidet derartige Erscheinungen, wenn man in diesen Fällen Metallsalze starker sauerstoffhaltiger Säuren verwendet. Nach H. WALTER<sup>9</sup> kann man Quecksilbersulfat auf stark aktiver *Kieselsäure* niederschlagen und dann als Katalysator benützen. In ähnlicher Weise können auch Phosphate des Zinks, Cadmiums und Silbers, die auf mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-imprägnierter *Aktivkohle* niedergeschlagen sind, als Katalysatoren dienen<sup>10</sup>. *Japanischer saurer Ton* bietet, wie T. KUWATA und O. KATO<sup>11</sup> mitteilten, als Träger des Quecksilbersulfatkatalysators den Vorteil, daß nicht nur die Absorptionsgeschwindigkeit des Acetylen erhöht, sondern auch die Essigsäuremenge, die in Reaktion trat, verdreifacht wurde.

Den Übergang zu den in der Gasphase sich abspielenden Methoden bildet ein Verfahren von H. WALTER<sup>12</sup> zur Darstellung von Alkylidendiacetat, wonach bei entsprechenden Temperaturen ein Gemisch von Acetylen und Fettsäuredampf durch eine Lösung von Quecksilberoxyd in Essigsäure als Katalysator hindurchgeleitet wird.

<sup>1</sup> Soc. Chimique des Usines du Rhône: E. P. 252632, Chem. Zbl. 1926 II, 1689.

<sup>2</sup> C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H.: DRP. 692354, Chem. Zbl. 1940 II, 1649. — C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H.: F. P. 770154, Chem. Zbl. 1935 I, 632.

<sup>3</sup> Methandisulfonsäure, Benzoldisulfonsäure.

<sup>4</sup> Can. Elektro-Products Co. Ltd.: Amer. P. 1720184, Chem. Zbl. 1929 II, 1467.

<sup>5</sup> Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt (vorm. Rößler): DRP. 556775, Chem. Zbl. 1932 II, 2725.

<sup>6</sup> F. P. 808712, Chem. Zbl. 1937 II, 2597.

<sup>7</sup> MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, Pyrosulfate, Bichromate, Permanganate, Persulfate, MnSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Kaliumferricyanid.

<sup>8</sup> Bei Temperaturen zwischen 50—80° leitet man Acetylen in eine Suspension, die auf 100 Teile Eisessig, 12 Teile Quecksilbersulfat und 1 Teil Mangansulfat enthält.

<sup>9</sup> Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt (vorm. Rößler): DRP. 599631, Chem. Zbl. 1935 II, 2581. An Stelle von Quecksilbersulfat kann man auch andere Salze, z. B. Phosphate von Cadmium, Zink oder Silber, verwenden. — Siehe auch Verein f. chem. Industrie AG.: F. P. 666042, Chem. Zbl. 1930 I, 1367.

<sup>10</sup> Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt (vorm. Rößler): Amer. P. 2191053, Chem. Zbl. 1940 II, 1649.

<sup>11</sup> Chem. Zbl. 1936 II, 3658; J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. 39, 127 B (1936).

<sup>12</sup> Verein f. chem. Industrie AG.: A. P. 1669384, E. P. 288707, Chem. Zbl. 1928 II, 290.

Wie aus verschiedenen Patenten hervorgeht, ist die Anlagerung ungesättigter Säuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, an Acetylen unter Bildung von Vinylestern und Äthylidendiestern mit Hilfe der gleichen Katalysatoren (Quecksilberverbindung und Säuren) und unter den gleichen Bedingungen wie bei den gesättigten Säuren<sup>1</sup> möglich. Es empfiehlt sich jedoch zur ungesättigten Säure polymerisationsverzögernde Stoffe, wie z. B. Hydrochinon, zuzusetzen<sup>2</sup>.

### b) Reaktionen in der Gasphase.

Die Anlagerung organischer Säuren an das Acetylen kann auch in der Gasphase erfolgen, wenn man Gemische des Dampfes der organischen Säuren mit Acetylen über erhitzte Kontakte leitet. Nach dem grundlegenden Verfahren des *Consortiums für elektrochemische Industrie*<sup>3</sup> wurden als Katalysatoren Metalle<sup>4</sup>, deren Oxyde oder Salze genannt und dabei besonders das Cadmiumacetat und Zinkacetat hervorgehoben. Als Träger für die Katalysatoren dienen *Holzkohle*<sup>3</sup>, *Bimsstein*<sup>3</sup>, *aktive Kohle*<sup>3</sup> und *Kieselgur*<sup>5</sup>. Man leitet z. B. gleiche Volumina von Essigsäuredampf und Acetylen über einen auf 200° erhitzten Kontakt aus aktiver Kohle, die mit Cadmiumacetat imprägniert ist. Aus den Kondensaten gewinnt man dann durch Rektifikation die Ester. Es ist dabei nach den Angaben von E. BAUM, H. DEUTSCH und W. O. HERRMANN<sup>5</sup> zur Bildung der Vinylester notwendig, das Dampfgemisch möglichst *rasch* über die Kontakte zu leiten, damit der gebildete Vinylester noch durch einen starken Überschuß an Acetylen und Essigsäure verdünnt bleibt. Dabei treten selbstverständlich nur Bruchteile der angewandten Ausgangsmaterialien in Reaktion; nach Abscheidung des Vinylacetats können die restlichen Ausgangsmaterialien im Kreislauf wieder über die Kontakte geleitet werden. Dadurch soll es möglich sein, nicht nur die Nebenreaktionen zurückzudrängen, sondern auch die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Katalysatoren zu erhöhen. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, die durch Überhitzung der Katalysatoren eintreten können, und um gleichzeitig für eine entsprechende Abführung der Wärme zu sorgen, haben M. MUGDAN und TH. ROST<sup>6</sup> den Katalysator in einem neutralen hochsiedenden Medium, z. B. Paraffinöl, suspendiert und bei entsprechenden Temperaturen (z. B. 250°) das Gemisch von Acetylen und Fettsäuredampf hindurchgeleitet, wobei eine 30% Vinylacetatlösung in Essigsäure entstand. Als Katalysator diente *aktive Kohle*, die mit Zinkacetat oder Cadmiumacetat imprägniert wurde<sup>7</sup>.

## 2. Alkine.

Die Anlagerung organischer Säuren an Alkine gelingt in der flüssigen Phase nach G. F. HENNION, D. B. KILLIAN, TH. H. VAUGHN und J. A. NIEUWLAND<sup>8</sup> am besten in Gegenwart von Quecksilberoxyd und Borfluorid oder in Gegenwart von

<sup>1</sup> Zum Beispiel J. H. BROWN, J. ST. WATT, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 512806, Chem. Zbl. 1940 I, 1904. — K. H. W. TÜRCK, Distillers Co. Ltd.: E. P. 527665, Chem. Zbl. 1941 II, 1210 (Vinylcrotonat).

<sup>2</sup> Zum Beispiel Röhm & Haas G. m. b. H.: F. P. 854616, Chem. Zbl. 1940 II, 1939.

<sup>3</sup> E. BAUM, H. DEUTSCH, W. O. HERRMANN: DRP. 403784, E. P. 182112, F. P. 553076, Chem. Zbl. 1923 IV, 659; 1925 I, 293.

<sup>4</sup> Zum Beispiel Zn, Hg, Mg, Ba, Cu, Ag, Ce, Ni, Fe und deren Verbindungen.

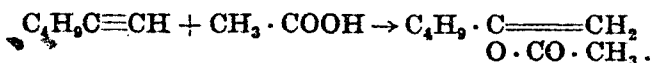
<sup>5</sup> E. BAUM, H. DEUTSCH, W. O. HERRMANN, Consortium f. elektrochem. Industrie G. m. b. H.: DRP. 485271, F. P. 649455, Chem. Zbl. 1929 I, 2355; 1939 I, 583.

<sup>6</sup> Consortium f. elektrochem. Industrie G. m. b. H.: DRP. 553071, Chem. Zbl. 1932 II, 1969.

<sup>7</sup> Siehe auch S. N. USCHAKOW, JE. N. ROSSTOWSKI, I. A. ARBUSOWA: Chem. Zbl. 1941 II, 1007 über die Bildung von Vinylacetat an Zinkacetatkatalysatoren.

<sup>8</sup> J. Amer. chem. Soc. 56, 1130 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 417. — G. F. HENNION, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 56, 1802 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 2672.

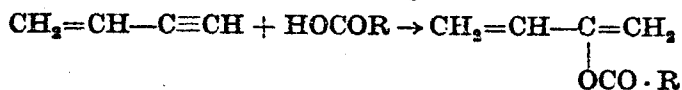
Dioxyfluorborsäure<sup>1</sup>. Die Oxyacylgruppe lagert sich dabei nicht an das endständige Kohlenstoffatom der dreifachen Bindung an, sondern es bilden sich Alkylvinylester im Sinne der folgenden Formelbilder:



Über Vorschläge zur Erklärung der katalytischen Wirkung der Quecksilbersalze und Säuren bei der Anlagerung an die dreifache Bindung, die natürlich auch für die Anlagerung der organischen Säuren in Betracht zu ziehen sind, wurde schon früher berichtet (siehe S. 87)<sup>2</sup>.

### 3. Vinylacetylen.

Die Anlagerung organischer Säuren an das Vinylacetylen in der flüssigen Phase ist von verschiedener Seite bearbeitet worden. J. H. WERNITZ<sup>3</sup> lagert einfache aliphatische Säuren<sup>4</sup> in Gegenwart von Quecksilbersalzen oder in Gegenwart von Borfluorid an das Monovinylacetylen an. Auf die Abscheidung des katalytisch wirkenden Quecksilbersulfats in feinsten Verteilung in Gegenwart von Sulfoessigsäure oder Benzolsulfosäure und Essigsäureanhydrid wird hierbei besonderer Wert gelegt. Die Anlagerungsreaktion wird von Nebenreaktionen begleitet, die zu harzigen Stoffen führen. In analoger Weise reagieren auch substituierte Monovinyl-



acetylene, wie  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CR}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CR} \cdot \text{C}\equiv\text{CH}$  und  $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{C}\equiv\text{CR}_1$ , mit organischen Säuren.

Einige russische Chemiker<sup>5</sup> haben die Bildung der Ester des 2-Oxy-butadiens-1,3 unter verschiedenen Bedingungen beschrieben. Die Anlagerung der organischen Säuren kann bei Raumtemperatur in Gegenwart von Schwefelsäure erfolgen. Bessere Ausbeuten kann man aber dann erzielen, wenn man Quecksilberoxyd und Borfluorid in Gegenwart von Methylalkohol oder Quecksilberoxyd in Gegenwart der Komplexverbindung zwischen Borfluorid und Äther als Katalysatoren verwendet.

Nach einem Patente der *Dr. A. Wacker Gesellschaft f. elektrochem. Industrie G. m. b. H.*<sup>6</sup> kann man die Anlagerung von Carbonsäuren an das Monovinylacetylen zu den Estern des 2-Oxy-butadiens-1,3 auch in der Gasphase durchführen. Es empfiehlt sich dabei in dem Temperaturbereich zwischen 120—250° mit einem 400—1000fachen Überschuß an Monovinylacetylen zu arbeiten. Den Carbonsäuren können geringe Mengen an Basen, wie Pyridin oder Piperidin, zugesetzt werden. Als Katalysatoren benützt man für diese Anlagerungsreaktion Metallsalze der verwendeten Carbonsäuren<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> T. B. DORRIS, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 60, 656 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 3232. Die Dioxyfluorborsäure wirkt langsamer und bewirkt in geringerem Ausmaße Polymerisationen.

<sup>2</sup> Über die Anlagerung von Essigsäure und organischen Säuren an Dimethyläthynylcarbinol unter dem Einflusse von  $\text{HgO} + \text{BF}_3$  siehe J. F. FRONNING, G. F. HENNING: J. Amer. chem. Soc. 62, 653 (1940); Chem. Zbl. 1941 I, 193 oder I. N. NASAROW: Chem. Zbl. 1942 I, 740. — Über die Anlagerung von Essigsäure an Tetramethylbutindiol in Gegenwart von Borfluorid und Quecksilberphosphat oder Quecksilberacetat siehe J. S. SALKIND, W. I. BARANOW: Chem. Zbl. 1941 II, 2667.

<sup>3</sup> J. Amer. chem. Soc. 57, 204 (1935); Chem. Zbl. 1935 I, 2345. — J. H. WERNITZ, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1963108, Chem. Zbl. 1936 I, 2439.

<sup>4</sup> Zum Beispiel Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Buttersäure.

<sup>5</sup> A. L. KLEBANSKI, L. G. Zjurich, J. M. DOLGOPOLSKI: Chem. Zbl. 1935 II, 3843.

A. L. KLEBANSKI, K. K. TSCHEWYTSCHALOW: Ebenda 1936 I, 4219.

<sup>6</sup> F. P. 843885, Chem. Zbl. 1939 II, 4352.

<sup>7</sup> Zum Beispiel Zink-, Cadmium-, Blei-, Quecksilber-, Magnesium-, Barium-, Kupfer- oder Silbersalze der Fettsäuren.



## F. Anlagerung von Schwefel und schwefelhaltigen Verbindungen.

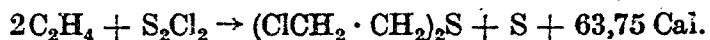
### 1. Anlagerung von Schwefel an ungesättigte Verbindungen.

Verschiedene Beispiele für die Anlagerung von Schwefel an Olefine haben S. O. JONES und E. EMMET REID<sup>1</sup> beschrieben, wobei allerdings die katalytischen Effekte bei diesen Reaktionen bis jetzt noch nicht ganz aufgeklärt werden konnten. Beim Durchleiten von Äthylen durch Schwefel, der auf 325° erhitzt ist, bilden sich Schwefelwasserstoff, 3% Äthylmercaptan, wenig Schwefelkohlenstoff und Diäthylsulfid. Äthylmercaptan, Äthylensulfid und wenig Diäthylsulfid kann man beim Durchleiten von Äthylen durch Diäthyltetrasulfid gewinnen, das auf 150° erhitzt wird. Bei 10stündigem Erhitzen der Olefine mit Diäthyltetrasulfid auf 180° bilden sich Mercaptane und sekundäre Sulfide. Wenn man Äthylen über *Pyrit* leitet, der auf 350° erhitzt ist, entsteht neben 1% Thiophen Schwefelwasserstoff und Äthylmercaptan. W. FRIEDMANN<sup>2</sup> hat in der Absicht, die Bildung des Asphaltens im Erdöl zu erforschen, die Anlagerung von Schwefel an Hexylen, Octylen und Hexadecylen bei erhöhten Temperaturen und Drucken näher untersucht.

Die katalytische Beschleunigung der Anlagerung von Schwefel an Kautschuk, die Vulkanisationsbeschleunigung, beschreibt Dr. BÖGEMANN in einem besonderen Beitrage (siehe S. 569).

### 2. Anlagerung von Schwefeldichlorid an Äthylen.

CH. ST. GIBSON und W. J. POPE<sup>3</sup> haben angegeben, daß beim Einleiten von trockenem, alkoholfreiem Äthylen in reines Schwefeldichlorid bei höchstens 50° in Gegenwart hochaktiver, fein gepulverter und im Wasserstoffstrom getrockneter Tierkohle in befriedigenden Ausbeuten  $\beta, \beta$ -Dichlordiäthylsulfid, der bekannte Gelbkreuzgaskampfstoff, entsteht. Auch beim Einleiten von Äthylen in Schwefelmonochlorid, dem vorher etwas Dichlordiäthylsulfid zugesetzt wurde, vollzieht sich die Anlagerung bei 60°. Bei Gegenwart von *Eisen* unterbleibt die Anlagerungsreaktion.



### 3. Anlagerung von Schwefelwasserstoff.

#### a) an zweifache Atombindungen (Olefine, Terpene).

Die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Olefine unter Mitwirkung von Katalysatoren kann sowohl im statischen System, in der Bombe bei erhöhten Drucken und erhöhten Temperaturen, als auch im dynamischen System bei normalem Druck durch Überleiten eines Gemisches von Olefindampf und Schwefelwasserstoff über entsprechende Kontakte erfolgen. Die Anlagerung selbst kann entweder zu Thioverbindungen (Mercaptanen) oder zu Thioäthern führen.

Als Katalysatoren für die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Olefine sind in der Patentliteratur verschiedene Stoffe genannt worden, die die Anlagerung in der Bombe unter erhöhtem Druck und erhöhten Temperaturen vermitteln. Neben allgemeinen Angaben, in denen Absorptionsmittel, wie Fullererde, Holzkohle, Silicagel oder Mineralsäure in ziemlich weiten Konzentrationsbereichen ( $H_2SO_4$ , 50—93%) als Katalysatoren<sup>4</sup> angeführt werden, finden

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 60, 2452 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 4921.

<sup>2</sup> Petroleum 11, 693 (1916); Chem. Zbl. 1916 I, 1285.

<sup>3</sup> J. chem. Soc. [London] 117, 271 (1920); Chem. Zbl. 1920 III, 127. — FR. G. MANN, W. J. POPE: J. chem. Soc. [London] 121, 594 (1922); Chem. Zbl. 1922 III, 1081. — A. G. GREEN: Chem. Zbl. 1920 IV, 131. — Siehe auch J. B. CONANT, E. B. HARTSHORN, G. O. RICHARDSON: J. Amer. chem. Soc. 42, 585 (1919); Chem. Zbl. 1920 III, 79.

<sup>4</sup> E. M. JOHANSEN, Gray Processes Corp.: Amer. P. 1836170, 1836171, Chem. Zbl. 1932 I, 1713.

sich auch Patentangaben, denen die näheren Bedingungen der Reaktion entnommen werden können. Sulfide von Nickel, Eisen und Kobalt, die auch auf Trägern niedergeschlagen sein können, vermitteln in Gegenwart wasserabspaltender, aber nicht polymerisierender oder kondensierender Verbindungen (z. B. Essigsäure- $\text{anhydrid}$ ) bei Temperaturen bis zu  $300^{\circ}$  und bis zu  $250^{\circ}$  at die Anlagerung, wobei neben Mercaptanen und Thioäthern auch Kohlenwasserstoffe gebildet werden<sup>1</sup>. Da bei diesen Verfahren bei ziemlich hohen Temperaturen gearbeitet wird, ist es auch möglich, die Anlagerungsreaktion mit einer gleichzeitigen Depolymerisierung des Kohlenwasserstoffs zu vereinigen. Aus Triisobutylene und Schwefelwasserstoff entsteht tertiäres Butylmercaptan und Diisobutylmercaptan<sup>2</sup>. Nach den Angaben der *I. G. Farbenindustrie AG.*<sup>3</sup> kann man Schwefelwasserstoff auch an endständige Doppelbindungen der Olefine<sup>4</sup> in Gegenwart basischer Stoffe anlagern. Es werden in diesem Zusammenhang Oxyde oder Hydroxyde, Alkoholate, Carbonate, Acetate, Oxalate, Sulfide, Sulphydrate, Mercaptide der Alkali- oder Erdalkalimetalle, Ammoniak oder organische Basen, wie Pyridin oder Piperidin, als Katalysatoren genannt. Je nach den Mengenverhältnissen und Reaktionsbedingungen (Temperatur und Druck) kann man die Anlagerung entweder bis zu den Thiokörpern oder bis zu den Thioäthern führen. Für die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Kohlenwasserstoffe kann nach S. O. JONES und E. E. REID<sup>5</sup> auch Schwefel als Katalysator verwendet werden, wenn man die Anlagerungsreaktion durch zehnstündiges Erhitzen auf  $180^{\circ}$  durchführt. Ohne Schwefelzusatz erfolgen unter diesen Bedingungen nur ganz geringe Umsätze. Über die Richtung der Anlagerung hat man festgestellt, daß sie im Sinne der Regel von MARKOWNIKOFF (siehe S. 26, 110) verläuft, ein Ergebnis, das auch von V. N. IPATIEFF und B. S. FRIEDMANN<sup>6</sup> beim Arbeiten in einem Stahlautoklaven, an dessen Wänden sich die katalytisch wirksamen Sulfide gebildet hatten, bestätigt wurde. Die einfachen Olefine ergeben neben dem Mercaptan beträchtliche Mengen an Thioäthern. Daraus hat man geschlossen, daß unter diesen Bedingungen die Anlagerung von Olefin an das gebildete Mercaptan sehr schnell vor sich gehen muß.

Für die Anlagerung von Schwefelwasserstoff unter Druck (bis 100 at) und bei erhöhten Temperaturen ( $40\text{--}200^{\circ}$ ) an ungesättigte *Terpene*<sup>7</sup> haben J. N. BROGLIN und E. OTT<sup>8</sup> eine Reihe verschiedener Katalysatoren beschrieben, und zwar: saure oder basische Stoffe (z. B. 85 proz. Phosphorsäure oder Schwefelsäure), oberflächenaktive Stoffe (z. B. Tierkohle), Dimethylsulfat, metallisches Aluminium oder Metallsulfide. Zur Gewinnung von Mercaptanen empfiehlt es sich, unter Sauerstoffabschluß, eventuell unter Zusatz von Hydrochinon als Antioxydanz zu arbeiten. Zur Darstellung von Di- und Polysulfiden kann man entweder Luft durch das Reaktionsgemisch durchleiten oder Oxydationsmittel zusetzen. In Gegenwart von Ammoniak läßt sich nach O. WALLACH an Terpene, in denen die

<sup>1</sup> E. CL. WILLIAMS, CL. CH. ALLEN, Shell Development Co.: Amer. P. 2052268. Chem. Zbl. 1936 II, 4048. — N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: F. P. 804482, 804483; Chem. Zbl. 1937 I, 1791.

<sup>2</sup> R. REUTER, F. L. GAUS, Altantic Refining Co.: Amer. P. 2101096, Chem. Zbl. 1938 I, 2252.

<sup>3</sup> F. P. 797606, Chem. Zbl. 1936 II, 1062.

<sup>4</sup> Ein gleiches Verhalten wie die Olefine zeigen auch Nitril und Ester der Acrylsäure, Styrol, Vinylverbindungen der aromatischen Reihe, substituierte Vinyläther der Alkohole, Phenole, des Benzylalkohols, der Naphthole, der Glykoläther und der Oxamine.

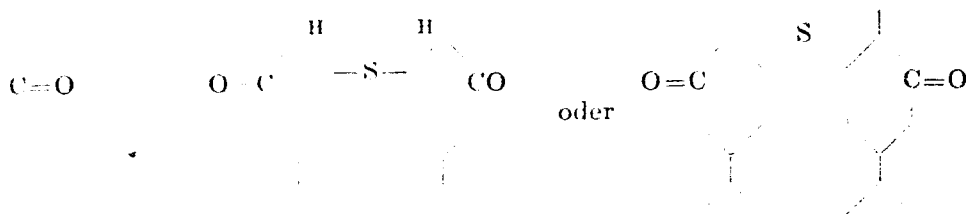
<sup>5</sup> J. Amer. chem. Soc. 60, 2453 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 4921.

<sup>6</sup> J. Amer. chem. Soc. 61, 71 (1939); Chem. Zbl. 1939 I, 3154.

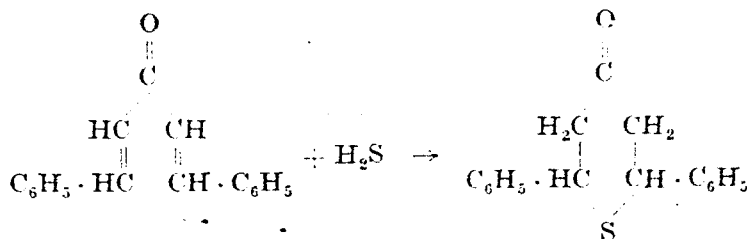
<sup>7</sup> Zum Beispiel Pinen, Dipenten, Terpinen, Terpinolen, Terpeneol, Terpentinöl.

<sup>8</sup> Hercules Powder Co.: Amer. P. 2076875; Chem. Zbl. 1937 II, 3382.

Doppelbindung mit einer Ketogruppe konjugiert ist, Schwefelwasserstoff leicht anlagern. Beim Carvon kommt es zur Bildung eines krystallisierten Sulfids, das auch zur Abscheidung des Terpens aus ätherischen Ölen benützt werden kann, da es durch Lauge wieder gespalten wird<sup>1</sup>.



Nach W. J. BURKE<sup>2</sup> kann man bei 20° unter entsprechendem Druck<sup>3</sup> Schwefelwasserstoff an  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone anlagern, wobei die entsprechenden Mercaptane der gesättigten Ketone entstehen. Als Katalysatoren eignen sich für diese Anlagerungsreaktionen vor allem Piperidin und andere organische oder anorganische Basen aber auch Phosphorsäure. Die  $\alpha, \beta$ -Diolefinketone lagern



nach F. ARNDT, P. NACHTWEY und J. PUSCH<sup>4</sup> in alkoholischer Lösung Schwefelwasserstoff nicht an. Die Anlagerung erfolgt jedoch leicht, wenn man die Lösung ganz schwach alkalisch macht, was durch eine Spur Alkali oder Ammoniak oder noch besser durch Zusatz reichlicher Mengen Natriumacetats erfolgen kann.

Über die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Olefine (z. B. Äthylen, Propylen) in der *Gasphase* im strömenden System liegen eingehende Versuche von H. R. DUFFEY, R. D. SNOW und D. B. KEYES<sup>5</sup> vor. Die Anlagerung war ohne Katalysatoren bei 200—300° nur ganz geringfügig. Nickelsulfid auf Kieselgur oder Phosphorsäure auf Holzkohle waren die besten Kontakte. Nickelsulfid auf Kieselgur gab bei 250° mit Äthylen 22,2% Anlagerungsprodukte. Mit steigenden Temperaturen fallen die Ausbeuten. Auch Aluminiumoxyd und Bentonit waren katalytisch wirksam. F. T. BARR und D. B. KEYES<sup>6</sup> haben auch die Einstellung der Gleichgewichte zwischen Schwefelwasserstoff und Propylen zu Isopropyl- bzw. n-Propylmercaptan im strömenden System an einem Nickelsulfidkontakt auf Kieselgur untersucht. In dem Temperaturbereich zwischen 250—300° hatte sich n-Propylmercaptan und Isopropylmercaptan im Verhältnis 1:2 gebildet.

<sup>1</sup> O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 279, 385, 388 (1894); 343, 32 (1905). — Siehe auch FR. CHALLENGER, A. L. SMITH, FR. J. PATON: J. chem. Soc. [London] 123, 1046 (1924); Chem. Zbl. 1924 I, 40. — P. L. HOOPER, A. K. MACBETH, J. R. PRICE: J. chem. Soc. [London] 1934, 1147; Chem. Zbl. 1935 I, 80. — B. H. NICOLET: J. Amer. chem. Soc. 57, 1098 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 1537. — Außer Carvon reagieren analog: Pinocarvon, Carvotanacetone, Isopropylhexenon, 1-Methyl-(1)-isopropyl-(5)-cyclohexenon, 1-Dimethyl-(1,5)-cyclohexenon, Benzylidenacetone, Mesityloxyd, Methylhexenon, Phenyl- $\beta$ -methyl-styryl-keton.

<sup>2</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2212150, Chem. Zbl. 1941 I, 117.

<sup>3</sup> 250 lbs/inch<sup>2</sup>.

<sup>4</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1633 (1925); Chem. Zbl. 1926 I, 107.

<sup>5</sup> Ind. Engng. Chem. 26, 91 (1934); Chem. Zbl. 1934 I, 1471.

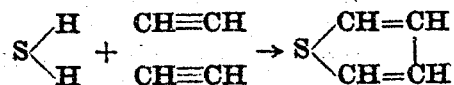
<sup>6</sup> Ind. Engng. Chem. 26, 1111 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 2662.

An Kieselsäuregel haben A. MAILHE und M. RENAUDIE<sup>1</sup> in dem wesentlich höheren Temperaturbereich von 650—725° die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an verschiedene Olefine<sup>2</sup> studiert. In den gasförmigen Reaktionsprodukten waren neben unverändertem Olefin, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff und Methan enthalten. In den Kondensaten wurden Schwefelkohlenstoff, Mercaptan, Thiophen und Thiophenhomologe nachgewiesen. Diese Versuchsergebnisse kann man nur so deuten, daß bei den hohen Reaktionstemperaturen Disproportionierungen eintreten. Auch aus den Zerfallsprodukten bilden sich Mercaptane, die unter Schwefelwasserstoffentwicklung Thioäther bilden. Aus den Sulfiden (Thioäthern) können sich dann unter Dehydrierung und Kondensation Thiophen und seine Homologen bilden.

#### b) Anlagerung an dreifache Atombindungen.

α) *Acetylen*. W. REPPE und F. NICOLAI<sup>3</sup> nennen als Katalysatoren für die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Acetylen in Gegenwart flüssiger Lösungsmittel<sup>4</sup> bei erhöhten Drucken und Temperaturen<sup>5</sup> Sulfide und Polysulfide der Alkalien, Erdalkalien, der Schwermetalle oder des Ammoniaks. Als Reaktionsprodukte können sich bei diesen Anlagerungsreaktionen α-Trithioacetaldehyd, aber auch Äthylmercaptan, Vinyläthylsulfid bzw. Äthandithioldiäthyläther bilden.

Die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Acetylen kann an entsprechenden Kontakten und bei entsprechenden Temperaturen auch so geleitet werden, daß nicht nur Schwefelwasserstoffanlagerung, sondern gleichzeitig auch Kondensation und Dehydrierung zum *Thiophen* eintritt. W. STEINKOPF und



G. KIRCHHOFF<sup>6</sup> haben diese Umsetzung an einem Pyritkontakt bei Temperaturen zwischen 280—310° durchgeführt, während A. E. TSCHITSCHIBABIN<sup>7</sup> mit Aluminiumoxydkatalysatoren bei 425—450° arbeitete und die besondere Reinheit des an diesem Kontakte gewonnenen Thiophens hervorhob. Eine größere Anzahl verschiedener Katalysatoren, die bei 300° die Thiophenbildung vermitteln können, haben B. C. STUER und W. GROB<sup>8</sup> genannt: 1. Hydratwasserhaltige Metalloxyde und -hydroxyde, z. B. Eisenhydroxyde, die aber nicht vollkommen entwässert werden dürfen. Deshalb empfiehlt es sich, gleichzeitig mit den Reaktionsgasen Wasserdampf über die Kontakte zu leiten. An Stelle des Eisens können auch Hydroxyde des Nickels, Kobalts, Chroms u. a. treten. Man kann die Metalloxyde auch in Gegenwart von Stoffen verwenden, die Hydratwasser enthalten. Die Wirkung der Hydroxyde kann durch Zusatz von Hydroxyden des Aluminiums und Magnesiums oder durch Zusatz von Hydrosilicaten gesteigert werden.

<sup>1</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 195, 391 (1932) Chem. Zbl. 1932 II, 2952.

<sup>2</sup> Äthylen, Propylen, α-Butylen, Isoamylen.

<sup>3</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 625 660, Chem. Zbl. 1936 I, 3908.

<sup>4</sup> Außer Wasser sind folgende Lösungsmittel genannt: Dioxan, Mono-, Di- und Tri-äthylenglykol, Propylenglykol, Trimethylenglykol, 1,3-Butylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Diäthylenglykol-monoäthyläther.

<sup>5</sup> Eine Lösung von 300 Teilen Schwefelwasserstoff in 750 Teilen Wasser, das 10 Teile Kaliumhydrosulfid enthält, wird bei 100° 12 Stunden mit Acetylen bei einem Druck von 10—20 at behandelt und nimmt dabei 120 Teile Acetylen auf.

<sup>6</sup> Liebigs Ann. Chem. 403, 8ff. (1914) Chem. Zbl. 1914 I, 1759.

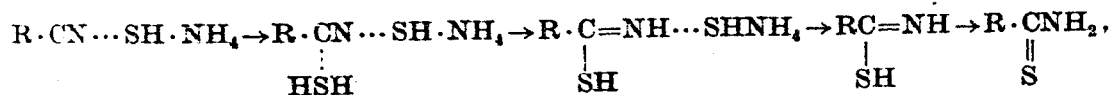
<sup>7</sup> Chem. Zbl. 1916 I, 920. — A. E. TSCHITSCHIBABIN, O. S. BAGDASSARJANZ: J. prakt. Chem. 108, 200—208 (1924) Chem. Zbl. 1924 II, 2135.

<sup>8</sup> Chem. Fabrik Rhenania: F. P. 524 958, DRP. 367 895, Chem. Zbl. 1922 II, 203; DRP. 369 373, Chem. Zbl. 1923 II, 1248; DRP. 379 596.

2. Eisenhaltige Mineralien, wie **Raseneisenerz**, **Bauxit**, **Eisen-Aluminium-hydrosilicate**, **Tone**. An Stelle der natürlichen, Eisenoxyde enthaltenden Hydro-silicate können auch hydratisierte Magnesiumsilicate, wie Fullererde, Kieselsäure-hydrat, Permutite und Zeolithe, verwendet werden, auf denen Hydroxyde der Eisengruppe niedergeschlagen sind.

Nebenreaktionen lassen sich dadurch vermeiden, daß man teilweise reduzierte Katalysatoren verwendet. So gibt ein bei 350° teilweise reduzierter Bauxit beim Arbeiten bei 320° reines Thiophen. Die Bildung einfacher Stoffe, insbesondere die Bildung des Thiophens, kann man auch dadurch fördern, daß man dem Gemenge aus Acetylen und Schwefelwasserstoff in geringem Ausmaße Sauerstoff zusetzt. Bereits wenige Prozente Sauerstoff oder Luft verhindern die Bildung hochmolekularer, kondensierter teeriger Stoffe. Der Sauerstoffgehalt in den Reaktionsgasen darf allerdings den Gehalt an schwefelhaltigen Verbindungen nicht übersteigen.

β) *Nitrile*. Die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Nitrile, deren Nitrilgruppe nicht mit einem ungesättigten Rest konjugiert ist, gelingt nach K. KINDLER<sup>1</sup> unter dem katalytischen Einfluß von Bisulfiden, wie  $\text{NH}_4\text{SH}$ ,  $[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2]\text{SH}$ ,  $\text{NaSH}$ ,  $\text{KSH}$ , in alkoholischer oder benzolischer Lösung unter strengstem Ausschluß von Wasser und bei möglichst hohen Schwefelwasserstoff-Konzentrationen; dabei wurde folgende Wirkung der Bisulfide in Betracht gezogen:



γ) *Cyanamid*. Die Umwandlung von Kalkstickstoff in Thioharnstoff vollzieht sich praktisch in der Weise, daß aus dem Kalkstickstoff zuerst das Cyanamid in Freiheit



gesetzt wird und dann erst bei niedrigen Temperaturen unter Mitwirkung von Katalysatoren die Anlagerung von Schwefelwasserstoff zum Thioharnstoff erfolgt. Dabei haben sich nach H. MAYEN und O. WOLFES<sup>2</sup> Ammoniak, aber auch andere wasserlösliche basische Stoffe, wie Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Piperidin oder Trimethylamin bewährt. Unter diesen Bedingungen unterbleibt auch die Polymerisation von Cyanamid zum Dicyan-diamid.

#### 4. Anlagerung von Mercaptanen und anderen Thiokörpern

##### a) an zweifache Atombindungen.

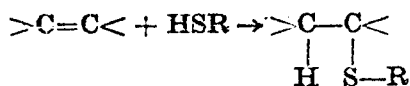
*Ungesättigte Kohlenwasserstoffe*. TH. POSNER<sup>3</sup> hat als erster die Anlagerung von Mercaptanen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter dem katalytischen Einfluß saurer Substanzen näher untersucht. Als Katalysatoren dienten Chlor-

<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 450, 1 (1926); Chem. Zbl. 1927 I, 271; Liebigs Ann. Chem. 431, 189 (1923); Chem. Zbl. 1923 III, 232; DRP. 370973, Chem. Zbl. 1923 IV, 538.

<sup>2</sup> H. MAYEN, O. WOLFES, E. Merck: DRP. 452025, Chem. Zbl. 1928 I, 2306. — Weitere Verfahren: I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 297999, Chem. Zbl. 1929 I, 576. fällt das Calcium mit  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  und führt die Anlagerung unter Zusatz entsprechender Mengen von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  oder  $\text{NH}_4\text{SH}$  durch. — E. HENE (DRP. 582626, Chem. Zbl. 1933 II, 2595) arbeitet mit den Sulhydraten der Alkalien und Erdalkalien unter Zusatz von Schwefel. — R. v. HEUSER (Amer. Cyanamid Co., Amer. P. 1991352, Chem. Zbl. 1935 II, 758) lagert Schwefelwasserstoff in Gegenwart geringer Ammoniakmengen an.

<sup>3</sup> TH. POSNER, J. S. TSCHARNO: Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 646 (1905); Chem. Zbl. 1905 I, 738.

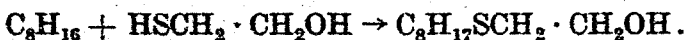
wasserstoff oder konzentrierte Schwefelsäure, als Lösungsmittel meist Eisessig. Die Wirkung des Chlorwasserstoffs konnte noch durch Chlorzink verstärkt werden. Äthylen reagiert unter diesen Bedingungen überhaupt nicht. Propylen ergab nur ganz geringe Ausbeuten. Besser reagierten Trimethyl-äthylen, Amylen, Styrol, zahlreiche Terpene<sup>1</sup> sowie aliphatische und aromatische Diolefine. Nicht



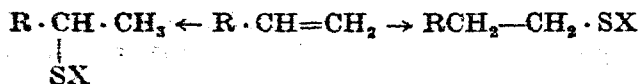
alle Mercaptane sind in gleicher Weise fähig, sich an die ungesättigten Gruppen anzulagern<sup>2</sup>. Am reaktionsfähigsten sind Äthyl- und Benzylmercaptan, dann folgen Amylmercaptan und Thiophenol.

Bei der Besprechung der Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Olefine (siehe S. 105) wurde schon darauf hingewiesen, daß die primär gebildeten Mercaptane sich an die Olefine unter Bildung von Thioäthern weiter anlagern können. Als Katalysatoren, die bei erhöhten Drucken und Temperaturen diese Anlagerung ermöglichen können, nennt CL. CH. ALLEN<sup>3</sup> Sulfide von Nickel, Eisen oder Kobalt, die eventuell auf Trägern niedergeschlagen sein können. Es empfiehlt sich aber, den Reaktionsgemischen Stoffe zuzusetzen, die Wasser binden, ohne jedoch die Kohlenwasserstoffe zu polymerisieren oder zu kondensieren, z. B. Essigsäureanhydrid.

Die Anlagerung substituierter Mercaptane, z. B. Oxyäthyl-mercaptan ( $HOCH_2 \cdot CH_2SH$ ), scheint noch leichter zu gelingen<sup>4</sup>. Octylen und Oxyäthylmercaptan vereinigen sich schon beim Zusatz einer geringen Menge von Eisessig, wobei die entsprechenden Oxythioäther entstehen<sup>5</sup>.



Die Anlagerung der Mercaptane insbesondere an endständige Doppelbindungen kann grundsätzlich in zwei Richtungen erfolgen. Im Sinne der Regel von MAR-



KOWNIKOFF kann sich der Schwefelrest an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom, also an das nicht endständige Kohlenstoffatom der Doppelbindung anlagern. Bei der zweiten Möglichkeit tritt der Schwefelrest an das endständige Kohlenstoffatom. Während nun POSNER die Ansicht vertrat, die Anlagerung des Schwefelrestes könne nur am endständigen Kohlenstoffatom erfolgen, haben V. N. IPATIEFF und B. S. FRIEDMANN<sup>6</sup> gezeigt, daß die Anlagerungsrichtung von den Bedingungen abhängt, unter denen gearbeitet wird:

1. Die Anlagerung von Mercaptan (Phenylmercaptan) verläuft bei *Abwesenheit von Katalysatoren* entgegen der Regel von MARKOWNIKOFF; der Schwefel-

<sup>1</sup> Camphen, Phellandren, Terpinen, Terpinolen, Sylvestren, Cedren können je 1 Mol, Limonen kann 2 Mol Mercaptan anlagern.

<sup>2</sup> TH. POSNER: Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 2343 (1902).

<sup>3</sup> Shell Development Co.: Amer. P. 2051807, Chem. Zbl. 1936 II, 4049. — Siehe auch N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: F. P. 804482, Chem. Zbl. 1937 I, 1791. — Über die Anlagerung von Mercaptanen an Olefine in Gegenwart von organischen Peroxyden und Metallsalzen starker anorganischer Säuren (z. B.  $FeCl_3$ ) siehe N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: Holl. P. 51499, Chem. Zbl. 1942 I, 928.

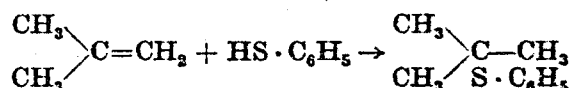
<sup>4</sup> Ges. f. chem. Industrie in Basel: F. P. 840592, Chem. Zbl. 1939 II, 227.

<sup>5</sup> Die Vereinigung von Terpeneol und Oxyäthyl-mercaptan vollzieht sich unter Erwärmung von selbst, auch ohne Mitwirkung von Katalysatoren.

<sup>6</sup> J. Amer. chem. Soc. 61, 71 (1939); Chem. Zbl. 1939 I, 3154. — VL. N. IPATIEFF, H. PINES, B. S. FRIEDMANN: J. Amer. chem. Soc. 60, 2731 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 2177.

rest tritt an das endständige Kohlenstoffatom der Doppelbindung. Analog verläuft die Mercaptananlagerung in Gegenwart von 90% Phosphorsäure, da in diesem Falle das Mercaptan schneller mit dem Olefin reagiert als mit der Phosphorsäure.

2. In Gegenwart von Schwefelsäure, die auch mit Wasser oder 10% Essigsäure verdünnt sein kann, verläuft die Mercaptananlagerung im Sinne der Regel von MARKOWNIKOFF. Der Schwefelrest des Mercaptans lagert sich an das nicht-endständige Kohlenstoffatom der Doppelbindung an. Aus Isobutylen oder Trimethyläthylen bilden sich die entsprechenden tertiären Butyl- bzw. Amyl-



sulfide. Dieser Reaktionsverlauf wird dadurch erklärt, daß sich die Schwefelsäure zuerst an das Olefin anlagert. Die gebildete Alkylschwefelsäure reagiert nun mit dem Mercaptan analog der Äthersynthese unter Bildung des Thioäthers. Da die Anlagerung der Schwefelsäure im Sinne der Regel von MARKOWNIKOFF erfolgt, ergibt sich, daß die durch die Wirkung der Schwefelsäure erfolgende Anlagerung des Mercaptans in der gleichen Richtung erfolgen muß.

3. Die Ausbeute an Additionsprodukten wächst mit der zunehmenden Verzweigung des Olefins.

4. Äthylmercaptan und Thiophenol sind reaktionsfähiger als Thioessigsäure und Schwefelwasserstoff.

5. Auch die Anlagerung von Thioessigsäure ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{SH}$ ) vollzieht sich am endständigen Kohlenstoffatom, entgegen der Regel von MARKOWNIKOFF.

Eine andere Beeinflussung der Anlagerungsrichtung der Mercaptane an endständige Doppelbindungen klärten S. O. JONES und E. E. REID<sup>1</sup> durch ihre Versuche über den Einfluß von Peroxyden auf die Anlagerung auf, wobei sie folgende Regelmäßigkeiten feststellten:

1. In Gegenwart von Schwefel als Katalysator vollzieht sich die Anlagerung der Mercaptane im Sinne der Regel von MARKOWNIKOFF.

2. Peroxydhaltige Olefine oder ein Zusatz von Ascaridol zum Reaktionsgemisch lenken die Anlagerung entgegen der Regel von MARKOWNIKOFF: der Schwefelrest tritt an das endständige Kohlenstoffatom. Äthylmercaptan ergibt in Gegenwart von Peroxyd mit Propylen n-Propyl-äthyl-sulfid.

Die Anlagerung von Phenylmercaptan an Styrol vollzieht sich nach POSNER<sup>2</sup> im wesentlichen so, daß Phenyl- $\beta$ -phenyläthylsulfid entsteht. Nach FR. ASHWORTH und G. N. BURKHARDT<sup>3</sup> soll diese Anlagerungsreaktion durch Lichteinfluß stark begünstigt werden; Zusatz von Piperidin hingegen soll die Anlagerung so stark hemmen, daß auch nach mehreren Tagen im diffusen Licht kein Umsatz erfolgt. Eine durch Lichteinfluß einmal eingeleitete Anlagerungsreaktion bleibt auch im Dunkeln nicht mehr stehen.

$\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Ketone. Unter dem Einfluß von wasserfreiem Chlorwasserstoff oder Chlorzink und Chlorwasserstoff kann man nach TH. POSNER auch an  $\alpha$ - $\beta$  ungesättigte Ketone Mercaptan anlagern<sup>4</sup>. Allerdings kann das Mercaptan außer dieser Anlagerungsreaktion noch weiter reagieren; dabei bilden sich dann unter Einbeziehung der Carbonylgruppe in die Reaktion Mercaptale. Aus

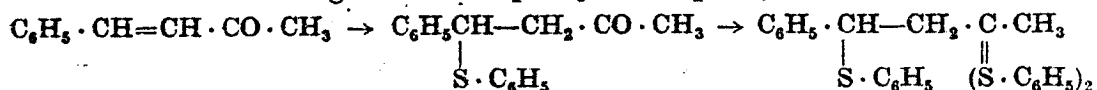
<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 60, 2452 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 4921.

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 651 (1905); Chem. Zbl. 1905 I, 738.

<sup>3</sup> J. chem. Soc. [London] 1928, 1791 (1928); Chem. Zbl. 1928 II, 1321.

<sup>4</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 799 (1903); 36, 4305 (1903); 37, 502 (1904); 38, 646 (1905).

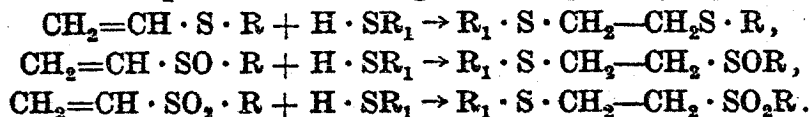
Benzal-aceton bildet sich zuerst das Thiophenyl-4-phenyl-4-butanon-2 und bei der weiteren Umsetzung das Trithiophenyl-2,2,4-phenyl-4-butan.



Die Anlagerung von Phenylmercaptan an die Doppelbindung des Benzal-acetons kann auch unter dem Einflusse alkalisch reagierender Stoffe, wie Piperidin oder Natriumäthylat<sup>1</sup>, erfolgen. Nach B. H. NICOLET<sup>2</sup> bildet sich aus Zimtsäureester und Tolylmercaptan unter dem Einflusse von Piperidin der  $\beta$ -Phenyl  $\beta$ -p-tolyl-mercapto-propionsäure-methyl-ester.

#### b) Anlagerung an dreifache Atombindungen.

*Acetylen.* Die Anlagerung von Mercaptanen an Acetylen kann in zwei Stufen erfolgen: sie führt zuerst zu Thiovinyläthern und dann zu Äthandithioläthern. Die Bildung der Thiovinyläther kann nach W. REPPE und FR. NICOLAI<sup>3</sup> dadurch erfolgen,  $\text{R} \cdot \text{SH} + \text{CH} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$ ;  $\text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2 + \text{R} \cdot \text{SH} \rightarrow \text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{R}$  daß im Autoklaven ein Gemisch von Thiophenol und dem entsprechenden Katalysator, eventuell unter Zusatz eines Lösungsmittels<sup>4</sup>, bei erhöhtem Druck und erhöhten Temperaturen mit Acetylen behandelt wird, das auch mit inertem Gas im Verhältnis 2:1 verdünnt sein kann. Die verschiedensten Typen von Mercaptanen lassen sich für diese Anlagerungsreaktionen verwenden<sup>5</sup>. Als Katalysatoren, die auch auf Trägerstoffen niedergeschlagen sein können, nennen die Patente eine große Anzahl basischer Stoffe, daneben aber auch Zink- und Cadmiumsalze, gegebenenfalls in Gegenwart von Quecksilberverbindungen<sup>6</sup>. Die weitere Anlagerung eines Moleküls eines Mercaptans oder eines Thiokörpers an den Thiovinyläther unter Bildung eines Äthandithioläthers ist nach W. REPPE und FR. NICOLAI<sup>7</sup> unter analogen Bedingungen möglich. Auch an Vinylsulfoxyde und Vinylsulfone können in gleicher Weise Mercaptane oder sonstige Thiokörper angelagert werden<sup>8</sup>.



*Substituierte Acetylene.* In gleicher Weise wie Phenole (siehe S. 89) kann man an substituierte Acetylen-carbonsäuren auch Thiophenole unter dem Einflusse von Natriumphenolat anlagern. Auch hier ist es bis jetzt nicht geklärt, ob diese Reaktion wirklich zu den durch Phenolate katalytisch beschleunigten Anlagerungsreaktionen gehört<sup>9</sup>.

<sup>1</sup> S. RUHEMANN: J. chem. Soc. [London] 87, 20 (1905); Chem. Zbl. 1905 I, 443, 742.

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. 57, 1098 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 1537; J. Amer. chem. Soc. 53, 3066 (1931); Chem. Zbl. 1931 II, 2307; J. biol. Chemistry 95, 389 (1932); Chem. Zbl. 1932 I, 3411.

<sup>3</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: Schwed. P. 82699, Chem. Zbl. 1935 II, 3440; F.P. 777427, Chem. Zbl. 1935 II, 3441; DRP. 617543, Chem. Zbl. 1936 I, 642; siehe auch DRP. 624845, Chem. Zbl. 1936 I, 3406.

<sup>4</sup> Zum Beispiel Butanol, Alkohole u. a.

<sup>5</sup> Mercaptane der aliphatischen, aromatischen, gemischt aliphatisch-aromatischen und heterocyclischen Reihe, aber auch aliphatische und aromatische Dimercaptane.

<sup>6</sup> Oxyde, Hydroxyde, Sulfide, Acetate, Phenolate, Alkoholate, Mercaptide, Silicate der Alkali- oder Erdalkalimetalle, Formiate, Acetate, Benzoate des Zinks oder Cadmiums, gegebenenfalls unter Zusatz von Quecksilberverbindungen.

<sup>7</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 624845, Chem. Zbl. 1936 I, 3406.

<sup>8</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: F.P. 45691, Chem. Zbl. 1936 I, 1711; siehe auch F.P. 782284, Chem. Zbl. 1936 I, 436.

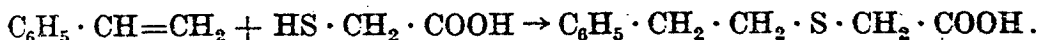
<sup>9</sup> S. RUHEMANN, FR. BEDDOW: J. chem. Soc. London 77, 985 (1900); Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2191 (1913).



Nach W. H. CAROTHERS<sup>1</sup> kann die Anlagerung von p-Thiokresol an Monovinyl-acetylen und Divinyl-acetylen durch den Zusatz von Natriumalkoholat beschleunigt werden. Die Anlagerungsreaktion selbst wird durch mehrstündiges Erhitzen im Autoklaven durchgeführt. Neben anderen Stoffen konnten aus Monovinyl-acetylen das p-Tolyl-thioäthyl-acetylen-1 ( $p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$ ) und aus Divinylacetylen das Di-p-tolyl-thioäthyl-acetylen-1,2 ( $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)$ ) nachgewiesen werden.

### 5. Anlagerung von Thioglykolsäuren.

M. S. KHARASCH und seine Mitarbeiter<sup>2</sup> haben nachgewiesen, daß die Anlagerung von Thioglykolsäure durch Peroxyde katalysiert wird.

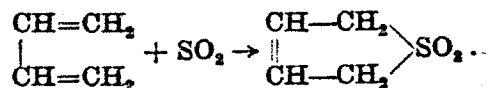


In Gegenwart von Ascaridol lagert sich Thioglykolsäure an Styrol an unter Bildung von  $\beta$ -Phenyl-äthyl-thioglykolsäure. In gleicher Weise reagiert Isobutylen unter Bildung von Isobutylthioglykolsäure.

### 6. Anlagerung von Schwefeldioxyd und Bisulfiten.

#### a) Kohlenwasserstoffe.

$\alpha$ ) *Anlagerung von Schwefeldioxyd.* O. PIRIK<sup>3</sup> hat festgestellt, daß Cyclopenten in einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Schwefeldioxyd Sulfone liefert. Die Sulfonbildung wird durch Peroxyde und Hydroperoxyde mit Ausnahme von Benzoylhydroperoxyd beschleunigt. Verzögernd wirken bei dieser Anlagerungsreaktion nach O. PIRIK im allgemeinen Stoffe, die zur Oxydation bzw. zur Autoxydation neigen. Die Anlagerung von Schwefeldioxyd an Olefine und Acetylene in Gegenwart von Peroxyden<sup>4</sup> führt zu Polysulfonen<sup>5</sup>, die im Kapitel der Heteropolymerisation ausführlicher besprochen werden. Deshalb kann hier nur die Anlagerung von Schwefeldioxyd an konjugierte Systeme besprochen werden, die zu monomeren Sulfonen führt.



Die Anlagerung von Schwefeldioxyd an *Butadien*<sup>6</sup> zum monomeren cyclischen Butadiensulfon gelingt nach H. STAUDINGER nur, wenn dem Reaktionsgemisch *Antikatalysatoren* zugesetzt sind, die die Polymerisation des Butadiens ver-

<sup>1</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2013725, Chem. Zbl. 1936 I, 4502.

<sup>2</sup> M. S. KHARASCH, A. TANNER READ, F. R. MAYO: Chem. and Ind. [London] 57, 752 (1938), Chem. Zbl. 1939 I, 619. — Siehe auch BR. HOLMBERG: J. prakt. Chem., N. F. 141, 93 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 557.

<sup>3</sup> Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. chim. 1938, 1097; Chem. Zbl. 1940 I, 2146.

<sup>4</sup> Zum Beispiel Wasserstoffsperoxyd, peroxydhaltiger Äther, peroxydhaltiger Paraldehyd, Ascaridol, Ozon in Chloroform, Benzopersäure, Dibenzoylperoxyd.

<sup>5</sup> H. STAUDINGER, B. RITZENTHALER: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 455 (1935); Chem. Zbl. 1935 I, 3528. — Siehe auch C. S. MARVEL und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. 56, 1815 (1934); 57, 1691, 2311 (1935); 58, 2047 (1936); 59, 707, 1014 (1937); 60, 1450, 2622; Chem. Zbl. 1934 II, 2824; 1936 I, 1625, 3670; 1937 I, 3626; 1937 II, 3153; 1938 I, 1568; 1939 I, 1536; 1939 II, 371.

<sup>6</sup> H. STAUDINGER: DRP. 506839, Chem. Zbl. 1930 II, 2829. — H. STAUDINGER, B. RITZENTHALER: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 465 (1935); Chem. Zbl. 1935 I, 3528. — Siehe auch E. EIGENBERGER: J. prakt. Chem. (2) 127, 325 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 3533; J. prakt. Chem. (2) 129, 312 (1930); Chem. Zbl. 1931 I, 3669; J. prakt. Chem. (2) 131, 289 (1931); Chem. Zbl. 1932 I, 43. — H. J. BACKER, J. A. BOTTEMA: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51, 294 (1930); Chem. Zbl. 1932 I, 2830. — H. J. BACKER, J. STRATING: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53, 525 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 942.

hindern. Phenol und Resorcin zeigen hierbei die schwächste Wirkung, stärker wirken Brenzcatechin und Hydrochinon, am stärksten Pyrogallol. Diese Katalysatoren verhindern die Autoxydation des Kohlenwasserstoffs und unterbinden dadurch die durch die Autoxydation eingeleitete Kettenreaktion der Heteropolymerisation. Dadurch kann die andere langsamere verlaufende Reaktion, die zur Bildung des cyclischen Sulfons führt, eintreten, für die die Bildung der durch Sauerstoff aktivierten Moleküle nicht Voraussetzung ist.

β) *Anlagerung von Bisulfit.* M. S. KHARASCH und seine Mitarbeiter<sup>1</sup> haben nachgewiesen, daß die Anlagerung von Natriumbisulfit an Allylalkohol und die Anlagerung von Ammoniumbisulfit an Styrol und Zimtalkohol durch Sauerstoff oder Peroxyde katalysiert wird; diese Stoffe können das Bisulfition in Radikale verwandeln, die Träger der Kettenreaktion sind. Natriumbisulfit reagiert in Gegenwart von Hydrochinon nicht mit Allylalkohol; in analoger Weise setzt sich Styrol und Zimtalkohol im Vakuum (1 bzw. 15 mm) nicht mit Ammoniumbisulfit um. Die Anlagerung von Ammoniumbisulfit an Propylen wird auch durch geringe Mengen von Nitrat oder Nitrit katalysiert, wobei sich Propan-1-sulfonat bildet. Die Additions-geschwindigkeit hängt von der Wasserstoffionenkonzentration ab. Bei  $p_H$  5,1—6,1 lagert sich Ammoniumbisulfit am schnellsten an Propylen an; bei  $p_H$  4,8 reagiert Äthylen noch nicht, bei 5,9 erfolgt eine 12proz. Anlagerung. Die Umsetzung zwischen Styrol und Ammoniumbisulfit zeigt insoweit einen verwickelteren Verlauf, als sich dabei nicht nur das erwartete Anlagerungsprodukt, die 2-Phenyl-äthansulfonsäure ( $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ ) bildet, sondern als Hauptprodukt<sup>2</sup> die 2-Phenyl-2-oxy-äthansulfonsäure ( $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ ) entsteht. Daneben bildet sich die 2-Phenyl-äthylen-sulfonsäure ( $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot SO_3H$ ), die durch eine Substitutionsreaktion entstanden ist. KHARASCH erklärt die Bildung dieser Reaktionsprodukte durch eine Kettenreaktion; die sich dabei bildenden Radikale erleiden im Verlaufe der Reaktion Umwandlungen, deren Ergebnis die verschiedenen Reaktionsprodukte sind<sup>3</sup>.

#### b) Ungesättigte Ketone und Säuren.

Da in  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Ketonen erfahrungsgemäß die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung erhöht ist, wird es verständlich, daß an  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Ketone und Aldehyde an die Doppelbindung ganz leicht, auch ohne Mitwirkung von Katalysatoren, Schwefeldioxyd oder Natriumbisulfit angelagert werden können<sup>4</sup>. In gleicher Weise sind auch ungesättigte Säuren befähigt, Natriumbisulfit unter Bildung von Hydrosulfosäuren anzulagern<sup>5</sup>. Die Anlagerung erfolgt um so leichter, je reaktionsfähiger die ungesättigten Säuren sind und je mehr elektronegative Gruppen sie enthalten. Neutralsalze erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerung<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> M. S. KHARASCH, E. M. MAY, F. R. MAYO: Chem. and Ind. [London] 57, 774 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 619; J. org. Chemistry 3, 175 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 4450. — M. S. KHARASCH, R. T. E. SCHENCK, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 61, 3092 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 472.

<sup>2</sup> Mit 65% der Gesamtausbeute.

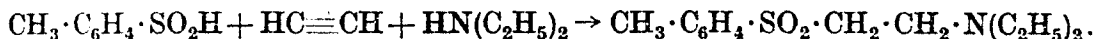
<sup>3</sup> M. S. KHARASCH, R. T. E. SCHENCK, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 61, 3092 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 472.

<sup>4</sup> Siehe z. B. F. TIEMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 3297 (1898) oder E. KNOEVENAGEL: Ebenda 37, 4038 (1904).

<sup>5</sup> A. STROCKER, C. VALET: Liebigs Ann. Chem. 154, 63 (1870). — R. MESSEL: Ebenda 157, 15 (1871). — TH. WIELAND: Ebenda 157, 34 (1871). — H. LABRÉ: Bull. Soc. chim. France (3) 21, 1077 (1899); Chem. Zbl. 1900 I, 258. — J. BOUGAULT, MOUCHEL-LA-FOSSE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 156, 396 (1913); Chem. Zbl. 1913 I, 1114; J. Pharm. Chim. (7) 7, 473 (1913); Chem. Zbl. 1913 II, 358.

<sup>6</sup> NaCl, KCl, KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Br.

## 7. Anlagerung von Sulfinsäuren an Acetylen.



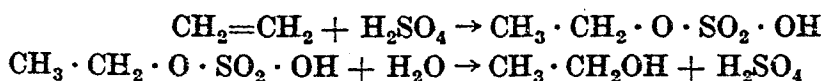
In einem Patente der I.G. Farbenindustrie AG. wird die gleichzeitige Anlagerung von Sulfinsäuren und sekundären Aminen an Acetylen unter Bildung von Sulfoäthylaminen in Gegenwart von Katalysatoren beschrieben<sup>1</sup>. Aus p-Toluolsulfinsäure und Diäthylamin, die in Xylol gelöst sind, bildet sich in Gegenwart von ZnO und CdO beim Aufpressen von Acetylen bei 130—135° (25 at) die entsprechende Sulfoäthylaminverbindung.

## 8. Anlagerung von Schwefelsäure an Olefine.

Schwefelsäure kann sich mit Olefinen in dreifacher Weise umsetzen:

1. durch direkte Anlagerung der Schwefelsäure können sich saure oder neutrale Schwefelsäureester bilden,
2. unter dem Einflusse der Schwefelsäure können wohl unter intermediärer Bildung von Schwefelsäureestern und deren Verseifung Alkohole entstehen,
3. unter dem Einfluß der Schwefelsäure können die Kohlenwasserstoffe polymerisiert werden.

In welcher Richtung die Reaktion verläuft, ist von der Konstitution und dem Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe, aber auch von den Bedingungen der Reaktion, also von der Konzentration der Säure, der Dauer der Einwirkung, der Temperatur und den katalytischen Einflüssen abhängig<sup>2</sup>. Die Fragen, die mit der direkten Wasseranlagerung zusammenhängen, wurden schon früher besprochen (siehe S. 38). Dabei zeigte sich, daß durch die Substitution der Doppelbindung mit Alkylresten (Methyl- bzw. niedermolekularen Alkylresten) die Tendenz zur Alkoholbildung, also zur direkten Wasseranlagerung, stark gesteigert wird. Je einfacher der Kohlenwasserstoff ist, desto schwerer vollzieht sich die direkte Wasseranlagerung; deshalb muß bei den einfachsten Kohlenwasserstoffen, z. B. beim Äthylen, die Wasseranlagerung in der Weise vorgenommen werden, daß zuerst Schwefelsäure unter Bildung des entsprechenden Schwefelsäureesters angelagert wird. Aus diesem Ester entsteht dann unter Verseifung der entsprechende



Alkohol; die Hydratisierung ist in diesem Falle über die Schwefelsäureester als eindeutig charakterisierbare Zwischenstufe der Reaktion verlaufen. Die Wasseranlagerung an Äthylen, insbesondere an Äthylen in Gasen, die nicht besonders äthylenreich sind, ist eine technisch sehr bedeutsame Reaktion. Denn im Kokereigas kommt Äthylen bis zu etwa 2—3%, im Leuchtgas bis zu 5% vor. Auch die Krackgase enthalten eine ganze Reihe von Olefinen, die zu Anlagerungsreaktionen geeignet sind und aus denen man verschiedene Alkohole und ihre Derivate technisch darstellen kann. Es kann nun nicht die Aufgabe dieses Beitrages sein, die große Zahl der verschiedenen Patente, die es auf diesem Gebiete gibt, zu nennen, und die verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Probleme zu erörtern, die mit diesen Fragen zusammenhängen. Es sollen vielmehr aus dem vorliegenden Tatsachenmaterial jene Grundtatsachen herausgestellt werden, die eine katalytische Beeinflussung der Anlagerung der Schwefelsäure an das Olefin unter Bildung des Schwefelsäureesters erkennen lassen. Im Hinblick auf den

<sup>1</sup> F. P. 801305, Chem. Zbl. 1937 I, 193.

<sup>2</sup> B. T. BROOKS, J. HUMPHREY: J. Amer. chem. Soc. 40, 822 (1918); Chem. Zbl. 1918 II, 522.

oben angedeuteten Reaktionsmechanismus spielt die Katalyse bei dieser Reaktion nur insofern eine Rolle, als es möglich ist, die Bildung des Schwefelsäureesters katalytisch zu beschleunigen. Bei den höheren ungesättigten Kohlenwasserstoffen soll es auch möglich sein, das Polymerisationsbestreben der ungesättigten Verbindungen zurückzudrängen. Ob es sich dabei wirklich um eine Reaktionslenkung oder um eine spezifische Wirkung des Katalysators handelt, ist nicht festzustellen. Man kann natürlich auch annehmen, daß durch die Beschleunigung der Anlagerung der Schwefelsäure an das Olefin die Polymerisation zurückgedängt wird und dadurch dieser Effekt zustande kommt. Nach der zusammenfassenden Darstellung der Reaktion zwischen Äthylen und Schwefelsäure von B. NEUMANN<sup>1</sup> läßt sich über die Aufnahme von Äthylen in Schwefelsäure folgendes sagen: die Absorption des Äthylens in Schwefelsäure erfolgt bei 50° sehr langsam und erreicht bei 130° den Höchstwert, wobei es aber schon zu Zersetzungserscheinungen und zur Bildung kohligter Abscheidungen unter Schwefeldioxydentwicklung kommt. Bei 98proz. Schwefelsäure beginnt die Braunfärbung bei 100°, bei noch stärkeren Säuren noch früher. Da die Äthylenaufnahme eine Grenzflächenreaktion ist, wird sie durch Schütteln oder Bewegung gefördert. Immerhin dauert es 2—3 Minuten, bis die Absorption den Höchstwert erreicht hat. Die Äthylschwefelsäurebildung nimmt bis zu einem rund 99proz. Gehalt der Schwefelsäure zu, also solange noch etwas Wasser in der Schwefelsäure vorhanden ist; 100proz. Schwefelsäure wirkt ungünstiger; in rauchender Schwefelsäure fällt mit zunehmendem Anhydridgehalt die Methylschwefelsäuremenge rasch, wobei sich das Anhydrid der Äthionsäure bildet. Die chemische Bindung des Äthylens zur Äthylschwefelsäure geht nur bis zu einer gewissen Sättigung der Lösung vor sich. Die Grenzen der Umsetzung werden verschieden angegeben, doch setzen sich mehr wie 70 bis 80% des Äthylens nicht zur Äthylschwefelsäure um; bis zu einer Sättigung von rund 30% der Schwefelsäure an Äthylschwefelsäure scheint jedoch die Absorption auf alle Fälle gut vor sich zu gehen. Die beste Temperatur für die Anlagerung der Schwefelsäure unter Bildung von Äthylschwefelsäure liegt nach den beinahe übereinstimmenden Angaben aller Autoren bei etwa 70°; das Maximum liegt zwischen 110—130°. Bei diesen Temperaturen kommt es außer der Anlagerung auch zu Nebenreaktionen, wie Polymerisation oder Verharzung. Bei Temperaturen über 70° bildet sich vor allem bei starken Säuren neben der Äthylschwefelsäure in steigender Menge Diäthylsulfat. Das Verhältnis zwischen der Bildung von Methylschwefelsäure und Diäthylsulfat bei 70° zeigt die folgende Zusammenstellung von S. G. PLAUT und N. V. SIDGWICK<sup>2</sup>:

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Gehalt | Reaktionsdauer<br>Stunden      | Gewichts-<br>zunahme | Äthyl-<br>schwefelsäure | Diäthylsulfat | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O |
|--|--------------------------------|----------------------|-------------------------|---------------|--------------------------------|------------------|
| 93,1                                   | 31 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> | 20,83                | 69,5                    | 2,2           | 22,5                           | 5,8              |
| 95,8                                   | 31 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> | 27,98                | 79,1                    | 9,4           | 8,2                            | 3,3              |
| 98,1                                   | 31 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> | 34,25                | 74,8                    | 20,3          | 3,5                            | 1,4              |
| 98,8                                   | 31 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> | 36,23                | 68,1                    | 29,3          | 1,7                            | 0,9              |
| 100,1                                  | 31 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> | 38,62                | 70,0                    | 30,0          | —                              | —                |

Die Äthylschwefelsäure soll nach S. G. P. PLAUT und N. V. SIDGWICK die Bildung des Diäthylsulfats katalysieren. Diesen Vorgang kann man sich dadurch erklären, daß die Löslichkeit des Äthylens in dem Reaktionsgemisch, das nun

<sup>1</sup> Gas- u. Wasserfach 67, 1, 16, 53 (1924); Chem. Zbl. 1924 I, 2039.

<sup>2</sup> Gas- u. Wasserfach 65, 56 (1922); siehe auch J. Soc. chem. Ind. 40, 14 (1921); Chem. Zbl. 1921 III, 24.

viel mehr Äthylschwefelsäure enthält, erhöht ist. Nach den Angaben verschiedener Autoren<sup>1</sup> bewirkt die Erhöhung des Druckes bei der Äthylenabsorption auch eine Erhöhung der Diäthylsulfatbildung; dabei steigt die Diäthylsulfatbildung proportional den Äthylenmengen, die aufgenommen wurden. Zusammenfassend ergibt sich demnach, daß bei der Anlagerung von Schwefelsäure an Äthylen nicht nur die Bildung von Äthylschwefelsäure, sondern auch die Bildung von Diäthylsulfat und die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe durch Polymerisation zu erwarten ist. Deshalb kann die Absorption des Äthylens in Schwefelsäure nicht als Maßstab für die Bildung der Äthylschwefelsäure angenommen werden, weil je nach der Temperatur, der Säurekonzentration, dem Druck und sonstigen Bedingungen bald die eine bald die andere Reaktionsrichtung vorherrschen kann. Der Polymerisationsvorgang soll durch Druckerhöhung nicht beeinflußt werden.

Eine Reihe verschiedener Autoren und Firmen haben nun Katalysatoren namhaft gemacht, die das Absorptionsvermögen der Schwefelsäure, aber auch anderer hier in Betracht kommender Säuren für Äthylen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, erhöhen. P. LEBEAU und A. DAMIENS<sup>2</sup> sowie E. DE LOISY<sup>3</sup> haben festgestellt, daß 1% Vanadinschwefelsäure oder 6% Lösungen von Uranyl-sulfat in Schwefelsäure bzw. Lösungen von Wolframsäure oder Molybdän-säure in Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber die Absorptionsgeschwindigkeit erhöhen. Später haben dann A. DAMIENS, DE LOISY und G. PIETTE<sup>4</sup> 16 Metalle genannt, deren Sulfate bei 100—120° die Äthylenabsorption verbessern sollten, in einem späteren Patent<sup>5</sup> jedoch die Angaben dahin ergänzt, daß für diese Reaktion auch die in Schwefelsäure unlöslichen Sulfate, wie Ferro- und Ferrisulfat und Cupri-<sup>6</sup> und Cuprosulfat als Suspensionen in Frage kommen und daß Quecksilber gleichzeitig mit diesen Katalysatoren verwendet, zwar die Absorption verbessere, daß aber 90% des absorbierten Äthylens sich polymerisiere. In einem weiteren Patent haben dann A. DAMIENS und G. PIETTE<sup>7</sup> angegeben, daß Äthylen schon bei 40—50° von Schwefelsäure aufgenommen wird, wenn in der Schwefelsäure Oxydule oder Oxydulsulfate von Elementen enthalten sind, die in mehreren Oxydstufen<sup>8</sup> vorkommen. Von diesen Elementen haben dann A. DAMIENS, DE LOISY und G. PIETTE<sup>9</sup> später das Kupfer(I)-oxyd  $\text{Cu}_2\text{O}$  bzw. das Cuprosulfat  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  besonders hervorgehoben, das in Schwefelsäure suspendiert schon zwischen 0—15° die Absorption ermöglichen soll. Den Mechanismus der Wirkung des Kupferkatalysators erklärt A. DAMIENS<sup>10</sup> so, daß sich zuerst eine in Schwefelsäure teilweise lösliche Komplexverbindung  $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{C}_2\text{H}_4$  bildet, die nur in starken Säuren beständig ist und die sich dann weiter umsetzt.

<sup>1</sup> C. MAIMERI: *Giorn. Chim. ind. appl.* 6, 533 (1924); *Chem. Zbl.* 1925 I, 894. — S. A. LEDOGA, C. MAIMERI: E. P. 215000, F. P. 580394, *Chem. Zbl.* 1925 II, 1224. — FR. STRAHLER, FR. HACHTEL: *Brennstoff-Chem.* 15, 166 (1934); *Chem. Zbl.* 1934 II, 667. — B. T. BROOKS: *Ind. Engng. Chem.* 27, 283 (1938).

<sup>2</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 156, 557 (1913); *Chem. Zbl.* 1913 I, 1229.

<sup>3</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 170, 50 (1920); *Chem. Zbl.* 1920 II, 445, 734.

<sup>4</sup> E. P. 152495, *Chem. Zbl.* 1921 II, 265. Sulfate von Fe, Co, Ni, Ce, Mn, Cr, Mo, W, U, Cu, Bi, Hg, Au, V, Ti, Sn, weiter  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

<sup>5</sup> A. DAMIENS, E. DE LOISY, G. PIETTE: DRP. 414913, *Chem. Zbl.* 1925 II, 1093.

<sup>6</sup> Siehe auch R. R. DREISBACH, Dow Chemical Co.: Amer. P. 2210316, *Chem. Zbl.* 1941 I, 2033.

<sup>7</sup> A. DAMIENS, E. DE LOISY, G. PIETTE: E. P. 180988, F. P. 547886, *Chem. Zbl.* 1923 II, 1088.

<sup>8</sup> Fe, Co, Ni, Mn, Ce, Cr, Cu, Pb, Hg, Ti, Sn.

<sup>9</sup> F. P. 556175, *Chem. Zbl.* 1925 I, 574. Bei 15° soll in 97%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -suspendiertes  $\text{Cu}_2\text{O}$  besonders absorptionsfähig sein.

<sup>10</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 175, 585 (1923); *Chem. Zbl.* 1923 I, 293.

Die Wirkung verschiedener Zusätze auf die Absorptionsgeschwindigkeit haben W. GLUUD und G. SCHNEIDER<sup>1</sup> eingehend untersucht. Ihre Ergebnisse, die unter vergleichbaren Bedingungen gewonnen wurden, sind in der folgenden Übersicht zusammengefaßt:

| Nr. | Absorptionsmittel konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g | Zusatz   | Ungefähre Gesamtaufnahme an C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> in ccm |   |                               |   | Stehengelassen bis zum deutlichen Nachlassen (ca. 1—14 Tage) bei 20° |   |
|-----|--|--|--|---|-------------------------------|---|--|---|
|     |  |  | in der ersten Stunde bei 20°                                     |   | dann 1 Stunde auf 70° erwärmt |   | beobachtet   | ber. auf 1 Mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|     |  |  | beobachtet   | ber. auf 1 Mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | beobachtet                    | ber. auf 1 Mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |  |   |
| 1   | 135  | ohne   | 50   | 36  | 200                           | 145   | 1100   | 800   |
| 2   | 172  | 5 g CuSO <sub>4</sub> wasserfrei   | 100  | 57  | 700                           | 400   | 4500   | 2557  |
| 3   | 83   | 11 g Hg met.   | 100  | 118   | 200                           | 235   | 1000   | 1180  |
| 4   | 144  | 2 g Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O | wenig, aber andauernd  |   | 250                           | 170   | 6000   | 4082  |
| 5   | 112  | 1 g NiSO <sub>4</sub> wasserfrei   | wenig  |   | 100                           | 88  | 1000   | 877   |
| 6   | 49   | 0,25 g V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                       | 50   | 100   | 100                           | 200   | 700  | 1400  |
| 7   | 261  | 1 g Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 1500   | 555   | —                             | —   | 18500  | 6800  |
| 8   | 158  | 0,5 g Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                      | 1500   | 625   | 400                           | 250   | 3000   | —   |

Anmerkungen zu

Nr. 1. Günstigste Temperatur 70—80°.

Nr. 2. Günstigste Temperatur etwa 70°.

Nr. 3. Günstigste Temperatur 65—70°. Schwefelsäure färbt sich bräunlichgelb.

Nr. 4. Nach 10 Tagen noch kein Nachlassen, nach 3 Wochen waren etwa 6000 ccm absorbiert. Wärme wirkt ungünstig, Säure verfärbt sich allmählich bräunlichgelb.

Nr. 5. Zusatz von 3,5 g Hg-Metall wirkt wenig fördernd.

Nr. 6. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kalt teilweise löslich mit braungelber Farbe, warm löslich mit grünem Stich, nach einigen Tagen grüne Lösung.

Nr. 7. In etwa 24 Stunden ohne Nachlassen etwa 18500 ccm. Bei gewöhnlicher Temperatur unter dauerndem Schütteln.

Nr. 7 u. 8. In beiden Fällen leichte SO<sub>2</sub>-Entwicklung.

Das Silbersulfat hat sich dabei als wirksamster Beschleuniger für die Anlagerung von Schwefelsäure an Äthylen erwiesen. Sowohl W. GLUUD, K. KELLER und G. SCHNEIDER<sup>2</sup> als auch gleichzeitig W. LOMMEL und R. ENGELHARDT<sup>3</sup> haben die Verwendung dieses Katalysators näher beschrieben. Die Wirkungsweise des Silbersulfats erklären W. LOMMEL und R. ENGELHARDT so, daß sich das Äthylen zuerst an das Silbersulfat in einer auch bei Zimmertemperatur schnell verlaufenden Teilreaktion anlagere. Daran schließt sich als zweite nicht so schnell verlaufende Teilreaktion die Bildung der Äthylschwefelsäure. Diese zweite Teilreaktion kann aber durch Erhitzen auf 40° so beschleunigt werden, daß die Gesamtwirkung der Anlagerungsreaktion sehr gut ist. In einer spä-

<sup>1</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik 1, 210, 224 (1923); Chem. Zbl. 1924 I, 1765. — Siehe H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen Bd. 1, S. 126. 1930.

<sup>2</sup> Siehe Anm. 1, S. 118. — Ber. deutsch. chem. Ges. 57, 254 (1924); Chem. Zbl. 1924 I, 1351; Ber. Ges. Kohlentechn. 1925, 506, 507; Chem. Zbl. 1926 II, 2515, 2516; Ges- und Wasserfach 70, 97 (1927); Chem. Zbl. 1927 I, 1644.

<sup>3</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 57, 848 (1924). — Siehe auch Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.: E. P. 185757, Chem. Zbl. 1928 IV, 657. Neben dem Zusatz von Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sieht dieses Patent zur Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit auch einen Zusatz von schaumfördernden Mitteln, wie Olivenöl (0,1% zu einer 1% Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltenden H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 66° B<sub>6</sub>) oder Rizinusöl, Türkischrotöl usw. vor. — Siehe weiter: H. TRORSCH, E. DIRTRICH: Brennstoff-Chem. 6, 169 (1925); Chem. Zbl. 1925 II, 1404. — G. FR. HORSLEY, Synth. Ammonia u. Nitrates Ltd.: E. P. 291186, Chem. Zbl. 1928 II, 1938.

teren kinetischen Untersuchung hat A. J. PAIK<sup>1</sup> festgestellt, daß das Silbersulfat die Einstellung des Gleichgewichtes  $C_2H_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_2H_5OSO_2OH$  beschleunigt.

Die Wirksamkeit des Silbersulfats als Katalysator haben auch FR. STRAHLER und FR. HACHTEL<sup>2</sup> bestätigt. In ihrer Arbeit zeigten sie, daß bei einem Druck von 15 Atm. und bei 70° die Aufnahme des Äthylens unter dem Einflusse von Silbersulfat in den ersten 6 Stunden eine erhebliche Beschleunigung erleidet, daß aber nach 24 Stunden ungefähr genau so viel Äthylen aufgenommen wurde als ohne Katalysator. Im Gegensatz zu dieser Beobachtung haben beinahe alle Autoren, die bei normalem Druck arbeiteten, festgestellt, daß eine  $\frac{1}{2}$ —1%  $Ag_2SO_4$  enthaltende Schwefelsäure viel mehr Äthylen aufnehmen kann als katalysatorfreie Schwefelsäure.

Die Wirkung der Katalysatoren auf die Beschleunigung der Äthylenabsorption ist eindeutig. Nicht so ganz eindeutig hingegen ist die Wirkung aller bis jetzt genannten Katalysatoren auf die Bildung der Äthylschwefelsäure. B. NEUMANN hat hier die Meinung vertreten, daß die Katalysatoren zwar die Gesamtabsorption beschleunigen, daß aber unter ihrem Einflusse gleichzeitig auch die Zersetzungserscheinungen, Polymerisationen und Verharzungen schneller als die Äthylschwefelsäurebildung eintreten können. Das ist auch wirklich beim Quecksilber der Fall, wie A. DAMIENS und G. PIETTE festgestellt haben. Nach FR. STRAHLER und FR. HACHTEL sollen die von ihnen untersuchten Katalysatoren zwar die Polymerisationsreaktionen nicht beeinflussen, dafür aber unter gleichbleibenden äußeren Bedingungen die Bildung des Diäthylsulfats, also das Mengenverhältnis zwischen Diäthylsulfat und Äthylschwefelsäure, beeinflussen. Die größte Menge von Diäthylsulfat bildet sich bei der Benützung von  $K_4[Fe(CN)_6]$  als Katalysator. In der folgenden Reihe von Katalysatoren fällt die Diäthylsulfatbildung, wobei gleichzeitig die Bildung von Äthylschwefelsäure zunimmt:  $CuSO_4$ ,  $Cu_2SO_4$ ,  $Ag_2SO_4$ ,  $FeCl_3$ .

Die N. V. de Bataafsche Petroleum Mij. hat in mehreren Patenten eine größere Anzahl weiterer Katalysatoren beschrieben, die die Absorption des Äthylens in Schwefelsäure beschleunigen können. Es sind die Platinelemente Pt, Pd, Os, Ir, Ru, Rh, die in sehr feiner Verteilung auf Ruß, Kieselgel oder Entfärbungskohle niedergeschlagen, die Absorption beschleunigen sollen<sup>3</sup>. Ebenso wirken die in Schwefelsäure unlöslichen Sulfate von Fe, Co, Ni, Cu, Os, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd, die aber durch Behandlung mit CO oder NO in eine lösliche und damit wirksamere Form gebracht werden können<sup>4</sup>. Weitere Katalysatoren, die in starken Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäuren oder Sulfonsäuren, die Absorption des Äthylens verbessern, sind verschiedene Metallcyanverbindungen und deren Salze, z. B. Salze der Ferro- oder Ferricyanwasserstoffsäure, aber auch eine ganze Anzahl ähnlicher Komplexe, in denen einzelne Cyanreste durch neue Gruppen ersetzt sind, sowie Additionsverbindungen der Metallcyan-komplexe mit organischen Körpern, wie Alkoholen, Äthern, Ketonen und Aminen<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> Chem. Age 38, 306 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 840.

<sup>2</sup> Brennstoff-Chem. 15, 166 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 667.

<sup>3</sup> N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: E. P. 336633, Chem. Zbl. 1931 I, 1215.

<sup>4</sup> N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: E. P. 336603, Chem. Zbl. 1931 I, 1215.

<sup>5</sup> Siehe auch Anm. 1 und 5, S. 42. — N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: E. P. 336604, Chem. Zbl. 1931 I, 1215; Holl. P. 29848, Chem. Zbl. 1933 II, 1927; E. P. 323748, Chem. Zbl. 1930 I, 3104. Bei 100° vermag 98proz. Schwefelsäure in Gegenwart geringer Mengen von Tetraäthylferrocyanid beträchtliche Mengen Äthylen ohne Bildung oliger Produkte zu absorbieren.

## G. Anlagerung von Ammoniak und Aminen.

### I. Anlagerung an zweifache Atombindungen.

#### 1. Olefine.

Ammoniak kann man an Äthylen nur unter Druck und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart verschiedener Katalysatoren anlagern. R. WIETZEL<sup>1</sup> arbeitet bei 450° und 20 at Druck mit einem Kontakt, der durch Reduktion von Ammoniummolybdat im Wasserstoffstrom hergestellt wurde. H. F. OXLEY und E. B. THOMAS<sup>2</sup> pressen Äthylen bis zu 30 at in eine 43% Ammoniumchloridlösung und erhitzen 6 Stunden auf 315°, wobei der Druck auf 120 at steigt. Dabei bildet sich zu 50—60% Äthylamin und 2—4% Diäthylamin. Nach K. SCHÖLLKOPF<sup>3</sup> kann man unter Zusatz von aktivierten<sup>4</sup> silicaten Ammoniak, aliphatische oder aromatische Amine an Äthylen anlagern. Bei den aromatischen Aminen tritt durch Wanderung der Alkylgruppe in den Kern auch Kernalkylierung auf. Diese Reaktion wird nach den Angaben der I. G. Farbenindustrie AG.<sup>5</sup> zur Hauptreaktion, wenn man primäre aromatische Amine an Olefine in Gegenwart großoberflächiger Katalysatoren<sup>6</sup> bei entsprechenden Temperaturen und Drucken anlagert. Aus Anilin und Cyclohexen bildet sich im Autoklaven bei 230—240° unter gleichzeitiger Einwirkung von Tonsil o- und p-Cyclohexylanilin, daneben nur wenig N-Cyclohexyl-anilin.

#### 2. Diene.

Nach O. SCHMIDT, F. A. FRIES und L. KOLLEK<sup>7</sup> kann man in Gegenwart von Alkalimetallen als Katalysatoren an Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen Ammoniak, primäre oder sekundäre Amine anlagern. Aus Butadien und flüssigem Ammoniak bildet sich in Gegenwart von Natrium Tributenylamin, neben niedriger siedenden kohlenstoffreicheren Basen. Aus Butadien und Methylamin bildet sich Methyl-dibutenylamin, aus Anilin und Butadien N-Butenyl-anilin und N-Dibutenyl-anilin. Aus Isopren und den Aminen die entsprechenden Amylenamine. Bei diesen Anlagerungsreaktionen wirkt Natrium besser als Katalysator als Kalium.

#### 3. $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Ketone.

Die Anlagerung von Ammoniak und Aminen an  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Ketone gelingt leicht auch ohne Mitwirkung von Katalysatoren, soweit nicht sterische Einflüsse die Reaktionen erschweren<sup>8</sup>. Vinylmethylketon lagert zum Beispiel Dodecylamin schon beim Zusammenmischen unter Wärmeentwicklung und Bildung von N- $\gamma$ -Oxybutyl-dodecylamin an<sup>8, 9</sup>.

<sup>1</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 479079, Chem. Zbl. 1931 I, 1823.

<sup>2</sup> British Celanese Ltd.: E. P. 502737, 502739, Chem. Zbl. 1939 II, 227.

<sup>3</sup> Rheinische Kampferfabrik G. m. b. H.: DRP. 638756, E. P. 319205, F. P. 681049, Chem. Zbl. 1930 I, 736, 1930 II, 1132.

<sup>4</sup> Die Aktivierung erfolgt durch Behandlung von Bleicherde, Ton, Kaolin usw. z. B. mit 25% Schwefelsäure bei 100—120°. Das Produkt wird nach dem Auswaschen getrocknet.

<sup>5</sup> F. P. 765450, Chem. Zbl. 1934 II, 2600; E. P. 414574, Chem. Zbl. 1935 I, 1303.

<sup>6</sup> Zum Beispiel Frankonit, Silicagel, Granisol, Tonsil.

<sup>7</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 528466, Chem. Zbl. 1931 II, 3262; Schwz. P. 140935, Chem. Zbl. 1931 I, 863; E. P. 313934, Chem. Zbl. 1929 II, 2816.

<sup>8</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 828860, Chem. Zbl. 1939 I, 1061.

<sup>9</sup> Über die Anlagerung von Aminocanthrachinonen an Vinylketone siehe I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 828581, E. P. 485175, Chem. Zbl. 1938 II, 3465.



## 4. Ungesättigte Säuren.

Die allgemeine Anlagerungsfähigkeit von Ammoniak oder Aminen an ungesättigte Säuren und ihre Derivate haben E. PHILIPPI und seine Mitarbeiter<sup>1</sup> zusammenfassend unter Berücksichtigung der verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten beschrieben.

Als Katalysatoren für die Anlagerung von Ammoniak und Aminen an  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Säuren<sup>2</sup> und ihre Derivate kann man nach einem Verfahren der I.G. Farbenindustrie AG.<sup>3</sup> Spuren von Alkali, Alkaliphenolaten oder tertiäre Amine benützen. Es empfiehlt sich dabei, bei Temperaturen zu arbeiten, bei denen noch keine merkliche Säureamidbildung eintritt (70—100°). Oft werden auch Stoffe zugesetzt, die die Polymerisation der ungesättigten Stoffe verhindern, z. B. aromatische Oxyverbindungen oder Kupfersalze. Mit denselben Katalysatoren kann man auch nach N. ROH und W. WOLFF<sup>4</sup> heterocyclische Verbindungen mit reaktionsfähigen Iminogruppen<sup>5</sup> an Acrylsäurenitril anlagern.

Indol und seine Derivate kann man nach W. REPPE und H. UFER<sup>6</sup> auch in Gegenwart sauer wirkender Verbindungen an  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Säuren oder deren Derivate anlagern. Aus Indol und Acrylsäurenitril entsteht in Gegenwart von Borsäure oder in Gegenwart von Eisessig und Kupfercarbonat das Indol-N- $\beta$ -propionsäurenitril.

Die katalytischen Einflüsse auf die Bildung der Asparaginsäure durch Anlagerung von Ammoniak an *Fumarsäure* hat TERJE ENKVIST<sup>7</sup> sehr eingehend untersucht. Mercurioxyd, Mercurichlorid und Mercurisulfat ergaben bei der Anlagerungsreaktion wesentliche Reaktionsbeschleunigungen. Eine schwächere, doch deutlich sichtbare beschleunigende Wirkung besitzt Silbernitrat<sup>8</sup>. Die katalytische Wirkung der Quecksilberverbindungen ist etwa proportional der Katalysatormenge<sup>9</sup>. Natriumhydroxyd hemmt mit oder ohne Mercurisalz-zusatz die Ammoniak-anlagerung. Die Ammoniak-anlagerung an *Maleinsäure* verläuft ohne Katalysator schneller als die Ammoniak-anlagerung an *Fumarsäure*; Mercurichlorid wirkt hier auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht merklich ein. Zur Erklärung des Reaktionsverlaufes nimmt T. ENKVIST folgendes an: für die katalytische Wirkung ist das Bindungsvermögen des Metallions (Hg- oder Ag-ions) wesentlich. Im Verlaufe der Reaktion wird nicht das Ammoniak, sondern die *Fumarsäure* dadurch aktiviert, daß die *Fumarsäure* mit den Mercuriverbindungen einen unbeständigen Komplex bilden. Dieser aus *Fumarsäure*, Metallion und Ammoniak gebildete unbeständige Komplex zerfällt dann in *Aspartation* und ammoniakfreies oder ammoniakärmeres Metallion. Das Ausbleiben des katalytischen Effektes bei der Ammoniak-anlagerung an *Maleinsäure* erklärt T. ENKVIST dadurch, daß Mercurion und *Maleinsäure* im

<sup>1</sup> E. PHILIPPI, E. GÄLTER: Mh. Chem. 51, 253 (1929); Chem. Zbl. 1929 I, 2964. — Siehe auch K. MORSCH: Mh. Chem. 60, 50 (1932); 61, 299 (1933); 63, 220 (1933); Chem. Zbl. 1932 II, 197; 1933 I, 53; 1934 I, 2108.

<sup>2</sup> Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, und zwar Anhydride, Ester, Nitrile, Amide oder Salze.

<sup>3</sup> F. P. 48570, Chem. Zbl. 1933 II, 3987; F. P. 793504, Chem. Zbl. 1936 II, 1618; F. P. 742358, Chem. Zbl. 1933 II, 280.

<sup>4</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 641597, Chem. Zbl. 1937 I, 4428.

<sup>5</sup> Zum Beispiel Pyrrol, Indol, Carbazol, Benzimidazol, Piperazin, Piperidin u. a.

<sup>6</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 698273, Chem. Zbl. 1941 I, 827.

<sup>7</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1927 (1939).

<sup>8</sup> Keine oder höchstens sehr schwache katalytische Wirkung zeigten folgende Stoffe: Cl, Br, J, FeSO<sub>4</sub>, PbO, ferner zusammen mit Seignettesalz: KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und FeCl<sub>2</sub> (Aminostickstoffverfahren), ohne Seignettesalz CoSO<sub>4</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, [Co(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, KHCO<sub>3</sub> (Permanganatverfahren).

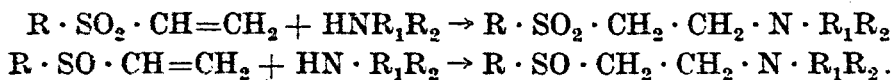
<sup>9</sup> 1 Mol HgCl<sub>2</sub> bewirkt eine Zunahme der Asparaginsäuremenge um 3 Mol.

Gegensatz zur Fumarsäure einen allzu beständigen und deshalb reaktionsunfähigen Komplex geben, der die Katalyse hemmt.

A. MEVIS<sup>1</sup> hat die Angaben R. BRECKPOTS<sup>2</sup> bestätigt, wonach Vinylacetonitril und Anilin selbst bei 270° nicht miteinander reagieren; in Gegenwart von CuCl hingegen lagert sich Anilin leicht an das Vinylacetonitril an, wobei das Anilino-butyronitril entsteht. Auch CuO wirkt bei dieser Anlagerung günstig, CuCl<sub>2</sub> und wasserfreies Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wirken langsamer; CuSO<sub>4</sub> und Cu sind unwirksam. Auch ZnCl<sub>2</sub> und FeCl<sub>3</sub> zeigen bei dieser Anlagerungsreaktion eine gewisse katalytische Wirksamkeit.

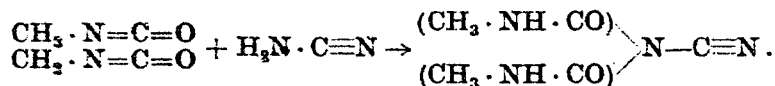
### 5. Alkylensulfone und Alkylsulfoxyde.

Die Anlagerungen von Aminen und Heterocyclen mit reaktionsfähigen Iminogruppen<sup>3</sup> an Alkylensulfone oder Alkylsulfoxyde können bei höheren Temperaturen auch ohne Katalysatoren eintreten; in einzelnen Fällen haben sich geringe Mengen an Kaliummetall als Katalysator bewährt<sup>4</sup>.

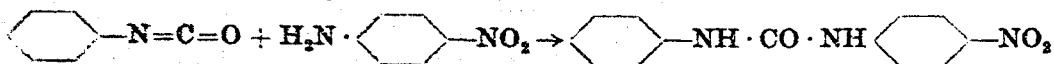


### 6. Isocyansäureester.

K. H. SLOTTA und R. TSCHESCHE<sup>5</sup> haben gezeigt, daß Methylisocyanat unter dem Einflusse von Triäthylphosphin Cyanamid anlagern kann.



Dabei entsteht das sehr reaktionsfähige Bis-(methyl-carbaminy)-cyanamid, das in verschiedener Weise weiter reagieren kann. Das Triäthylphosphin soll bei dieser Umsetzung dadurch wirken, daß der koordinativ ungesättigte Phosphor mit dem Sauerstoff des Methylisocyanates reagiert, wobei sehr unbeständige Anlagerungsprodukte entstehen, die zu weiteren Umsetzungen besonders befähigt sind<sup>6</sup>. In einzelnen Fällen konnte man bei Umsetzungen des Methylisocyanats, die durch Triäthylphosphin beeinflusst wurden, die Bildung derartiger Anlagerungsprodukte auch in den Farbbänderungen erkennen, die im Verlaufe der Reaktionen auftraten.



Die Umsatzgeschwindigkeiten zwischen aromatischen Aminen und aromatischen Isocyanaten<sup>7</sup> kann man nach C. NAEGELI, A. TYABJI und L. CONRAD<sup>8</sup> durch Zusatz kleiner Mengen bestimmter organischer Säuren<sup>9</sup> oder in besonders

<sup>1</sup> Bull. Soc. chim. Belgique 40, 726 (1931); Chem. Zbl. 1932 I, 2015.

<sup>2</sup> Bull. Soc. chim. Belgique 59, 462 (1930); Chem. Zbl. 1931 I, 1270.

<sup>3</sup> NH<sub>2</sub>, prim. oder sek. Alkyl- oder Oxalkylamine, prim., sek. arom. Amine, Mono- und Polyamine, iso- und heterocyclische Verbindungen, Arylalkylamine, cycloaliphatische Amine, Piperidin und Carbazol.

<sup>4</sup> I.G. Farbenindustrie AG.: F. P. 783824, Chem. Zbl. 1936 I, 436.

<sup>5</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 137 (1929); Chem. Zbl. 1929 I, 1681.

<sup>6</sup> Siehe z. B. K. H. SLOTTA u. L. LORENZ: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1320 (1925) bzw. K. H. SLOTTA, R. TSCHESCHE: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 295 (1927); Chem. Zbl. 1927 I, 1682.

<sup>7</sup> Zum Beispiel Carbanil und Nitranilin, 2-Nitrocarbanil und 2-Nitranilin, 3-Nitrocarbanil und 3-Nitranilin, 2,4-Dinitrocarbanil und 2,4-Dinitranilin.

<sup>8</sup> Helv. chim. Acta 21, 1135 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 380ff.

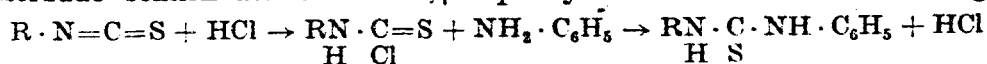
<sup>9</sup> Zum Beispiel: Zimtsäure, Phenylpropionsäure, 3- oder 4-Nitrobenzoesäure, Crotonsäure, Essigsäure. Carbanil und 4-Nitranilin lieferten in Chloroform in der Kälte nach 72 Stunden 3% 4-Nitrocarbanilid; nach Zusatz der äquivalenten Menge von Zimtsäure entsteht der Harnstoff in einer halben Stunde in 62% Ausbeute; <sup>1</sup>/<sub>30</sub> der äquivalenten Menge Zimtsäure lieferte in 17 Stunden 75% Diarylharnstoff.

wirksamer Weise auch durch den Zusatz von Pyridin<sup>1</sup> beschleunigen. Dicarbonsäuren, die in unpolaren Lösungsmitteln möglicherweise in der Dioxylactonform vorliegen<sup>2</sup>, sind nicht imstande, eine Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeiten herbeizuführen. Auch Schwefelsäure, Chlorwasserstoff oder Feuchtigkeit hatten keinerlei katalytische Wirkungen, ebensowenig der Zusatz von Natriumacetat, Pottasche oder Kaliumhydroxyd.

Für das Verständnis des Reaktionsverlaufes ist es wichtig, daß bis jetzt weder die Bildung von Säureanhydriden oder gemischten Säureanhydriden (z. B. aus Phenylcarbaminsäure und Zimtsäure), noch auch die Bildung von Säureamiden zur Erklärung des Mechanismus dieser katalysierten Anlagerungsreaktionen herangezogen werden konnte. Daher nimmt NAEGELI an, daß es sich bei dieser Aktivierung der Isocyanate um Polarisierungseffekte handeln dürfte. Vielleicht liegen auch Vorstufen der gemischten Anhydride, eventuell Anlagerungsverbindungen von Arylisocyanaten und Carbonsäuren vor, bei denen aber durch Umsetzungen mit Anilin oder Alkohol kein Anhydridcharakter nachgewiesen werden konnte.

### 7. Senföle.

F. ARNDT und BR. ROSENAU<sup>3</sup> haben berichtet, daß reines o-Nitrophenylsenföl mit Anilin in geringem Überschuß selbst beim Erhitzen am Wasserbad nicht reagiert. Bei Gegenwart einer Spur Salzsäure, die z. B. als ganz geringe Menge Anilinchlorhydrats zugesetzt werden kann, bildet sich beim Erhitzen am Wasserbade schnell der o-Nitro- $\alpha, \beta$ -diphenylthioharnstoff. Die Wirkung des



Chlorwasserstoffs erklären F. ARNDT und BR. ROSENAU in folgender Weise: zuerst lagert sich Chlorwasserstoff an das Senföl an; das sich dabei intermediär bildende Chlorid setzt sich mit dem Anilin zum entsprechenden Thioharnstoff um, während der Chlorwasserstoff für die Umsetzung neuer Senfölmoleküle zur Verfügung steht.

## II. Anlagerung an dreifache Atombindungen.

### 1. Acetylen.

Bei der Anlagerung von Aminen an Acetylen sind als erste Stufe Vinylamine zu erwarten. Soweit sich diese Verbindungen aus Ammoniak oder primären Aminen bilden, besteht die Möglichkeit, daß sich die primären Anlagerungsprodukte zu Äthyliden-aminen isomerisieren.



Vinylamine<sup>4</sup> und Äthylidenamine sind außerordentlich reaktionsfähige Verbindungen; sie können sich zu größeren Molekülen polymerisieren; sie können auch dehydriert werden und in die entsprechenden Nitrile übergehen; sie können sich aber auch durch Kondensations- und Dehydrierungsvorgänge in heterocyclische Systeme verwandeln. Bei diesen Reaktionen handelt es sich nicht mehr um reine Anlagerungsreaktionen, sondern um eine Aufeinanderfolge von

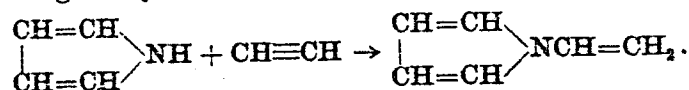
<sup>1</sup> Pyridin vermochte den Umsatz von 2-Nitrocarbanil und 2-Nitranilin nach einstündigem Erhitzen auf 73% zu erhöhen. Pyridin war demnach wirksamer als alle sauren Katalysatoren.

<sup>2</sup> Zum Beispiel Camphersäure, Glutarsäure oder Phthalsäure.

<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 1257 (1917); Chem. Zbl. 1917 II. 527.

<sup>4</sup> Über Vinylamine siehe z. B. W. KRABBE, K. H. SCHMIDT, E. POLZIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 381 (1939). — W. KRABBE, E. POLZIN, K. CULEMEYER: Ebenda 73, 653 (1940). — W. KRABBE, A. SEEBS, E. POLZIN: Ebenda 74, 1892 (1941).

Anlagerungs-, Polymerisations- bzw. Kondensations- und Dehydrierungsvorgängen, die ausführlich in dem Beitrage von KRABBE besprochen werden<sup>1</sup>. Beständige Vinylverbindungen kann man nach W. REPPE und E. KEYSSNER<sup>2</sup> bei jenen Reaktionen gewinnen, bei denen an das Acetylen sekundäre Amine oder heterocyclische Systeme mit reaktionsfähigen Iminogruppen, z. B. Pyrrol, Indol oder Carbazol, angelagert werden. Als Katalysatoren dienen basisch wirkende Stoffe, z. B. Kaliumhydroxyd. Ein Zusatz von Zink oder Zinkoxyd zu dem als Katalysator wirkendem starken Alkali kann nach E. KEYSSNER<sup>3</sup> die Acetylenaufnahme stark beschleunigen. Aus Pyrrol, Indol oder Carbazol gewinnt man bei 180—190° und 20 at in der Schüttelbombe beim Einleiten eines Gemisches von 2 Teilen Acetylen und 1 Teil Stickstoff unter dem katalytischen Einfluß von Kaliumhydroxyd Vinylpyrrol, Vinylindol, bzw. das für die Kunststoffindustrie so wichtige Vinylcarbazol<sup>4</sup>.



In gleicher Weise kann man nach W. WOLFF<sup>5</sup> bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart stark basisch wirkender Stoffe auch Diarylamine an Acetylen anlagern. Eine Beschleunigung der Acetylenaufnahme erzielen E. KEYSSNER und W. WOLFF<sup>6</sup> hierbei dadurch, daß neben dem stark alkalisch wirkenden Stoff, z. B. neben Kaliumhydroxyd noch Ammoniak oder heterocyclische Verbindungen als Katalysatoren verwendet werden, die den Stickstoff in tertiärer Bindung enthalten. Bei der Diphenylaminanlagerung an Acetylen wirkt Pyridin, bei der Carbazolanlagerung an Acetylen wirken Ammoniak, Chinolin, 8-Oxychinolin bzw. 8-Oxychinaldin beschleunigend.

Es ist auch möglich, Acetylen an Lactame, Carbonsäureimide oder Sulfonsäureimide, die unsubstituierte Iminogruppen enthalten<sup>7</sup>, unter Druck und in Gegenwart basischer Katalysatoren<sup>8</sup> anzulagern. Dieselbe Anlagerungsreaktion gelingt auch mit Carbonsäureamiden und Sulfonsäureamiden, die nur ein freies Wasserstoffatom am Stickstoff tragen. Dabei entstehen N-Vinylverbindungen<sup>9</sup>. Die Bildung von N-Vinylimiden gelingt auch in Gegenwart von Quecksilbersalzen (z. B. Quecksilberphosphat)<sup>10</sup>.

<sup>1</sup> Siehe S. 546. <sup>2</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 618 120, Chem. Zbl. 1936 I, 2209.

<sup>3</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 642 939, Chem. Zbl. 1937 I, 5049. 50 Teile Carbazol in 50 Teilen Cyclohexan nehmen nach Zusatz von 2 Teilen KOH und 1 Teil Zink oder Zinkoxyd unter Schütteln bei 180° und 20—25 at in 1½ Stunden, 8,5 Teile Acetylen auf. Ohne Zinkzusatz dauert dieselbe Anlagerung 8½ Stunden.

<sup>4</sup> Über die Darstellung von N-Vinylimidazolen siehe W. REPPE, H. HRUBESCH, O. SCHLICHTING: DRP. 708 262, Chem. Zbl. 1941 II, 2621.

<sup>5</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 636 213, Chem. Zbl. 1937 I, 431.

<sup>6</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 642 424, Chem. Zbl. 1937 I, 5049. 300 Teile Diphenylamin nehmen in Gegenwart von 9 Teilen Kaliumhydroxyd und 15 Teilen Pyridin bei 180° und 20—25 at in 8 Stunden 45 Teile Acetylen auf. Ohne Pyridinzusatz dauert die Acetylenaufnahme 15 Stunden.

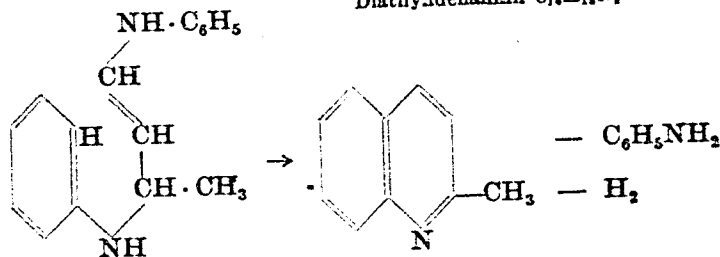
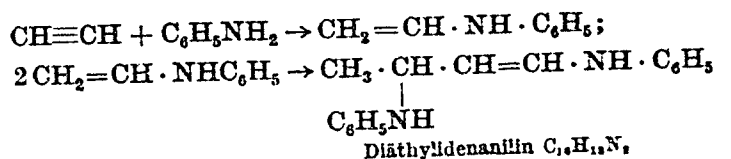
<sup>7</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 865 354, Chem. Zbl. 1941 II, 2735.

<sup>8</sup> Als Katalysatoren nennt das Patent Hydroxyde oder Alkoholate der Alkalien oder Erdalkalien, sowie die Alkalisalze der Ausgangsstoffe. Außerdem kann man dem Reaktionsgemisch noch organische Basen wie Pyridin, aktivierende Mittel wie Zn-, Cd-, Hg-, Ag-, Cu-Salze, sowie Lösungs- oder Verdünnungsmittel hinzufügen.

<sup>9</sup> In 1000 Teilen Pyrrolidon löst man 26 Teile Kalium und leitet bei 100—105° in den Rührautoklaven ein Gemisch bestehend aus einem Volumteil Stickstoff und zwei Volumteilen Acetylen ein, bis nach 19 Stunden 310 Teile Acetylen aufgenommen sind. Die Aufarbeitung erfolgt durch fraktionierte Destillation, bei der das N-Vinylpyrrolidon gewonnen wird.

<sup>10</sup> R. FR. CONAWAY, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2 231 887, F. P. 863 568, Chem. Zbl. 1941 II, 2621.

N. KOSLOW und seine Mitarbeiter haben die Anlagerung von primären aromatischen Aminen, insbesondere von *Anilin* an Acetylen in Gegenwart von Katalysatoren eingehend untersucht<sup>1</sup>. Dabei zeigte sich, daß eine Mischung von Anilin und Kupferchlorür oder Kupferchlorid Acetylen aufnimmt. Nach der Entfernung des Katalysators bildet sich beim Erhitzen Chinaldin neben geringen Mengen von Äthylanilin und Tetrahydrochinaldin. Die Zwischenprodukte der Umsetzung zwischen Acetylen und Anilin gelang es bei Gegenwart von Quecksilberverbindungen<sup>2</sup> als Katalysatoren nachzuweisen. Es ist bemerkenswert, daß die Komplexverbindung des Anilins  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  sehr lebhaft mit Acetylen reagiert; auch die Komplexverbindungen  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{HgCl}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot 3\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO}$  setzen sich in lebhafter Reaktion mit Anilin und Acetylen zu den Zwischenprodukten um, die beim Erhitzen Chinaldin liefern. Die bei der Anlagerung sich bildenden Zwischenprodukte hat KOSLOW als die cis- und trans-Formen des Diäthylidenanilins, die in der Literatur als EIBNER- bzw. ECKSTEIN-Base bezeichnet werden, erkannt. Man muß demnach annehmen, daß sich aus Acetylen und Anilin unter dem Einfluß des Katalysators zuerst Monoäthylidenanilin bildet, das dann durch Kondensation in das Diäthylidenanilin übergeht.



Aus dem Zwischenprodukt Diäthylidenanilin kann durch Erhitzen, eventuell auch unter Zusatz von Chlorzink, das Chinaldin in einer einfachen, durchsichtigen Reaktion gebildet werden. Dieselben Umsetzungen wie das Anilin geben auch eine Reihe von substituierten Anilinen.

Es gibt auch Beispiele für die Anlagerung von Anilin an Acetylen, bei denen die Reaktionen in der Gasphase vorgenommen werden:

1. An einem Aluminiumoxydkontakt hat A. TSCHITSCHIBABIN<sup>3</sup> im Temperaturbereich zwischen 360—420° aus einem Gemisch von Acetylen und Anilin folgende Stoffe isolieren können: Indol und Chinolin-homologe, und zwar vor allem Lepidin ( $\gamma$ -Methylchinolin).

<sup>1</sup> N. S. KOSLOW, P. N. FEDOSSEJEW: Chem. Zbl. 1936 II, 1926; 1937 II, 2528. — N. S. KOSLOW, M. GOLOD: Ebenda 1937 I, 868. — N. S. KOSLOW, H. GIMPELEWITSCH: Ebenda 1937 I, 4100. — N. S. KOSLOW, R. BOGDANOWSKAJA: Ebenda 1937 I, 4100. — N. S. KOSLOW, B. DINABURSKAJA, T. RUBINA: Ebenda 1937 I, 4101. — N. S. KOSLOW, R. PATSCHANKOWA: Ebenda 1937 I, 4101. — N. S. KOSLOW, P. N. FEDOSSEJEW: Ebenda 1937 II, 2528. — N. S. KOSLOW, O. SSERKO: Ebenda 1938 II, 2575. — N. S. KOSLOW, G. R. ROMAN: Ebenda 1938 II, 2575. — N. S. KOSLOW, D. MITZKEWITSCH: Ebenda 1938 I, 620. — N. S. KOSLOW, L. OLIFSSON: Ebenda 1939 I, 620. — N. S. KOSLOW: Ebenda 1939 I, 4929; 1940 I, 523, 524.

<sup>2</sup>  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ; hingegen ist  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  unwirksam. Als wirksam hat sich ein Zusatz von 5—20%  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}$  oder  $\text{HgBr}_2$  oder von 5—10%  $\text{HgJ}_2$  bezogen auf das angewandte Anilin erwiesen.

<sup>3</sup> Chem. Zbl. 1916 I, 920.

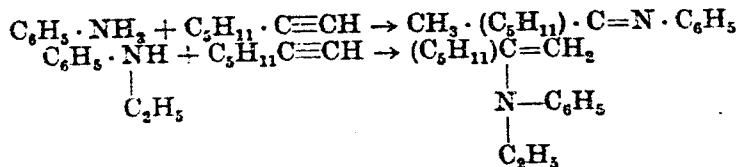
2. Bei 300—320° kann man nach O. NICODEMUS<sup>1</sup> aus Anilin und Acetylen Chinaldin darstellen, wobei 52% des angewandten Anilins in Chinaldin übergehen; der für diesen Reaktionsverlauf brauchbare Kontakt wurde durch Erhitzen von mit Zinkchlorid getränktem Bimsstein bis zur Rotglut hergestellt.

3. In gleicher Weise liefert bei 350° ein aus Zinkoxyd-Silicagel<sup>2</sup> bestehender Kontakt Chinolinbasen, die vorwiegend aus Chinaldin bestehen<sup>3</sup>.

4. Aus den Reaktionsprodukten einer pyrogenetischen Kondensation eines Gemisches von Acetylen, Anilin und Kohlendioxyd bei 600—700° kann nach R. MAYIMA und Mitarbeitern<sup>4</sup> in 34% Ausbeute Indol gewonnen werden.

## 2. Alkine.

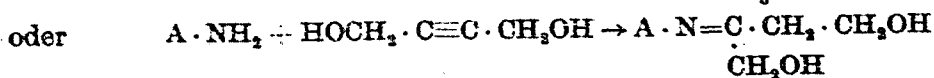
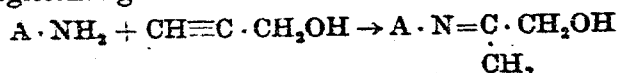
Die Anlagerung von Anilin und Alkylanilin an Alkine gelingt nach J. A. LORITZSCH und R. R. VOGT<sup>5</sup> auch in Gegenwart von Quecksilberoxyd und Borfluoridätherat. Dabei bildet sich aus dem Anilin und dem Alkin (z. B. Heptin-1 bzw. Octin-3) das entsprechende Anil, während sich sekundäre Amine mit dem Alkin zu am Stickstoff disubstituierten Äthylenaminen vereinigen.



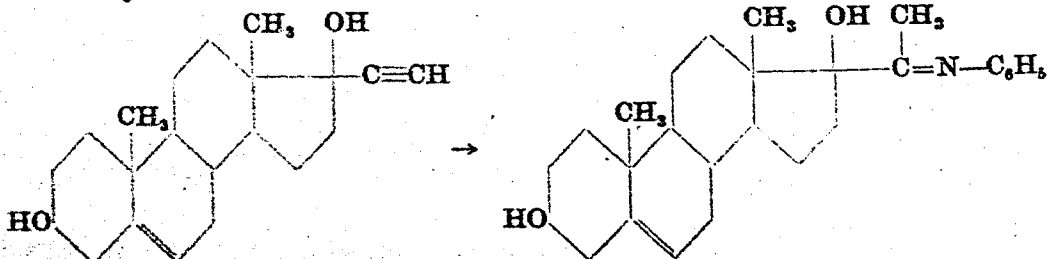
Diäthylanilin reagiert nicht mit Acetylen.

## 3. Acetylenalkohole.

Nach einem Patente der I. G. Farbenindustrie AG.<sup>6</sup> kann man in Gegenwart von Quecksilbersulfat Aminoanthrachinon mit Acetylenalkoholen im Sinne folgender Reaktionsgleichungen umsetzen.



Ein besonderer Fall der Anlagerung von Aminen an Alkine ist die von M. W. GOLDBERG und R. ÄSCHBACHER<sup>7</sup> beschriebene Anlagerung von Anilin an  $\Delta^5$ -17-Äthinyl-androsten-diol, 3,17 unter dem Einfluß von Quecksilberchlorid.



Dabei entsteht wahrscheinlich das  $\Delta^5$ -3,17-Dioxypregnenon-anil 20.

<sup>1</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 283 163, Chem. Zbl. 1929 I, 1509; F. P. 646 711, Chem. Zbl. 1929 II, 798; DRP. 479 351, Chem. Zbl. 1930 I, 1386.

<sup>2</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 685 569, Chem. Zbl. 1930 II, 2576.

<sup>3</sup> Das Reaktionsgemisch bestand aus 10 Teilen Acetylen, 6 Teilen Anilindampf und 40 Teilen Wasserdampf. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 12 l Acetylen pro Stunde und Liter Kontaksubstanz bilden sich in 75% Ausbeute Chinolinbasen.

<sup>4</sup> R. MAYIMA, T. UMNO, K. ONO: Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 3854 (1922).

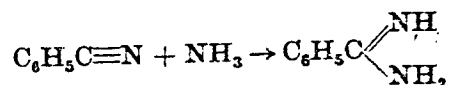
<sup>5</sup> J. Amer. chem. Soc. 61, 1462 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 2325.

<sup>6</sup> F. P. 50 208, Chem. Zbl. 1940 II, 131; Zusatz zu F. P. 828 581, Chem. Zbl. 1938 II, 3465.

<sup>7</sup> Helv. chim. Acta 22, 1188 (1939); Chem. Zbl. 1940 I, 718.

## 4. Nitrile.

Da keine genau durchgearbeiteten Beispiele der katalytisch beschleunigten Anlagerung von Ammoniak oder Aminen an Nitrile vorliegen, wird auf die Angaben von E. F. CORNELL<sup>1</sup> verwiesen, wonach aus Benzotrinitril oder Propionitril durch Erhitzen mit flüssigem Ammoniak, der Ammoniumchlorid enthält, die entsprechenden Amidine gebildet werden können.

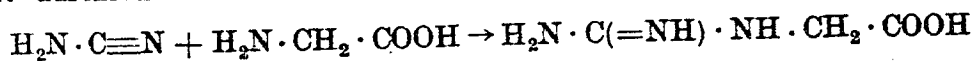


Inwieweit durch den Ammoniumchloridzusatz wirklich eine katalytische Beschleunigung der Ammoniak-anlagerung hervorgerufen wird, ist aus den Literaturangaben nicht zu entnehmen.

## 5. Cyanamid.

Die katalytischen Einflüsse auf die Vereinigung zweier Moleküle Cyanamid zum Dicyandiamid werden im Rahmen der Polymerisationsreaktionen besprochen werden (siehe I. Bandhälfte, S. 410).

Es wird hier nur kurz auf die zu Guanidinosäuren führende Anlagerung von Aminosäuren an Cyanamid verwiesen, die man in Gegenwart von etwas Ammoniak leicht durchführen kann<sup>2</sup>. In welcher Weise der Ammoniakzusatz die An-



lagerungsreaktion beschleunigt, ist noch nicht geklärt. E. ABDERHALDEN und H. SICKEL<sup>3</sup> haben nachgewiesen, daß die Anlagerung von Glykokollester an Cyanamid erst dann in größerem Umfange eintritt, wenn dem Cyanamid sehr wenig Guanidin zugesetzt wird<sup>3</sup>. Der Versuch, die Anlagerung von Cyanamid an Glykokollester durch Ammoniakgas zu beschleunigen, verlief negativ. Hingegen verzögert ein Guanidinzusatz die Bildung von Kreatinin aus Sarkosin-äthylester und Cyanamid wesentlich, während sich Sarkosin-äthylester mit Cyanamid allein ziemlich schnell verbindet.

## H. Anlagerung verschiedener Stoffe.

## 1. Anlagerung von Alkalimetall.

Die Anlagerung von Alkalimetall an gewisse ungesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffe führt zu den besonders reaktionsfähigen alkalimetallorganischen Verbindungen, die zuerst von W. SCHLENK<sup>4</sup> und seinen Mitarbeitern,

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 50, 3311 (1928); Chem. Zbl. 1929 I, 636.

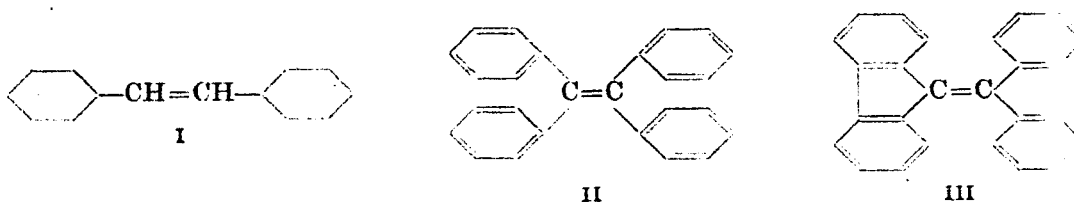
<sup>2</sup> A. STRECKER: Jber. Fortschr. Chem. 1861, 526. — J. VOLHARDT: Ebenda 1868, 686. — Siehe weitere Beispiele: E. BAUMANN: Liebigs Ann. Chem. 167, 83 (1873) oder H. SALKOWSKI: Ber. dtsh. chem. Ges. 6, 535 (1873). — R. ENGELAND, FR. KUTSCHER: Ebenda 48, 2882 (1910). — K. THOMAS, J. KAPFFHAMMER, B. FLASCHENTRÄGER: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 124, 75 (1922); Chem. Zbl. 1923 I, 537 bzw. J. KAPFFHAMMER, H. MÜLLER: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 225, 1 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 1310.

<sup>3</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 173, 51 (1928); Chem. Zbl. 1928 I, 1021; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 175, 68 (1928); Chem. Zbl. 1928 I, 2259.

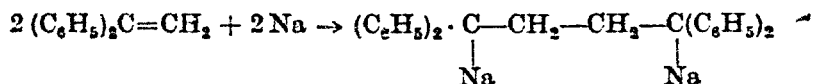
<sup>4</sup> In HOUBEN-WHXYLS Methoden der organischen Chemie Bd. 4, S. 945ff, 2. Aufl. — W. SCHLENK, E. BERGMANN: Liebigs Ann. Chem. 463, 1—322; 464, 1—42 (1928); Chem. Zbl. 1928 II, 654ff.; Liebigs Ann. Chem. 479, 42, 58, 78 (1930); Chem. Zbl. 1930 I, 3040, 3041, 3043.

später aber vor allem von K. ZIEGLER und seinen Mitarbeitern<sup>1</sup> sehr eingehend untersucht wurden. Die Anlagerung alkaliorganischer Verbindungen an ungesättigte Systeme gehört, da dabei auch Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen entstehen, nicht mehr in den Rahmen dieses Beitrages<sup>2</sup>.

Nach W. SCHLENK ist die Alkalianlagerung nur an Doppelbindungssysteme möglich, in denen entweder das ungesättigte Kohlenstoffatom mit Arylgruppen verbunden ist, wie z. B. im Stilben (I) oder Tetraphenyläthylen (II) u. a., oder in denen je zwei andere Doppelbindungen dem ungesättigten Kohlenstoffatom so benachbart liegen, daß ein System gekreuzter Doppelbindungen entsteht, wie z. B. im Dibiphenyläthylen (III). Bei gleichmäßiger doppelseitiger Be-



lastung der ungesättigten Kohlenstoffatome der Doppelbindung durch aromatische Systeme ist es möglich, 2 Moleküle Natrium an die Doppelbindung anzulagern und Dinatriumanlagerungsprodukte herzustellen. Wenn nur eines der beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung mit Arylgruppen belastet ist, tritt neben der Anlagerung von Alkalimetall eine dimerisierende Reaktion ein: aus asymm. Diphenyläthylen bildet sich das 1,4-Dinatrium-1,1,4,4-tetraphenylbutan.



Für die Anlagerungsreaktionen kommen an Metallen neben dem Natrium vor allem Kalium oder Lithium in Frage. Über die Unterschiede der Anlagerungsfähigkeit der verschiedenen Metalle haben H. GILMAN und R. V. YOUNG<sup>3</sup> berichtet; Tetraphenyläthylen kann zwar Natrium, aber in direkter Reaktion weder Kalium noch Rubidium oder Caesium anlagern. Die Kaliumanlagerung kann man aber in diesem Falle doch noch erzwingen, wenn man hierfür nicht reines Kalium, sondern die bekannte flüssige Kalium-Natrium-Legierung verwendet.

Nach W. SCHLENK zeigen manche Alkalianlagerungen den Charakter induzierter Reaktionen, d. h. die zur Anlagerungsreaktion angesetzten Gemische bleiben oft tagelang, oft wochenlang ohne sichtbare Veränderung; hat aber die Natriumanlagerung einmal begonnen, dann schreitet sie meist rasch vorwärts. Über die Ursachen dieses Induktionseffektes weiß man jedoch bis jetzt noch nichts Näheres.

Über die Möglichkeit, die Anlagerung von Alkalimetall an ungesättigte Systeme katalytisch zu beschleunigen, hat G. F. WRIGHT<sup>4</sup> mitgeteilt, daß man die Anlagerung von Natrium oder Lithium an Stilben in Benzol durch ganz geringe Mengen von Chlorbenzol beschleunigen kann.

<sup>1</sup> Siehe z. B. K. ZIEGLER: Z. angew. Chem. 49, 455, 499 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 841. — K. ZIEGLER, F. CRÖSSMANN, H. KLEINER, O. SCHÄFER: Liebigs Ann. Chem. 473, 1 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 2185. — K. ZIEGLER, H. COLONIUS, O. SCHÄFER: Liebigs Ann. Chem. 478, 36 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 2187. — K. ZIEGLER, O. SCHÄFER: Liebigs Ann. Chem. 479, 150 (1930); Chem. Zbl. 1930 I, 3046.

<sup>2</sup> Siehe auch die Zusammenfassung von FR. HEIN: Z. angew. Chem. 51, 503 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 3674.

<sup>3</sup> J. org. Chemistry 1, 315 (1936); Chem. Zbl. 1937 II, 1183.

<sup>4</sup> J. Amer. chem. Soc. 61, 2106 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 2920.



Nach den Erfahrungen über die Anlagerungsfähigkeit der verschiedenen Metalle lagert sich Lithium in den meisten Fällen noch leichter an ungesättigte Systeme an als Natrium.

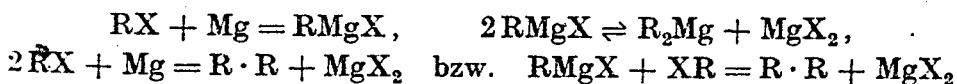
Über die Beeinflussung der Anlagerung von Natrium an cyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Naphthalin, finden sich in der Literatur folgende Angaben:

1. W. SCHLENK und E. BERGMANN<sup>1</sup> haben die Vermutung ausgesprochen, daß Schwefel die Natriumanlagerung an Naphthalin zu hemmen vermag.

2. J. F. WALKER<sup>2</sup> und N. D. SCOTT<sup>3</sup> haben darauf hingewiesen, daß die Anlagerung von Natrium an cyclische aromatische Verbindungen, wie z. B. Naphthalin, besonders schnell und leicht in Gegenwart bestimmter Lösungsmittel erfolgen kann, die jedoch weder mit dem Alkalimetall noch mit den Alkalimetallanlagerungsprodukten der Kohlenwasserstoffe reagieren dürfen.

## 2. Anlagerung von Magnesium (Katalytische Einflüsse bei der Bildung gemischter Organomagnesiumverbindungen).

Bei der Umsetzung zwischen elementarem Magnesium und organischen Halogeniden kommt es zur Bildung der GRIGNARDSchen Körper, das sind gemischte Organomagnesiumverbindungen. Nach den Untersuchungen von W. SCHLENK und W. SCHLENK jr.<sup>4</sup> liegen in den sogenannten GRIGNARDSchen Lösungen Gleichgewichte vor, die sich oft sehr langsam einstellen; die richtigen Organomagnesiumhalogenide stehen dabei im Sinne der obigen Gleichungen mit



Magnesiumdialkyl bzw. Magnesiumdiaryl und Magnesiumdihalogenid im Gleichgewicht. Die Umsetzungen zwischen Magnesium und den organischen Halogeniden verlaufen nicht immer einheitlich; sie sind häufig von verschiedenen Nebenreaktionen begleitet<sup>5</sup>, von denen hier nur die Kohlenwasserstoffbildung im Sinne der WURTZ-FITZIGSchen Reaktion erwähnt werden soll.

Es ist im Rahmen dieses Beitrages nicht möglich, die Beziehungen zwischen der Bildungsgeschwindigkeit der Organomagnesiumhalogenide und der Natur

<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 463, 91 (1928).

<sup>2</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2108277, Chem. Zbl. 1938 II, 415; z. B. Dimethylamino-dimethyläther, Diäthylamino-dioxan, 2-β-Diäthylamino-äthylmethyl-äther.

<sup>3</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2125401; Chem. Zbl. 1939 I, 1654; Polyäther, z. B. Methylal, Glykolformal, Dioxan, Trimethylenglykol-dimethyläther, Glycerin-trimethyläther, Glycerin-dimethyläthyläther, Orthoameisensäure-methyl- oder -äthylester, Diäthylenglykol-methyl-äthyläther, Äthylenglykol-monomethyläther-formal, Dimethyl-, Methyläthyl-, Diäthyl-, Methylbutyl-, Äthylbutyl-, Dibutyl-, Butyllauryläther des Äthylenglykols.

<sup>4</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 920 (1929). — W. SCHLENK jr.: Ebenda 64, 734, 739 (1931). — Siehe auch W. SCHLENK: Organoverbindungen. In HOUBEN-WEYLS Methoden der organischen Chemie Bd. 4, S. 720ff. 1924. — Über die Lage der Gleichgewichte siehe W. SCHLENK jr.: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 734 (1931) oder H. GILMAN, R. E. FOTHERGILL: J. Amer. chem. Soc. 51, 3149 (1929); Chem. Zbl. 1930 I, 361.

<sup>5</sup> Siehe z. B. E. SPÄTH: Mh. Chem. 34, 1965 (1913); Chem. Zbl. 1914 I, 869. — H. GILMAN, R. E. FOTHERGILL: J. Amer. chem. Soc. 50, 3334 (1928); Chem. Zbl. 1929 I, 630. — H. GILMAN, J. E. KIRBY: J. Amer. chem. Soc. 51, 1571 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 292. — P. BORGSTROM, F. C. WAGNER, H. C. GRIFFIN: J. Amer. chem. Soc. 51, 1861 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 857. — H. GILMAN, N. B. ST. JOHN: J. Amer. chem. Soc. 52, 5017 (1930); Chem. Zbl. 1931 I, 1094. — H. GILMAN, R. J. VANDERWAL: Bull. Soc. chim. France (4) 45, 344 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 872. — G. O. JOHNSON, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 54, 1943 (1932); Chem. Zbl. 1932 II, 1263.

des Halogens bzw. der Struktur des Kohlenwasserstoffrestes der organischen Halogenide zu besprechen. Die Umsetzung zwischen Magnesium und dem organischen Halogenid kann durch verschiedene katalytische Einflüsse beschleunigt oder verzögert werden; dabei muß man berücksichtigen, daß es hier kein allgemeines, für alle Fälle gültiges Schema gibt, sondern daß das Verhalten der einzelnen Halogenide bei dieser Reaktion außerordentlich verschieden sein kann. Um zu maximalen Ausbeuten an GRIGNARDSchen Körpern zu gelangen, ist es notwendig, für die verschiedenen Halogenide auch verschiedene Verfahren der Reaktionsbeschleunigung anzuwenden. Von M. KILPATRIK und H. P. SIMONS<sup>1</sup> liegt eine Untersuchung vor, in der versucht wird, die Kinetik der Bildung der GRIGNARDSchen Körper aufzuklären; leider sind aber die kinetischen Untersuchungen hier bis jetzt noch nicht so weit fortgeschritten, daß man ausgehend von der Reaktionskinetik Abschließendes über den Mechanismus der Beschleunigung oder Verzögerung der Umsetzung zwischen dem Halogenid und dem Magnesium aussagen könnte; auch die Ursache der bei diesen Reaktionen häufig beobachteten Induktionsperiode kann man auf Grund der bis jetzt vorliegenden Erkenntnisse über die Reaktionskinetik noch nicht erklären. Deshalb muß sich die Darstellung mehr auf die Beschreibung der beschleunigenden oder verzögernden Einflüsse bei der Bildung der GRIGNARDSchen Körper beschränken.

1. *Einflüsse der Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Bildung von Organomagnesiumhalogeniden.* Die Auflösung des Magnesiums erfolgt in *ätherischer* Lösung meist am besten; ohne tiefgreifende Zersetzung ist es beinahe unmöglich, den Äther aus den Ätheraten der Organomagnesiumhalogenide zu entfernen. Diese beiden Tatsachen haben zahlreiche Autoren zu der Ansicht geführt, daß der Äther bei diesen Reaktionen nicht nur als Lösungsmittel wirkt, sondern selbst auch als integrierender Bestandteil des Reaktionsverlaufes mit in das Reaktionsprodukt eintritt. Diese Ansicht konnte aber nicht aufrechterhalten werden, als bekannt wurde, daß man allerdings nur unter entsprechenden besonderen Bedingungen auch ohne Äther die Umsetzung zwischen Magnesium und den organischen Halogeniden durchführen kann<sup>2</sup>. Derartige Umsetzungen gelingen vor allem bei erhöhten Temperaturen, aber auch bei Zimmertemperatur, wenn man nach W. SCHLENK jr.<sup>3</sup> durch entsprechend langes Schütteln dafür sorgt, daß die sich auf dem Magnesium abscheidenden unlöslichen Organomagnesiumhalogenide dauernd vom Magnesiummetall entfernt werden.

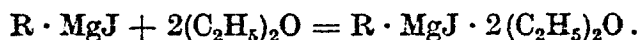
Es besteht aber gar kein Zweifel darüber, daß Äther oder andere Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auf die Ausbeuten an GRIGNARDSchen Verbindungen entscheidenden Einfluß ausüben können. Seit den Unter-

<sup>1</sup> J. org. Chemistry 2, 459 (1937); Chem. Zbl. 1939 I, 619. — F. C. GZEMSKI, M. KILPATRIK: J. org. Chemistry 5, 264 (1940); Chem. Zbl. 1941 I, 637.

<sup>2</sup> Siehe z. B. J. W. BRÜHL, G. VAN OORDT, S. M. MALMGREN: Ber. dtsh. chem. Ges. 86, 688, 4272 (1903). — J. W. BRÜHL: Ebenda 87, 746 (1904). — S. M. MALMGREN: Ebenda 86, 2608 (1903); Chem. Zbl. 1903 I, 29; 1903 II, 623. — J. F. SPENCER, E. M. STOKES: J. chem. Soc. [London] 93, 68 (1908); Chem. Zbl. 1908 I, 947. — J. F. SPENCER, M. S. CREWDSON: J. chem. Soc. [London] 93, 1821 (1909); Chem. Zbl. 1909 I, 146. — H. GILMAN, R. E. BROWN: J. Amer. chem. Soc. 52, 3330 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 2122 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl). — P. SCHORIGIN, W. ISSAGULJANZ, A. GUSSEWA, V. OSSIPOWA, C. POLJAKOWA: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2584 (1931); Chem. Zbl. 1931 II, 3333. — P. SCHORIGIN, W. ISSAGULJANZ, A. GUSSEWA: Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1426, 1431 (1933); Chem. Zbl. 1934 I, 31ff. — E. C. BRITTON, H. R. SLAGE, Dow. Chemical Co.: Amer. P. 2056822, Chem. Zbl. 1937 I, 1016. — I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 807632, Chem. Zbl. 1937 I, 4022.

<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 739 (1931).

suchungen von W. TSCHELINZEFF<sup>1</sup> ist es bekannt, daß beim Zusammenbringen der ätherfreien Alkylmagnesiumhalogenide mit Äther unter beträchtlicher Wärmetönung die leichtlöslichen Diätherate der GRIGNARDSchen Verbindungen entstehen.



Die Umsetzung zwischen Magnesium und den organischen Halogeniden tritt in aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol, Xylol, oder in Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, wie Hexan, Petroläther, Benzin, entweder überhaupt nicht ein oder wird stark verzögert; da sie aber auch in diesen Lösungsmitteln durch den Zusatz geringer Äthermengen eingeleitet und durchgeführt werden kann, hat W. TSCHELINZEFF von einer katalytischen Reaktionsbeschleunigung durch den Äther gesprochen<sup>2</sup>. Allerdings sind nach H. GILMAN und R. McCRACKEN<sup>3</sup> die Ausbeuten in diesem Fall erheblich geringer als in reinem Äther. Eine Ausnahme bildet nur das Cyclohexylbromid und das n-Butyljodid, die in Toluol eine sogar noch um 5% höhere Ausbeute als in Äther allein geben sollen.

Die durch die Entstehung der Ätherate erleichterte und beschleunigte Bildung der GRIGNARDSchen Verbindungen war die Veranlassung, eine Reihe weiterer Stoffe, die in ihrem komplexchemischen Charakter dem Äther ähnlich sind, auf ihre Wirksamkeit bei dieser Reaktion zu untersuchen. Außer den Homologen des Äthyläthers, wie z. B. Di-n-butyläther<sup>4</sup>, haben sich auch kompliziertere Äther von Alkoholen mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen<sup>5</sup>, wie z. B. Methylamyläther, Methylcyclohexyläther oder Methylbenzyläther, dann aber auch Anisol<sup>6</sup> als Lösungsmittel bewährt. Der Vorteil dieser Lösungsmittel scheint vor allem darin zu liegen, daß man auch bei höheren Temperaturen wie mit Äther arbeiten kann. Nach H. HEPWORTH<sup>7</sup> beschleunigen die Bildung von Methylmagnesiumjodid auch Alkylsulfide, Diäthylselenid, Dimethyltellurid; allerdings sind diese Stoffe nicht so stark wirksam wie Äther. Auch Diphenylsulfoxyd und Diamylsulfoxyd wirken noch katalytisch, während Sulfone, wie Dimethylsulfon und Diphenylsulfon, keine katalytische Wirkung mehr ausüben. Die katalytische Wirkung nimmt ausgehend von den etwa in gleichem Ausmaße wirksamen Äthyl-n-propyläther und Äthyl-n-propylsulfid in der Reihe folgender Stoffe ab: 1,4-Dioxan, 1,4-Thioxan, 1,4-Dithian, Pentamethylenoxyd und Pentamethylensulfid. 1,3-Dioxan und 1,3-Dithian sind etwas weniger wirksam wie Äthyl-n-propyläther.

Auch tertiäre Amine, vor allem Dimethylanilin, können nach W. TSCHELINZEFF<sup>8</sup> die Rolle des Äthers bei der Beschleunigung der Umsetzung des Magnesiums mit den organischen Halogeniden übernehmen. Auf Zusatz einiger Tropfen

<sup>1</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 3664 (1905); 39, 773, 1674, 1686 (1906); Chem. Zbl. 1913 I, 1962; Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 1487 (1907) bzw. A. v. BAEYER, V. VILINGER: Ebenda 35, 1202 (1902).

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 3664 (1905), 39, 773 (1906).

<sup>3</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 46, 463 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 1472.

<sup>4</sup> C. S. MARVEL, A. T. BLOMQUIST, L. E. VAUGHN: Amer. chem. Soc. 50, 2810 (1928); Chem. Zbl. 1928 II, 2546.

<sup>5</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 682142, Chem. Zbl. 1930 II, 3082. — Siehe auch TH. ZEREWITINOFF: Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 2244 (1908) (Diamyläther).

<sup>6</sup> Siehe z. B. R. MAYIMA, M. KOTAKE: Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 3865 (1922). — M. A. MIHĂILESCU, ST. P. CARAGEA: Chem. Zbl. 1930 I, 2248. — H. SIMONIS und P. REMMERT haben darauf hingewiesen, daß Anisol zu Nebenreaktionen führen kann [Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 269 (1914)].

<sup>7</sup> J. chem. Soc. [London] 119, 1249 (1921); Chem. Zbl. 1922 I, 18.

<sup>8</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 2084, 4535 (1904); 40, 1487 (1907).

von Dimethylanilin gelingt es auch in Lösungen aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol, die Reaktion in Gang zu bringen. Auch hier konnte W. TSCHELINZEFF feststellen, daß sich aus den lösungsmittelfreien Alkyl-magnesium-halogeniden und den tertiären Aminen unter beträchtlicher Wärmetönung Amminate zu bilden vermögen. In ähnlicher Weise können auch andere tertiäre Basen wie Pyridin, Chinolin wirken<sup>1</sup>.

2. *Aktivierung des Magnesiums.* Die Beschleunigung der Umsetzung zwischen Magnesium und den Halogeniden hängt nicht nur von den Lösungsmitteln und der dabei auftretenden Bildung leichtlöslicher Oniumverbindungen der Organomagnesiumhalogenide ab, sondern die Beschleunigung der Umsetzung kann auch vom Magnesium her ihren Ausgang nehmen. Man spricht dann von Verfahren zur Aktivierung des Magnesiums. Es ist bekannt, daß die Ausbeuten an Organomagnesiumhalogeniden durch geringfügige Verunreinigungen des Magnesiums, die bis jetzt oft noch nicht einmal genau erkannt sind, stark beeinflußt werden können<sup>2</sup>. Es gibt eine Reihe verschiedener Methoden zur *Aktivierung* des Magnesiums. Nach J. HOUBEN und BÖDLER soll es schon möglich sein, durch kurzes Verreiben des Magnesiums in der Reibschale vor dem Zusatz zum Reaktionsgemisch eine gewisse Aktivierung herbeizuführen. Als besonders wirksam haben sich jedoch hier die verschiedenen Formen der Aktivierung des Magnesiums durch Jod erwiesen<sup>3</sup>. Durch den Zusatz von 2—3 hirsekorngroßen Jodkörnchen zu dem mit trockenem Äther überschichteten Magnesium, dem aber vorerst nur ein *geringer* Anteil der berechneten Menge des Halogenids zugesetzt sein darf, kann man oft die Reaktion in Gang bringen. Dabei beobachtet man an den Stellen, an denen das Jod mit dem Magnesium in Berührung trat, nach der Entfärbung eine Trübung und das Auftreten kleiner Glasbläschen; nach kurzer Zeit beginnt meist das ganze Magnesiummetall zu reagieren, worauf man langsam die weiteren Mengen des Halogenids in ätherischer Lösung zutropfen läßt. Zur Aktivierung kann man außer Jod auch eine ätherische Jodlösung<sup>4</sup> benutzen.

In ähnlicher Weise, nur etwas schwächer, können auch Brom<sup>5</sup> oder das Magnesiumbromidätherat<sup>6</sup> das Magnesium aktivieren.

Die bekannte, sehr energische, auch bei sehr reaktionsträgen Halogeniden wirksame Aktivierung des Magnesiums nach A. v. BAEYER und R. HALLENSLEBEN<sup>7</sup> besteht im wesentlichen darin, daß man das Magnesium in der Wärme und unter Feuchtigkeitsausschluß mit einer dünnen Schichte von Magnesiumjodid über-

<sup>1</sup> J. B. TINGLE, E. E. GORSLINE: J. Amer. chem. Soc. 37, 483 (1907); Chem. Zbl. 1907 II, 30. — F. C. WHITMORE, D. E. BADERTSCHER: J. Amer. chem. Soc. 55, 1559, 4153 (1933); Chem. Zbl. 1933 I, 3917; 1933 II, 3830. Pyridin, Acridin, Picolin.

<sup>2</sup> N. W. CUSA, F. S. KIPPING: J. chem. Ind., Chem. & Ind. 58, Trans 213 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 1363. — Siehe auch H. GILMAN, E. A. ZOELLNER, W. M. SELBY, CH. BOATNER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4], 16), 584 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 3496.

<sup>3</sup> Nach H. GILMAN und R. E. FOTHERGILL kann Jod auch in einzelnen Fällen die Ausbeute von Organomagnesiumhalogeniden beeinflussen bzw. vermindern [Iowa State Coll. J. Sci. 4, 351 (1930); Chem. Zbl. 1931 II, 1122].

<sup>4</sup> H. GILMAN, R. J. VANDERWAL: Bull. Soc. chim. France (4) 45, 344 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 872.

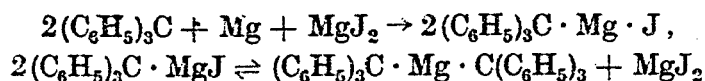
<sup>5</sup> F. TABOURY: Ann. Chim. et Phys. (8) 15, 5 (1908); Chem. Zbl. 1908 II, 1350. — H. GILMAN, J. MERRIAM PETERSON, F. SCHULZE: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 47, 19 (1928); Chem. Zbl. 1928 I, 1516.

<sup>6</sup> H. GILMAN, R. J. VANDERWAL: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48, 160 (1929); Chem. Zbl. 1929 I, 1818. MgBr<sub>2</sub>-ätherat verkürzt die durchschnittliche Bildungszeit des n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr von 7,25 Minuten auf 4,3 Minuten.

<sup>7</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 2759 (1905).

zieht<sup>1</sup>. Da man die Wirksamkeit des so aktivierten Magnesiums durch Waschen mit Äther aufheben kann, führt A. v. BAeyer die Aktivierung nicht allein auf eine Anätzung der Oberfläche, sondern auf eine eigentümliche Lockerung des Gefüges des Metalls zurück, welche nur im Augenblick der Reaktion eintritt. Das Zusammentreffen des wasserfreien Magnesiumjodids mit dem Äther, die Ätheratbildung, ruft eine starke lokale Erwärmung hervor, welche das Magnesium befähigen soll, sich mit den Halogeniden umzusetzen. A. REYCHLER<sup>2</sup> hält es auch für möglich, daß die gelösten Salze oder salzartigen Verbindungen die Innigkeit der Berührung des Halogenalkyls mit dem Magnesium erhöhen. Äther ist in diesem Zusammenhange ein äußerst günstiges Medium, weil er, wie W. SCHLENK und W. SCHLENK jr.<sup>3</sup> hervorgehoben haben, nicht nur das Magnesiumjodid als Ätherat in beträchtlichem Umfange löst, sondern weil er auch in der Lage ist, die auf Grund der Gleichgewichtsbeziehungen<sup>4</sup> zu erwartenden Magnesiumsalze als wenig krystallisationsfreudige Ätherate, die zur Bildung metastabiler übersättigter Lösungen neigen, in Lösung zu erhalten. H. GILMAN und R. H. KIRBY<sup>5</sup> nehmen nicht an, daß sich aus Jod oder den gebildeten Magnesiumjodiden mit den organischen Halogeniden etwa Organojodide bilden, die besonders reaktionsfähig sind, sondern sie vertreten die Meinung, daß die Katalysatoren die Reaktionen durch wasserentziehende Wirkungen beschleunigen.

Die Bedeutung des Magnesiumjodids für die GRIGNARDSche Reaktion haben vor allem M. GOMBERG und W. E. BACHMANN<sup>6</sup> besonders betont. Nach ihren Angaben soll es möglich sein, an Stelle von Jod auch durch Zusatz geringer Mengen von wasserfreiem Magnesiumjodid die Umsetzung zwischen dem Magnesium und dem organischen Halogenid in Gang zu setzen. Es ist W. E. BACHMANN<sup>7</sup> gelungen, nachzuweisen, daß das Radikal Triphenylmethyl mit Magnesium in Gegenwart geringer Mengen von Magnesiumjodid im Sinne der folgenden Reaktionsgleichungen Triphenylmethylmagnesiumjodid zu bilden ver-



mag, während Magnesium direkt ohne Vermittlung des Magnesiumjodids nicht mit dem Radikal reagierte. Es ist demnach in diesem besonderen Falle möglich, ein freies Radikal mit Magnesium unter Vermittlung von Magnesiumjodid in die GRIGNARDSche Verbindung zu verwandeln. Diese Wirkung des Magnesiumjodids in Gegenwart von Magnesium auf die Umsetzung zwischen dem Magne-

<sup>1</sup> Zur Aktivierung erhitzt man 10 g Magnesiumpulver in einem langhalsigen Kjeldahlkolben unter fortwährendem Drehen und Schwenken über einem schwach leuchtenden Dreibrenner und trägt etwa die halbe Gewichtsmenge Jod in Grammportionen ein, wobei man immer abwartet, bis das Jod aufgenommen wurde. Die Temperatur darf dabei jedoch nicht so hoch sein, daß die Masse schmilzt. Für 10 g Magnesium ist die Aktivierung in etwa einer halben Stunde beendet. Der Kolben wird verschlossen, erkalten gelassen und das aktivierte Magnesium, das sich in ein mattgraues Pulver verwandelt hat, unter Feuchtigkeitabschluß aufbewahrt.

<sup>2</sup> Bull. Soc. chim. France (3) 35, 803, 1081 (1906); Chem. Zbl. 1906 II, 1718; Chem. Zbl. 1907 I, 455.

<sup>3</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 923 (1929).

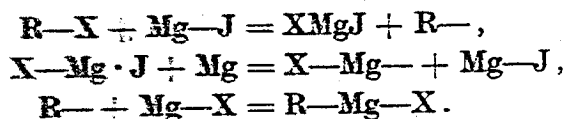
<sup>4</sup> Siehe S. 129.

<sup>5</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16), 577 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 3496.

<sup>6</sup> J. Amer. chem. Soc. 49, 236 (1927); Chem. Zbl. 1927 I, 1451. — Siehe auch A. REYCHLER: Bull. Soc. chim. France (3) 35, 1079 (1906); Chem. Zbl. 1907 I, 455. Nach A. REYCHLER ist Magnesiumjodid ein sehr wirksamer, jedoch gegen Chloroform sehr empfindlicher Katalysator.

<sup>7</sup> W. E. BACHMANN: J. Amer. chem. Soc. 52, 4412 (1930); Chem. Zbl. 1931 I, 776. — Siehe auch M. GOMBERG, W. E. BACHMANN: J. Amer. chem. Soc. 52, 2455 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 1073.

sinn und den organischen Halogeniden führen M. GOMBERG und W. L. BACHMANN auf das intermediäre Auftreten von Radikalen und Magnesiumsubjodid zurück. Dabei soll sich das Magnesiumsubjodid im Sinne einer Kettenreaktion immer wieder von neuem nach folgendem Reaktionsschema bilden.



Allerdings darf die Anwendung des Magnesiumjodids als Katalysator nicht willkürlich verallgemeinert werden; denn H. GILMAN und E. A. ZOELLNER<sup>1</sup> haben gezeigt, daß die Ausbeute bei der Grignardisierung von tertiärem Butylchlorid durch den Zusatz von 0,25 Äquivalenten von Magnesium und Magnesiumjodid sogar herabgedrückt wird.

H. GILMAN und R. H. KIRBY<sup>2</sup> haben noch ein weiteres, in Gegenwart von Benzol und etwas Äther verlaufendes Aktivierungsverfahren mit Jod beschrieben<sup>3</sup>.

Nach Untersuchungen von H. GILMAN und seinen Mitarbeitern<sup>4</sup> ist es auch möglich, die GRIGNARDSche Reaktion durch den Zusatz geringer Mengen einer 12 $\frac{3}{4}$ % Kupfer enthaltenden Magnesium-Kupfer-Legierung, die mit Jod aktiviert wurde<sup>5</sup>, in Gang zu bringen. Aber auch diese Aktivierungsmethode scheint nicht allgemein verwendbar zu sein; denn H. GILMAN und E. A. ZOELLNER<sup>6</sup> haben mitgeteilt, daß man mit reinem Magnesium beim n-Butylbromid, Benzylchlorid, Brombenzol und p-Bromphenol bessere Ausbeuten erhält als mit den äquivalenten Mengen aktivierter oder auch nicht aktivierter Magnesium-Kupfer-Legierung. G. O. JOHNSON und H. ADKINS<sup>7</sup> haben bei einer Untersuchung der Brauchbarkeit von Magnesium-Kupfer-Legierungen zu GRIGNARDSchen Reaktionen darauf hingewiesen, daß das Vorhandensein des Kupfers den Anteil der in den Nebenreaktionen<sup>8</sup> sich bildenden Kohlenwasserstoffe erhöht. Während bei der Umsetzung des Brombenzols kein Einfluß festzustellen war, nehmen die

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 53, 1583 (1931); Chem. Zbl. 1931 I, 3450.

<sup>2</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4], 16), 577 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 3496.

<sup>3</sup> Die Aktivierung des in wasserfreiem Benzol suspendierten Magnesiums erfolgt hier durch Zusatz der halben Gewichtsmenge Jod in Gegenwart von etwas abs. Äther. Wenn die Jodfarbe verschwunden ist, destilliert man die Lösungsmittel ab, erhitzt den Rückstand 5 Minuten auf 150–160°, um das Benzol zu vertreiben, und hebt das aktivierte Magnesium unter Feuchtigkeitsverschluß auf.

<sup>4</sup> H. GILMAN, J. M. PETERSON, F. SCHULZE: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 47, 19 (1927); Chem. Zbl. 1928 I, 1519. — H. GILMAN, LLOYD L. HECK: Bull. Soc. chim. France (4) 45, 250 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 409. — H. GILMAN, N. J. BEABER, H. L. JONES: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48, 597 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 873; H. GILMAN, E. A. ZOELLNER: J. Amer. chem. Soc. 53, 1581 (1931); Chem. Zbl. 1931 I, 3450.

<sup>5</sup> 5 g der gepulverten, 12 $\frac{3}{4}$ % Kupfer enthaltenden Magnesium-Kupfer-Legierung und 1 g Jod werden in einem evakuierten, langhalsigen Pyrexglaskolben bis zum Verschwinden der Jodfarbe unter gutem Schütteln auf etwa 300° erhitzt, wobei jedoch die Masse nicht schmelzen darf. Hierauf läßt man die Masse an der Luft zerfallen. Zur Durchführung der Reaktion wird der Katalysator in folgender Weise vorbereitet: in einem Reagenzglas erhitzt man  $\frac{1}{6}$ – $\frac{1}{2}$  g der vorbereiteten, mit Jod vorbehandelten Legierung so lange, bis keine Dämpfe mehr entweichen, läßt abkühlen und fügt zu der noch warmen Masse die 15–25 proz. ätherische Lösung eines Teiles des Halogenids zu. Wenn die sofort eintretende heftige Reaktion vorüber ist, gießt man den Inhalt des Reagenzglases in das Gefäß, das die Magnesiumspäne und den Rest der ätherischen Lösung des Halogenids enthält.

<sup>6</sup> J. Amer. chem. Soc. 53, 1581 (1931); Chem. Zbl. 1931 I, 3450.

<sup>7</sup> J. Amer. chem. Soc. 53, 1520 (1931); Chem. Zbl. 1931 I, 3449; J. Amer. chem. Soc. 54, 1643 (1932); Chem. Zbl. 1932 II, 1283.

<sup>8</sup> Siehe S. 129.

Ausbeuten an Organomagnesiumhalogeniden in der folgenden Reihe<sup>1</sup> ab:  $C_2H_5J$ ,  $C_6H_5CH_2Cl$ ,  $n-C_4H_9Br$ ,  $n-C_3H_7J$ ,  $C_6H_{11}Br$ , sek.  $C_4H_9Br$ ,  $CH_2=CH\cdot CH_2Br$ . Allylbromid<sup>2</sup> liefert z. B. mit der Magnesium-Kupfer-Legierung nur ein Zehntel der mit reinem Magnesium erzielbaren Ausbeute. Unter dem Einflusse des Kupfers wird die Ausbeute bei allen primären und sekundären Halogeniden, in stärkerem Ausmaße auch bei den Bromiden, in schwächerem Ausmaße bei den Chloriden und am wenigsten bei den Jodiden vermindert. Mit länger werdender Kohlenstoffkette nimmt allerdings der Einfluß des Kupfers ab. Magnesium-Kupfer-Legierungen setzen die Ausbeuten stärker herab als Gemische von Magnesium und Naturkupfer C. Bei tertiären Halogeniden hingegen soll man mit Magnesium-Kupfer-Legierungen eine größere Ausbeute an Organomagnesiumhalogeniden erzielen können.

Eine andere Methode der Beschleunigung der Umsetzung zwischen Magnesium und schwerer reaktionsfähigen organischen Halogeniden, die von manchen Autoren auch als eine Art Oberflächenaktivierung gedeutet wird, geht auf die grundsätzliche Erfahrung zurück, daß die Bildung eines Organomagnesiumhalogenids auch die Bildung einer zweiten, sich schwerer bildenden GRIGNARD-schen Verbindung katalysieren kann. Dazu hat man etwa folgenden Weg eingeschlagen<sup>3</sup>: man beginnt die Reaktion damit, daß man das Magnesium zuerst mit Äthylbromid, also einem sehr reaktionsfähigen Halogenalkyl, kurze Zeit sich umsetzen läßt; hierauf schüttet man die Hauptmenge der ätherischen Lösung, die das Bromäthyl und das schon gebildete Äthylmagnesiumbromid enthält, weg und kann beim Zusatz der ätherischen Lösung des schwer reagierenden Halogenids feststellen, daß die Umsetzung mit dem Magnesium jetzt glatt weiter vor sich geht. Allerdings muß man in diesem Falle die Verunreinigung des Reaktionsproduktes mit den Derivaten aus dem Äthylmagnesiumbromid in Kauf nehmen. In anderen Fällen hat man bei schwer reagierenden organischen Halogeniden mit Erfolg auch direkt einige Tropfen eines leicht reagierenden Halogenids zugesetzt: z. B. Methyljodid bei der Darstellung des  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromids, Benzylchlorid bei der Bildung des Methylmagnesiumchlorids oder Äthylbromid bei der Grignardisierung von Chlorbenzol oder Pinenhydrochlorid. H. W. RUDD und E. E. TURNER<sup>4</sup> haben festgestellt, daß das Chlorbenzol überhaupt nicht auf Magnesium einwirkt, wenn das Magnesium nicht gleichzeitig in heftigster Reaktion von Brombenzol angegriffen wird. Diese Tatsachen haben später V. GRIGNARD und seine Mitarbeiter<sup>5</sup> dazu geführt,

<sup>1</sup> H. GILMAN und E. A. ZOELLNER bemerken dazu, daß durch geringe nur zu Aktivierungszwecken benützte Mengen der Magnesium-Kupfer-Legierung kein Einfluß auf die Ausbeuten zu befürchten sein soll. *J. Amer. chem. Soc.* 53, 1581 (1931); *Chem. Zbl.* 1931 I, 3450.

<sup>2</sup> Siehe auch E. SPÄTH: *Mh. Chem.* 34, 1965 (1913); *Chem. Zbl.* 1914 I, 869, über die Einwirkung des Allylbromids auf die Organomagnesiumverbindung. — Siehe weiter W. KRESTINSKY: *Ber. dtsch. chem. Ges.* 55, 2754, 2762, 2770 (1922). — H. GILMAN, J. H. McGLUMPHY: *Bull. Soc. chim. France* [4] 43, 1322 (1928); *Chem. Zbl.* 1929 I, 1102. — J. MEISENHEIMER, J. CASPER: *Ber. dtsch. chem. Ges.* 54, 1655 (1921); *Chem. Zbl.* 1921 III, 469.

<sup>3</sup> Siehe z. B. P. EHRlich, F. SACHS: *Ber. dtsch. chem. Ges.* 36, 4296 (1903). — F. SACHS, L. SACHS: *Ebenda* 38, 516 (1905). — J. HOUBEN: *Ebenda* 39, 1746, 1748 (1906). — A. HESSE: *DRP.* 189476, *Chem. Zbl.* 1908 I, 685; *Ber. dtsch. chem. Ges.* 39, 1147 (1906); *Chem. Zbl.* 1906 I, 1424. — Siehe auch W. PROOST, J. P. WIBAUT: *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 59, 971 (1940); *Chem. Zbl.* 1941 I, 204, 3252; 1940 I, 3252; 1938 I, 3338. <sup>4</sup> *J. chem. Soc. [London]* 1928, 686; *Chem. Zbl.* 1928 I, 2709.

<sup>5</sup> V. GRIGNARD, H. CLEMENT, HU-CHIA-HSI, D. Y. CHANG: *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 198, 625, 2218 (1934); *Chem. Zbl.* 1934 I, 2420; *Chem. Zbl.* 1934 II, 2670. — Siehe auch E. URION: *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 198, 1244 (1934); *Chem. Zbl.* 1934 I, 3728.

die Methode der *Mitführung* für organische Halogenide zu entwickeln, die mit dem Magnesium sehr schwer reagieren. Dabei läßt man gleichzeitig mit dem schwer reaktionsfähigen Halogenid ein sehr leicht reagierendes *Hilfshalogenid* auf das Magnesium einwirken, das das schwer reaktionsfähige Halogenid mit zur Reaktion bringt. Praktisch wertvoll dürfte diese Methode jedoch wohl nur dann sein, wenn die chemischen Eigenschaften der aus den nebeneinander entstehenden GRIGNARDSchen Verbindungen sich bildenden Körper so große Unterschiede aufweisen, daß man die Reaktionsprodukte leicht voneinander trennen kann. Zur Erklärung der Wirkung des Hilfshalogenids hat V. GRIGNARD die Hypothese aufgestellt, daß die Ätherate der gebildeten Organomagnesiumhalogenide in Lösung Doppelmoleküle bilden. Wenn sich nun zu so einem Doppelmolekül die sehr leicht lösliche Magnesiumverbindung eines leicht reagierenden Halogenids mit der schwerlöslichen Magnesiumverbindung eines schwer reagierenden Halogenids vereinigen, besteht die Möglichkeit, daß das sonst schwerlösliche Organomagnesiumhalogenid als Doppelverbindung nun löslich wird. Man kann dann auch verstehen, daß die Oberfläche des Magnesiums dadurch gereinigt und von schwerlöslichen Stoffen befreit wird, die sonst das Magnesium umhüllen und den weiteren Angriff des Halogenids verhindern könnten<sup>1</sup>.

Auch H. GILMAN und seine Mitarbeiter haben gezeigt, daß die Bildung von Arylmagnesiumhalogeniden durch die gleichzeitige Bildung der leichter entstehenden Alkylmagnesiumhalogenide katalytisch beschleunigt werden kann<sup>2</sup>.

In einzelnen Fällen, in denen es nicht gelingt, die Umsetzung des Magnesiums mit dem Halogenid durch Jod in Gang zu bringen, soll sich nach R. M. HUFFERD<sup>3</sup> ein Körnchen Aluminiumbromid bzw. Aluminiumchlorid<sup>4</sup> als Katalysator bewährt haben. Für die Umsetzungen von Chlorbenzol und seiner Homologen in Abwesenheit von Äther bei erhöhten Temperaturen nennt ein Patent auch Kupferchlorid, Silberchlorid oder Aluminiumchlorid als Aktivatoren<sup>5</sup>. Nach K. ANDRIANOW und D. GRIBANOWA<sup>6</sup> soll Kieselsäureäthylester geeignet sein, auch in indifferenten Lösungsmitteln die Umsetzung zwischen Magnesium und den organischen Halogeniden in Gang zu bringen. Die Umsetzung zwischen Magnesium und den verschiedenen Halogeniden wurde nicht nur auf beschleunigende, sondern auch im Hinblick auf *verzögernde* oder allgemeine Einflüsse untersucht; so hat A. REYCHLER<sup>7</sup> gezeigt, daß Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Monochlordimethyläther, Bromoform, Aceton und Essigester die Reaktion zwischen den Halogenalkylen und Magnesium in ätherischer Lösung verzögern, ja sogar den Fortgang der Umsetzung verhindern können. Beim Studium verschiedener Einflüsse auf die Bildungszeit der GRIGNARDSchen Verbindungen haben H. GILMAN und R. J. VANDERWAL<sup>8</sup> festgestellt, daß trockene, kohlenstofffreie Luft, gepulvertes Glas, Quecksilber in Form von Kügelchen und Gummi ohne besonderen Einfluß

<sup>1</sup> Siehe auch H. GILMAN, R. J. VANDERWAL: Bull. Soc. chim. France (4) 45, 135 (1929); Chem. Zbl. 1929 I, 2630.

<sup>2</sup> E. L. ST. JOHN, N. B. ST. JOHN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 585 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 1929.

<sup>3</sup> J. Amer. chem. Soc. 49, 1845 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 1240.

<sup>4</sup> G. G. JOHNSON und H. ADKINS haben darauf hingewiesen, daß die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Darstellung der GRIGNARDSchen Körper durch die Anwesenheit von Kupfer oder Zink oder von Metallchloriden, wie HgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, stark beeinflusst wird [J. Amer. chem. Soc. 54, 1943 (1932); Chem. Zbl. 1932 II, 1282].

<sup>5</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 807 632; Chem. Zbl. 1937 I, 4022.

<sup>6</sup> Chem. Zbl. 1938 II, 3674.

<sup>7</sup> Bull. Soc. chim. France (3) 85, 803, 1079 (1906); Chem. Zbl. 1906 II, 1718; 1907 I, 455; Bull. Soc. chim. France (4) 1, 1198 (1907); Chem. Zbl. 1908 I, 716.

<sup>8</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48, 160 (1929); Chem. Zbl. 1929 I, 1818.

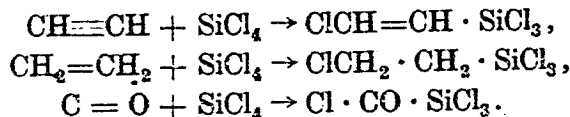


waren. Sättigung des Äthers mit trockenem Sauerstoff erzeugte eine geringe Verzögerung, Kohlendioxyd hatte einen geringen, Chlorwasserstoff und vor allem Feuchtigkeitsspuren in den Reagenzien oder in der Luft einen starken, verzögernden Einfluß. Auch Kohlenwasserstoffe, wie Benzol oder Petroläther wirkten beträchtlich verzögernd<sup>1</sup>.

Bei der Darstellung von sekundärem Butylmagnesiumbromid haben P. FREUNDLER und E. DAMOND<sup>2</sup> gezeigt, daß man die Reaktion durch Zusatz eines Tropfens Schwefelkohlenstoff mäßigen kann. Diese Erfahrung haben auch bei anderen Halogeniden F. C. WHITMORE und D. E. BADERTSCHER<sup>3</sup> bestätigen können. Sie zeigten weiter, daß man die Ausbeute an primären und sekundären Alkylmagnesium-bromiden bzw. -jodiden durch den Zusatz einer geringen Menge Schwefelkohlenstoff vergrößern kann<sup>4</sup>. Die Ausbeutensteigerung ist in den konzentrierteren ätherischen Lösungen der Halogenide am größten; sie ist von einer merklichen Abnahme des sich bei diesen Reaktionen sonst entwickelnden Gasvolumens begleitet. Tertiäres Butylbromid lieferte auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff nur unsichere Ergebnisse. Alkylchloride hingegen scheinen gegen den Zusatz geringer Schwefelkohlenstoffmengen empfindlich zu sein; es genügen da schon ganz geringe Mengen Schwefelkohlenstoff, um die Reaktion zum Stillstand zu bringen.

### 3. Anlagerung von Siliciumtetrachlorid.

Nach I. I. STETTER<sup>5</sup> soll es möglich sein, Siliciumtetrachlorid an Acetylen, Äthylen, die entsprechenden Homologen beider Kohlenwasserstoffe sowie an Kohlenoxyd unter dem katalytischen Einflusse von  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3 + \text{HgO}$  bzw.  $\text{Al}_2\text{OCl}_4$  oder Metallchloriden anzulagern, wobei folgende Typen von Siliciumverbindungen entstehen sollen:



### 4. Anlagerung von Arsenhalogeniden.

Die Anlagerung von Arsentrichlorid an das Acetylen führt zu Verbindungen, die in die Reihe der Gaskampfstoffe gehören und schon im Laufe des Weltkrieges in verschiedenen Ländern eingehend bearbeitet wurden<sup>6</sup>.

In einem Berichte über Arbeiten aus den Jahren 1916 und 1917 teilten H. WIELAND und A. BLOEMER<sup>7</sup> mit, daß die Anlagerung von Arsentrichlorid an Acetylen nur unter dem katalytischen Einfluß von Aluminiumchlorid möglich ist. Dabei entstehen nebeneinander folgende Anlagerungsprodukte: das  $\beta$ -Chlor-

<sup>1</sup> Über den Einfluß von Natrium, Halogeniden der Schwermetalle,  $\beta$ -Bromäthyläther, Jodmethyl, Essigester, p-Chlorjodbenzol auf die Umsetzung zwischen Magnesium und  $\beta$ -Bromstyrol siehe H. GILMAN, J. M. PETERSON, F. SCHULZE: *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 47, 19 (1928); *Chem. Zbl.* 1928 I, 1519.

<sup>2</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 141, 830 (1905); *Chem. Zbl.* 1906 I, 130; *Bull. Soc. chim. France* (3) 85, 106 (1906); *Chem. Zbl.* 1906 I, 997.

<sup>3</sup> J. Amer. chem. Soc. 55, 4158 (1933); *Chem. Zbl.* 1933 II, 3830.

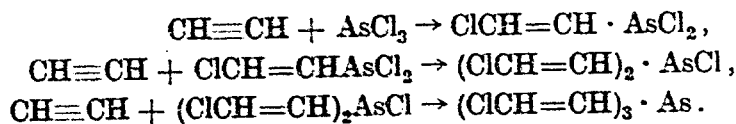
<sup>4</sup> Als maximale Ausbeuten konnten erzielt werden: vom Isopropylbromid 88,3%, vom Isopropyljodid 79,0%, vom Isobutylbromid 88,5%, vom sek. Butylbromid 84,8%, vom Caprylbromid 71,2%, vom sek. Butylchlorid 79,6% und vom tert. Butylbromid 44,5%.

<sup>5</sup> Russ. P. 44934, *Chem. Zbl.* 1936 I, 4502.

<sup>6</sup> Siehe z. B. ST. J. GREEN, TH. SL. PRICE: *J. chem. Soc. [London]* 119, 448 (1921); *Chem. Zbl.* 1921 III, 292. — F. G. MANN, W. S. POPE: *J. chem. Soc. [London]* 121, 1754 (1922); *Chem. Zbl.* 1923 I, 403.

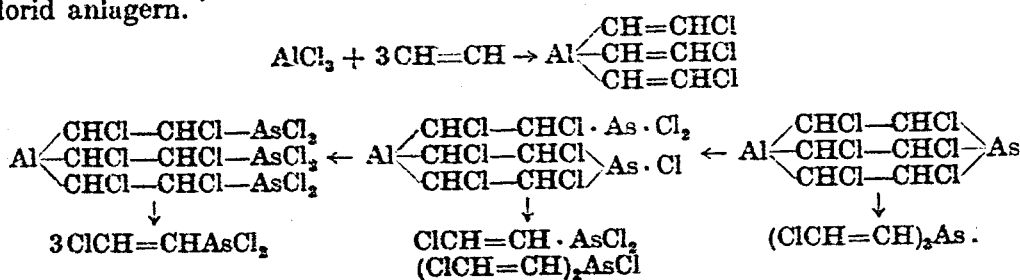
<sup>7</sup> *Liebigs Ann. Chem.* 431, 30 (1923); *Chem. Zbl.* 1923 I, 1313.

vinyl-arsindichlorid, das Di-( $\beta$ -chlorvinyl)-arsin-chlorid und das Tri-( $\beta$ -chlorvinyl)-arsin. Die Darstellung des Di-( $\beta$ -chlorvinyl)-arsinchlorids, wenn auch scheinbar in noch nicht ganz reiner Form, hat nach demselben Verfahren auch O. A. DAFERT<sup>1</sup> beschrieben.



Über den Mechanismus dieser Anlagerungsreaktion wurden folgende zwei Ansichten geäußert:

1. W. L. LEWIS und G. A. PERKINS<sup>2</sup> meinen, daß sich zuerst das Aluminiumchlorid an das Acetylen anlagert; im weiteren Verlaufe der Reaktion können sich nun an diese Anlagerungsverbindung ein oder mehrere Moleküle Arsen-trichlorid anlagern.

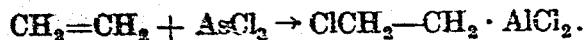


Die Chlorvinylarsinverbindungen entstehen nach Wiederabspaltung des Aluminiumchlorids aus diesen Komplexen.

2. W. W. und A. S. NEKRASSOW<sup>3</sup> hingegen vertreten die Ansicht, daß am Acetylen eine regelrechte FRIEDEL-CRAFTSche Reaktion eintritt, bei der im ersten Stadium die Substitution eines Wasserstoffrestes des Acetylens durch den  $\text{AsCl}_2$ -rest erfolgt; erst im zweiten Stadium der Reaktion führt die Anlagerung von Chlorwasserstoff zum  $\beta$ -Chlorvinyl-arsindichlorid.



Für diese Auffassung des Reaktionsverlaufes scheint auch die Tatsache zu sprechen, daß es möglich ist, wenn auch in sehr schlechten Ausbeuten, aus Äthylen und Arsen-trichlorid das Chloräthylarsin-dichlorid darzustellen, dessen Bildung über ein primäres Aluminiumchloridanlagerungsprodukt nicht erklärt werden kann<sup>4</sup>.



Für den Verlauf dieser Anlagerungsreaktion ist es weiter bemerkenswert, daß das in Arsenhalogenid enthaltene Halogen über die Natur des Halogens im Halogenvinylarsinderivat entscheidet. Arsenbromid gibt in Gegenwart von Aluminiumchlorid Bromvinylarsinbromid, während Arsen-trichlorid auch in Gegenwart von Aluminiumbromid Chlorvinylarsinchlorid bildet<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> Mh. Chem. 40, 313 (1919); Chem. Zbl. 1920 I, 111.

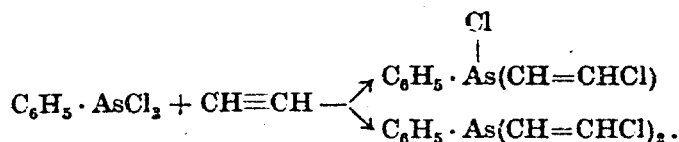
<sup>2</sup> J. Ind. Engng. Chem. 15, 290 (1923); Chem. Zbl. 1924 I, 2093. — W. L. LEWIS, H. W. STIEGLER: Amer. chem. Soc. 47, 2546 (1925); Chem. Zbl. 1926 I, 677.

<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1816 (1928).

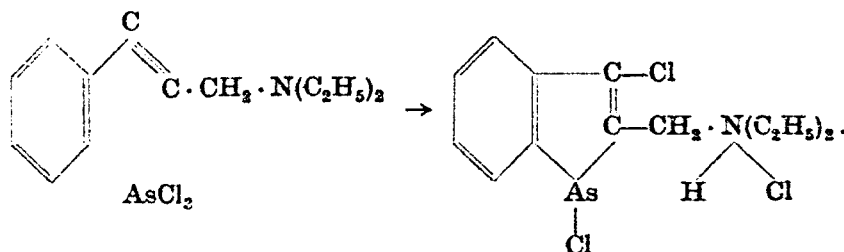
<sup>4</sup> R. R. RENSSEAW, J. C. WARE: J. Amer. chem. Soc. 47, 2989 (1925); Chem. Zbl. 1926 I, 1525.

<sup>5</sup> W. L. LEWIS, H. W. STIEGLER: J. Amer. chem. Soc. 47, 2546 (1925); Chem. Zbl. 1926 I, 675. — Siehe auch E. SCHMIDT: Bull. Soc. de France (4) 41, 49 (1927); Chem. Zbl. 1927 I, 1815. Darstellung des Tri[ $\beta$ -bromvinyl]arsins.

In gleicher Weise kann man auch substituierte Chlorarsine, z. B. Phenyl-dichlorarsin in Gegenwart von Aluminiumchlorid an Acetylen anlagern, wobei Phenyl- $\beta$ -chlorvinyl-chlorarsin bzw. Phenyl-di[ $\beta$ -chlorvinyl]arsin entstehen<sup>1</sup>.



Ein anderes Beispiel der Anlagerung von Arsen trichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid beschreibt C. MANNICH<sup>2</sup> beim Chlorhydrat des 1-Phenyl-3-diäthyl-amino-propins. Dabei entsteht das 2-(Diäthylamino-methyl)-1,3-dichlor-arsindol-hydrochlorid.



## 5. Katalytische Einflüsse bei der Bildung von Oniumverbindungen.

### a) Ammoniumsalze.

Die Kinetik der Bildung quartärer Ammoniumsalze durch Anlagerung organischer Ester anorganischer Säuren an tertiäre Amine, vor allem aber die Anlagerung verschiedener organischer Halogenide an tertiäre Amine, ist an einer großen Reihe von Beispielen entsprechend der fortschreitenden Erkenntnis über den Mechanismus der chemischen Reaktionen wiederholt sehr eingehend untersucht worden<sup>3</sup>. Im Rahmen dieser Untersuchungen hat man die Anlagerung der verschiedenartigsten Halogenide, wie z. B. der aliphatischen Halogenide<sup>4</sup>, der Seitenkettenhalogenide<sup>5</sup>,

<sup>1</sup> A. FR. HUNT, E. E. TURNER: J. chem. Soc. [London] 127, 996 (1925); Chem. Zbl. 1925 II, 546.

<sup>2</sup> Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 273, 275 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 695.

<sup>3</sup> Siehe z. B. folgende neuere Arbeiten: Anlagerungen in der Gasphase: E. A. MOELWYN HUGHES, C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] 1932, 230; Chem. Zbl. 1932 I, 1869 oder A. GLADISHEV, J. SYRKIN: Chem. Zbl. 1938 II, 841. Anlagerungen in Lösung: C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] 1935, 1111; Chem. Zbl. 1936 I, 2890. — C. A. WINKLER, C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] 1935, 1147; Chem. Zbl. 1936 I, 2890. — C. N. HINSHELWOOD, K. J. LAIDLER, E. W. TIMM: J. chem. Soc. [London] 1938, 848; Chem. Zbl. 1938 II, 2248. — K. J. LAIDLER, C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] 1938, 858; Chem. Zbl. 1938 II, 2249 oder W. C. DAVIES, W. P. G. LEWIS: J. chem. Soc. [London] 1934, 1599 (1935); Chem. Zbl. 1935 I, 1203.

<sup>4</sup> Siehe z. B. N. MENSCHUTKIN: Z. physik. Chem. 6, 43 (1890); Chem. Zbl. 1890 II, 573; Ber. dtsh. chem. Ges. 23, Ref. 620 (1890). — P. WALDEN: Elektrochemie nicht-wässriger Lösungen, S. 402. Leipzig 1924. — FR. ST. LONG: J. chem. Soc. [London] 99, 2164 (1911); Chem. Zbl. 1912 I, 581. — E. R. THOMAS: J. chem. Soc. [London] 102, 594 (1913); Chem. Zbl. 1913 II, 256. — S. EAGLE, J. C. WARNER: J. chem. Soc. [London] 61, 488 (1939); Chem. Zbl. 1939 I 4452.

<sup>5</sup> Siehe z. B. H. v. HALBAN: Z. physik. Chem. 67, 129 (1909); 84, 129 (1913); Chem. Zbl. 1909 II, 1186; 1918 II, 737. — J. DEXTER, H. MCCOMBIE, H. A. SCARBOROUGH: J. chem. Soc. [London] 123, 1229 (1923); Chem. Zbl. 1924 I, 334. — R. G. W. NORRISH, FR. F. P. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1928, 129; Chem. Zbl. 1928 I, 2040. — D. H. PEACOCK: J. chem. Soc. [London] 1924, 1975; 1925, 2177; 1935, 16; Chem. Zbl. 1925 I, 42; 1926 I, 626; 1935 I, 3276. — D. H. PEACOCK, PO THA: J. chem. Soc. [London] 1937, 955; Chem. Zbl. 1937 II, 2671. — Siehe auch die Arbeiten von J. W. BAKER im nächsten Zitat.

der Phenacylhalogenide<sup>1</sup> und der Halogencarbonsäureester<sup>2</sup>, an verschiedenartig gebaute tertiäre Amine sowie die Ringschlußreaktionen der  $\omega$ -Halogenalkylamine<sup>3</sup> sehr eingehend studiert. Es soll im Rahmen dieses Beitrages nicht näher auf die umfangreichen und mühevollen Untersuchungen über den Einfluß der Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung quartärer Ammoniumsalze eingegangen werden<sup>4</sup>; es soll hier vielmehr nur die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerung organischer Halogenide an tertiäre Basen durch Lösungsmiteleinflüsse und durch sonstige Katalysatoren besprochen werden.

Die Untersuchungen dieser Anlagerungsreaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln haben zu der Erkenntnis geführt, daß die *Lösungsmittel* großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerung ausüben können<sup>5</sup>. Die Anlagerung von Jodäthyl an Triäthylamin vollzieht sich in *Äthylalkohol* 200mal, in *Acetophenon* 718mal, in Benzylalkohol 742mal und in *Acetonitril* 5000mal schneller als in Hexanlösung; die Geschwindigkeit der Anlagerung von p-Nitrobenzylchlorid an Trimethylamin wird durch Zusatz von *Nitromethan* auf das 9300fache gesteigert.

Die allgemeine, zusammenfassende Darstellung der Lösungsmiteleinflüsse auf katalytisch beschleunigte Reaktionen erfolgt im Handbuche der Katalyse

<sup>1</sup> J. W. BAKER: J. chem. Soc. [London] 1931, 2416; 1932, 1148, 2631; 1933, 1128; 1934, 987; 1935, 519, 1849, 1844, 1847; Chem. Zbl. 1932 I, 56; 1932 II, 2639; 1933 I, 221; 1934 I, 685; 1935 I, 3263; 1936 I, 1841; 1936 II, 955, 356, 957.

<sup>2</sup> J. DEXTER, H. McCOMBIE, H. A. SCARBOROUGH: J. chem. Soc. [London] 123, 1229 (1923); Chem. Zbl. 1924 I, 334. — L. P. HAMMET, H. L. PFLUGER: J. Amer. chem. Soc. 55, 4079 (1933); Chem. Zbl. 1933 II, 3828. — L. N. DIAKANOWA-SCHULZ: Chem. Zbl. 1930 II, 3028. — M. P. SCHUBERT: J. biol. Chemistry 116, 437 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 4765.

<sup>3</sup> H. FREUNDLICH, A. KRESTOVNIKOW: Z. physik. Chem. 76, 79 (1911); Chem. Zbl. 1911 I, 1217. — H. FREUNDLICH, M. B. RICHARDS: Z. physik. Chem. 79, 681 (1912); Chem. Zbl. 1912 II, 234. — F. FREUNDLICH, W. NEUMANN: Z. physik. Chem. 87, 69 (1914); Chem. Zbl. 1914 I, 1739. — H. FREUNDLICH, H. KROEPFELIN: Z. physik. Chem. 122, 39 (1926); Chem. Zbl. 1926 II, 1363. — H. FREUNDLICH, G. SALOMON: Z. physik. Chem., Abt. A 166, 161, 179 (1933); Chem. Zbl. 1933 II, 3531, 3532. — G. SALOMON: Trans. Faraday Soc. 32, 153 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 3284; Helv. chim. Acta 19, 743 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 3284.

<sup>4</sup> Siehe Anm. 5, S. 139; Anm. 1, 2, S. 140. — Siehe z. B. auch O. WESTPHAL, D. JERCHEL: Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 1002 (1940). Anlagerung von höheren 1-Chlorparaffinen an tertiäre Amine.

<sup>5</sup> Siehe z. B. N. MENSCHUTKIN: Z. physik. Chem. 6, 43 (1890); Chem. Zbl. 1890 II, 573; Ber. dtsh. chem. Ges. 23, Ref. 620 (1890). — H. v. HALBAN: Z. physik. Chem. 67, 129 (1909); Chem. Zbl. 1909 II, 1186; Z. physik. Chem. 84, 129 (1913); Chem. Zbl. 1913 II, 737. — P. WALDEN: Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, S. 402. Leipzig 1924. Die Kinetik der Umsetzung zwischen  $\text{JC}_2\text{H}_5$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  in Alkohol-Wasser-Gemischen steht in Übereinstimmung mit der allgemeinen Theorie der Säure- und Basenkatalyse: S. EAGLE, J. C. WARNER: J. Amer. chem. Soc. 61, 488 (1939); Chem. Zbl. 1939 I, 4452. Besonders bemerkenswert sind Vergleiche der Lösungsmiteleinwirkung in der flüssigen Phase mit Reaktionen, die in der Gasphase durchgeführt wurden: E. A. MOELWYN HUGHES, C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] 1932, 230; Chem. Zbl. 1932 I, 1869. — A. GLADISHEV, J. SYRKIN: Chem. Zbl. 1938 II, 841. Über die Untersuchung von Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit durch Lösungsmittelgemische siehe z. B.: A. v. HEMPTINNE, A. BEKAERT: Z. physik. Chem. 28, 225 (1899); Chem. Zbl. 1899 I, 329, 814. — J. DEXTER, H. McCOMBIE, H. A. SCARBOROUGH: J. chem. Soc. [London] 123, 1229 (1923); Chem. Zbl. 1924 I, 334. — H. McCOMBIE, H. M. ROBERTS, H. A. SCARBOROUGH: J. chem. Soc. [London] 127, 753; Chem. Zbl. 1925 II, 1. — H. McCOMBIE, H. A. SCARBOROUGH, F. F. P. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1927, 802; Chem. Zbl. 1927 II, 50. — G. E. MUCHIN, G. R. WINOGRADOW: Chem. Zbl. 1925 I, 193. — G. E. MUCHIN, J. KRIWOBABKO: Ebenda 1926 I, 564. — G. E. MUCHIN, R. GINSBURG, CH. MOISSEJEWA: Ebenda 1926 II, 2376. — G. E. MUCHIN, CH. MOISSEJEWA: Ebenda 1928 I, 145. — G. E. MUCHIN, L. KARLSSON, L. STEIN: Ebenda 1928 I, 145. — R. GINSBURG, G. MUCHIN: Ebenda 1928 I, 146.

von berufener Seite (siehe z. B. den Beitrag von R. P. BELL im 2. Bande: Katalyse in Lösungen). In diesem speziellen Falle ist hier nur zu sagen, daß man eine für alle Lösungsmittel und für alle zu quartären Basen führenden Anlagerungsreaktionen geltende Erklärung der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Lösungsmittel noch nicht geben kann. Man hat sich aber bemüht, Beziehungen zwischen der Größe der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit und gewissen Eigenschaften der Lösungsmittel herauszuarbeiten.

Schon N. MENSCHUTKIN<sup>1</sup>, der diese Fragen zuerst untersuchte, hat festgestellt, daß je nach der Konstitution des Lösungsmittels verschiedene Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit auftreten. Ausgehend von den Kohlenwasserstoffen (Hexan und Benzol) steigt die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe folgender Lösungsmitteltypen:

Kohlenwasserstoffe < Äther < Ester < Alkohole < Ketone.

In homologen Reihen tritt mit steigendem Molekulargewicht eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit ein. Im Lösungsmittelmolekül vorhandene ungesättigte oder aromatische Gruppen bedingen größere Reaktionsgeschwindigkeiten als gesättigte und aliphatische Systeme. Ein Vergleich zwischen den halogenierten Benzolen und sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln der aromatischen Reihe zeigte, daß vor allem sauerstoffhaltige Lösungsmittel die Reaktionsgeschwindigkeiten erhöhen können.

Man hat auch versucht, Beziehungen zwischen den physikalischen Größen der Lösungsmittel und der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Lösungsmittel aufzufinden und hat dabei besonderen Wert auf das Studium der Löslichkeiten<sup>2</sup>, der Viscositäten, der Dielektrizitätskonstanten<sup>3</sup> und Dipolmomente<sup>4</sup> der Lösungsmittel gelegt, ohne jedoch auch hier zu allgemein gültigen Gesetzmäßigkeiten zu kommen. In einer eingehenden Untersuchung haben H. G. GRIMM, H. RUF und H. WOLFF<sup>5</sup> die Beziehungen zwischen der Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Bau der Lösungsmittelmoleküle, ihrer Größe, ihrer Deformierbarkeit und ihren Symmetrieverhältnissen zu ergründen versucht und dabei neue Gesichtspunkte für die Ordnung und Gruppierung der Lösungsmittel herangezogen; hierbei konnten folgende Ergebnisse erzielt werden: in Kohlenwasserstoffen, also in Stoffen hoher elektrischer Symmetrie ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerungsreaktionen meist gering. In der Reihe der in ihrem Bau und in ihren Symmetrieeigenschaften sehr ähnlichen Monohalogenbenzole steigen mit zunehmender Größe und Deformierbarkeit der Lösungsmittelmoleküle die Reaktionsgeschwindigkeiten. Bei den isomeren in ihrer Größe und in ihrer Deformierbarkeit gleichen

<sup>1</sup> Z. physik. Chem. 6, 43 (1890); Chem. Zbl. 1890 II, 573. — Siehe weiter auch H. v. HALBAN: Z. physik. Chem. 84, 129 (1913); Chem. Zbl. 1913 II, 737. — P. WALDEN: Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, S. 402. Leipzig 1924.

<sup>2</sup> Siehe z. B. O. DIMROTH: Liebigs Ann. Chem. 399, 91 (1913); Chem. Zbl. 1913 II, 876. — P. WALDEN: Z. physik. Chem. 61, 633 (1908); Chem. Zbl. 1908 I, 1242. — Siehe aber dagegen H. v. HALBAN: Z. physik. Chem. 67, 129 (1909); 84, 129 (1913); Chem. Zbl. 1909 II, 1186; 1913 II, 737.

<sup>3</sup> Siehe z. B. P. WALDEN: Z. physik. Chem. 61, 633 (1908); Chem. Zbl. 1908 I, 1242; Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, S. 402. Leipzig 1924. — J. A. HAWKINS: J. chem. Soc. [London] 121, 1170, Chem. Zbl. 1922 III, 1349. — H. v. HALBAN: Z. physik. Chem. 84, 129 (1913); Chem. Zbl. 1913 II, 737.

<sup>4</sup> R. N. KERR: J. chem. Soc. [London] 1929, 239 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 825. — G. SCHEIBE, E. FELGER, G. RÖSSLER: Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1406 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 1002. — W. HEROLD, K. L. WOLF: Z. physik. Chem., Abt. B 12, 200 (1931); Chem. Zbl. 1931 I, 2838.

<sup>5</sup> Z. physik. Chem., Abt. B 18, 301 (1931); Chem. Zbl. 1931 II, 1964.

Dichlorbenzolen gehen die Reaktionsgeschwindigkeiten parallel mit der Asymmetrie der Moleküle, das ist parallel mit den Dipolmomenten. Bei der vergleichenden Untersuchung der Wirkung von Diphenyläther, Diphenylamin und Diphenylmethan, als der Wirkung von Lösungsmittelmolekülen, die zwar ähnlichen Bau, ähnliche Größe und Deformierbarkeit, aber verschiedene Symmetrie einzelner Stellen des Moleküls besitzen, gingen die Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten nicht parallel mit den Dipolmomenten, sie zeigten vielmehr denselben Gang wie die Schmelz- und Siedepunkte. Es ist wahrscheinlich, daß der asymmetrische Bau einzelner Molekülstellen auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen ausschlaggebenden Einfluß ausüben kann. Die meisten Lösungsmittel mit hohen Dipolmomenten erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeiten der Anlagerungsreaktionen stark, doch läßt sich auch hier nicht ein direkter allgemeingültiger Zusammenhang zwischen dem Dipolmoment des Lösungsmittels und der Reaktionsgeschwindigkeit erkennen.

Man hat sich auch bemüht, die Veränderungen der reagierenden Moleküle direkt durch die Untersuchung der Ultraviolettabsorption zu messen und in vergleichbarer Form darzustellen. G. SCHEIBE<sup>1</sup> hat mit seinen Mitarbeitern bei der Anlagerung von Jodäthyl an Triäthylamin folgendes festgestellt: da die Moleküle der tertiären Amine so aktiv sind, daß sie fast momentan freie Säuren anlagern können, muß zum Eintritt der Reaktion nur das Jodäthyl in den aktiven Zustand versetzt werden, ein Vorgang, den die einzelnen Lösungsmittel in verschiedenem Ausmaße erleichtern. Wenn man in diesem Zusammenhang nun die Wirkung der Alkohole als Lösungsmittel nicht mit in die Betrachtung einbezieht, kann man zwischen der Geschwindigkeitssteigerung der Anlagerungsreaktion in Äther, Acetal, Äthylacetat, Acetonitril und der zunehmenden Verschiebung des Schwerpunktes der Jodäthylbanden eine deutliche Parallelität feststellen; die vorliegenden Erfahrungen deuten darauf hin, daß die Ursache dieser Erscheinungen in der *Deformation* der gelösten Moleküle der Reaktionspartner durch das Kraftfeld der Lösungsmittelmoleküle zu suchen ist. W. HEROLD und K. L. WOLF<sup>2</sup> führen in ähnlicher Weise die Wirkung der Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit, auf die Bildung von Solvatisierungskomplexen zurück; dabei kann die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit herbeigeführt werden durch Momentvergrößerung infolge von Assoziationen oder durch Deformation eines oder mehrerer Reaktionspartner. Da diese Komplexbildung auch die Ursache der Verschiebung der Absorptionsbanden ist, kann man eine annähernde Parallelität zwischen Verschiebung und Reaktionsbeeinflussung erwarten. Die Differenz, die zwischen der Lage des Maximums einer Absorptionsbande des freien polaren Moleküls (etwa in Heptanlösung) und dem Maximum der Bande in Lösungsmitteln mit permanentem Dipolmoment entsteht, ist ein Maß für die Größe der Kraftwirkungen zwischen den Dipolgruppen der einzelnen Moleküle. W. HEROLD und K. L. WOLF haben nun festgestellt, daß die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit der Tetraäthylammoniumsalzbildung in verschiedenen Alkoholen annähernd parallel verläuft mit den Verschiebungen, die das Absorptionsspektrum des Propionaldehyds in denselben Alkoholen als Lösungsmittel erleidet.

Die Bildung der quartären Ammoniumsalze kann man außer durch Lösungsmiteleinflüsse auch durch Katalysatoren beschleunigen.

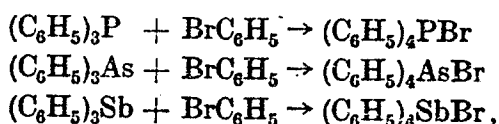
<sup>1</sup> G. SCHEIBE, E. FELGER, G. RÖSSLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1406 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 1002. — G. SCHEIBE, G. RÖSSLER, F. BACKENKÖHLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 586 (1925). — G. SCHEIBE, R. RÖMER, G. RÖSSLER: Ebenda 59, 1321 (1926). — G. SCHEIBE, F. BACKENKÖHLER, A. ROSENBERG: Ebenda 59, 2617 (1926).

<sup>2</sup> Z. physik. Chem., Abt. B 12, 200 (1931); Chem. Zbl. 1931 I, 2838.

Durch Zusatz geringer Mengen von Eisenchlorid oder Kupferchlorid läßt sich Chlormethyl viel schneller an Pyridin anlagern, als ohne Zusatz dieser Katalysatoren<sup>1</sup>; allerdings begünstigen diese Zusätze auch die Bildung störender Verunreinigungen.

b) Phosphonium-, Arsonium-, Stibonium-salze.

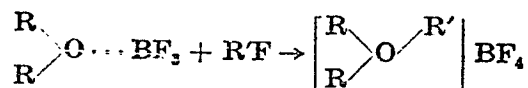
Nach den Angaben von J. CHATT und FR. G. MANN<sup>2</sup> ist es möglich, unter dem katalytischen Einflusse von Aluminiumchlorid an Triphenylphosphin, Triphenylarsin und Triphenylstibin Brombenzol anzulagern:



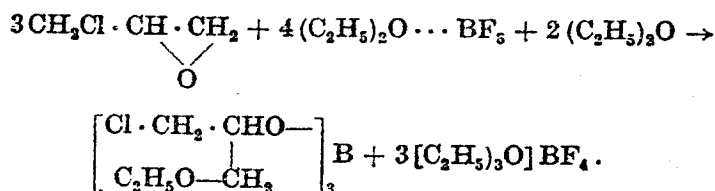
dabei entstehen die entsprechenden Tetraphenyl-phosphonium-, -arsonium- und -stibonium-salze. Nach diesem Verfahren konnte jedoch weder an Triphenylamin noch an Pyridin oder an Triphenylwismut Brombenzol angelagert werden.

c) Oxoniumsalze.

An einfache aliphatische Äther kann man Halogenalkyle direkt nicht anlagern. H. MEERWEIN hat mit seinen Mitarbeitern<sup>3</sup> gezeigt, daß es möglich ist, aus einfachen Äthern und Halogenalkylen Trialkyloxoniumsalze darzustellen, wenn man die Anlagerung zur Oxoniumverbindung mit der gleichzeitigen Bildung eines Komplexes koppelt; die Borfluoridverbindungen der Äther können



die Anlagerung von Fluoralkylen zu den Trialkyl-oxonium-borfluoriden deshalb vermitteln, weil die große Bildungstendenz des  $\text{BF}_4^-$ -Ions einen bedeutenden Einfluß auf die Bildung des tertiären Oxoniumsalzes ausübt. Noch einfacher gelingt die Bildung der tertiären Oxoniumsalze bei der Einwirkung von Borfluorid-ätherat auf Epichlorhydrin, wobei allerdings das sich an den Äther anlagernde Äthylfluorid erst im Verlaufe der Reaktion gebildet wird.



Auch in Gegenwart von Antimonpentachlorid, Eisenchlorid oder Aluminiumchlorid kann ein analoger Reaktionsverlauf erzielt werden, wobei die entsprechenden Komplexsalze der tertiären Trialkyloxoniumreihe  $[\text{R}_3\text{O}]\text{MeCl}_{n+1}$  entstehen.

<sup>1</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 696425, Chem. Zbl. 1931 I, 1832; Schw. P. 148112, Chem. Zbl. 1932 I, 584. — O. ERNST, W. BEENDT, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 532396, Chem. Zbl. 1931 II, 2788, siehe Friedlaender 18, 2774.

<sup>2</sup> J. chem. Soc. [London] 1940, 1192; Chem. Zbl. 1941 I, 2791.

<sup>3</sup> H. MEERWEIN, G. HINZ, P. HOFMANN, E. KRÖNING, E. PFEIL: J. prakt. Chem. N. F. 147, 257 (1937); Chem. Zbl. 1937 I, 3311. — H. MEERWEIN, E. BATTENBERG, H. GOLD, E. PFEIL, G. WILLFANG: J. prakt. Chem., N. F. 154, 83 (1939); Chem. Zbl. 1940 I, 2140. — Siehe auch D. KÄSTNER: Z. angew. Chem. 54, 302 (1941).

W. TSCHELINZEFF<sup>1</sup> hat mit seinen Mitarbeitern den Einfluß des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von Oxoniumverbindungen durch kalorimetrische Messung der bei der Umsetzung zwischen Brom und Äther auftretenden Wärmetönung in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Dabei zeigte es sich, daß die Reaktion in allen Lösungsmitteln langsamer verläuft als die direkte Umsetzung zwischen Brom und Äther; deshalb spricht TSCHELINZEW auch in diesem Zusammenhange von einer durch das Lösungsmittel hervorgerufenen negativen Katalyse.

#### d) Sulfoniumsalze.

G. CARRARA<sup>2</sup> hat bei der Untersuchung der Geschwindigkeit der Bildung von Triäthylsulfoniumjodid folgende Lösungsmiteleinflüsse festgestellt: Alkohole wirken im allgemeinen beschleunigend, während Aceton die Reaktion verzögert; in benzolischer oder ätherischer Lösung unterbleibt die Anlagerungsreaktion überhaupt. Die Verzögerung der Anlagerungsreaktion in Aceton führen J. K. SYRKIN und I. T. GLADISCHEW<sup>3</sup> auf die Bildung von Assoziationskomplexen zwischen dem Disulfid und dem Aceton zurück.

Die Bildung tertiärer Sulfoniumsalze aus Disulfiden und Alkylhalogeniden oder Phenacylchloriden geht oft sehr langsam, d. h. nach monatelangem Stehen vor sich; nach S. SMILES und TH. P. HILDITCH<sup>4</sup> kann man durch Zusatz von Schwermetallsalzen, wie Mercurijodid oder Mercuribromid, die Anlagerung der Alkylhalogenide stark beschleunigen. Diese Angaben haben PR. CH. RAY und N. ADHIKARY<sup>5</sup> bestätigt; die Beschleunigung der Anlagerungsreaktion ist im



wesentlichen darauf zurückzuführen, daß hier die Anlagerung des Jodalkyls an das Disulfid mit der Bildung der komplexen Quecksilberhalogenverbindung gekoppelt und dadurch beschleunigt wird.

### 6. Katalytische Einflüsse bei der Bildung von Phthalocyaninen.

Die zuerst von R. P. LINSTAD und seinen Mitarbeitern<sup>6</sup> eingehend erforschte Bildung des Phthalocyanins (Tetrabenz-tetrazaporphin) gelingt am besten in

<sup>1</sup> W. TSCHELINZEFF, W. KEPOWALOFF: Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 1531 (1909). — W. TSCHELINZEFF, W. KONOWALOWA: Chem. Zbl. 1909 I, 1640, 1974; 1911 I, 1500; 1911 II, 437. — W. TSCHELINZEFF: Ebenda 1912 II, 1899. — W. W. TSCHELINZEFF: Ebenda 1936 I, 2537. — D. MCINTOSH: J. chem. Soc. [London] 87, 784 (1905); Chem. Zbl. 1905 II, 211; 1926 II, 16.

<sup>2</sup> Gazz. chim. ital. 24, 1, 170; Ber. dtsch. chem. Ges. 27, Ref. 110, 245 (1894). — Über die Beziehungen zwischen der Viscosität der Lösungsmittel und der Reaktionsgeschwindigkeit siehe B. I. SVEŠNIKOV: Chem. Zbl. 1937 I, 508. — J. K. SYRKIN: Ebenda 1934 I, 2709.

<sup>3</sup> Chem. Zbl. 1936 II, 2666.

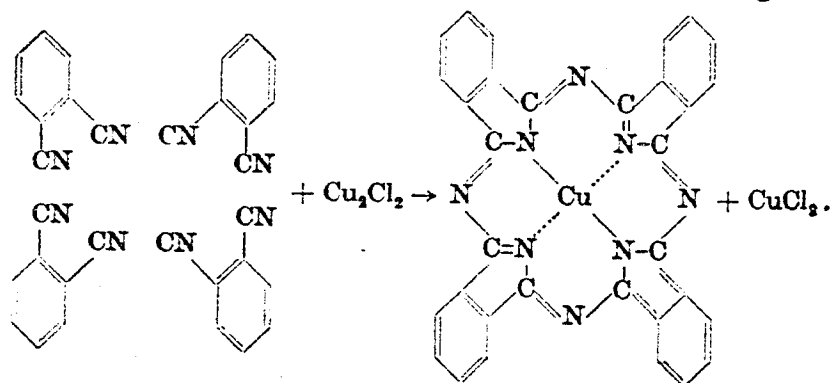
<sup>4</sup> S. SMILES: J. chem. Soc. [London] 77, 160 (1900); Chem. Zbl. 1900 I, 280, 504. — TH. P. HILDITCH, S. SMILES: J. chem. Soc. [London] 91, 1394; Chem. Zbl. 1907 II, 1322.

<sup>5</sup> J. Indian chem. Soc. 7, 297 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 1219. — PR. CH. RAY: J. Indian chem. Soc. 8, 537 (1931); Chem. Zbl. 1932 I, 2569. — Siehe auch R. R. RENSHAW, D. S. SEARLE: J. Amer. chem. Soc. 55, 4951 (1933); Chem. Zbl. 1934 I, 2583.

<sup>6</sup> Siehe vor allem den zusammenfassenden Vortrag von R. P. LINSTAD: Ber. dtsch. chem. Ges., Abt. A. 72, 93 (1939); J. chem. Soc. [London] 1934, 1016; Chem. Zbl. 1934 II, 2074. — R. P. LINSTAD, A. R. LOWE: J. chem. Soc. [London] 1934, 1022; Chem. Zbl. 1934 II, 2075. — C. E. DENT, R. P. LINSTAD: J. chem. Soc. [London] 1934, 1027, 1033; Chem. Zbl. 1934 II, 2075, 2076. — P. A. BARRETT, C. E. DENT, R. P. LINSTAD: J. chem. Soc. [London] 1936, 1719; Chem. Zbl. 1937 I, 3637. — E. F. BRADBROOK, R. P. LINSTAD: J. chem. Soc. [London] 1936, 1744; Chem. Zbl. 1937 II, 579. — R. P. LINSTAD, E. G. NOBLE, J. M. WRIGHT: J. chem. Soc. [London]



Gegenwart von Metallen oder Metallverbindungen, wobei sich die Metallkomplexverbindungen des Phthalocyanins im Sinne folgender Reaktionsgleichungen bilden:



Die Bilder des Reaktionsverlaufes zeigen, daß die Bildung des Phthalocyanins ( $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ ) $_4\text{H}_2$  nicht eine einfache Aneinanderlagerung von 4 Molekülen Phthalonitril ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$ ) ist; es liegt hier vielmehr ein nicht ganz durchsichtiger Reaktionsverlauf vor, bei dem sich unter Mitwirkung der Metallsalze die Metallverbindungen, unter Mitwirkung von Hilfsstoffen die metallfreien Phthalocyanine bilden. Im Hinblick auf diesen Umstand kann man auch bis jetzt noch nicht ganz klar übersehen<sup>1</sup>, inwieweit man die einzelnen Ausführungsformen der Phthalocyaninbildung zu den katalytisch beschleunigten Reaktionen rechnen muß. Aus der Patentliteratur ergeben sich hierfür einzelne Anhaltspunkte. So hat z. B. A. RILEY<sup>2</sup> in einem umfassenden Patentanspruch die Tatsache hervorgehoben, daß es möglich ist, durch den Zusatz geringer Mengen von Verbindungen der 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems mit den Ordnungsnummern 15—23 oder 33—92 die Ausbeuten an Phthalocyaninen aus Harnstoff und Phthalsäureanhydrid zu erhöhen. In zahlreichen anderen Patenten ist auch der entscheidende Einfluß von Zusatzstoffen und Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln auf den Verlauf der Phthalocyaninreaktion hervorgehoben worden. Als Zusatzstoffe hat man z. B. genannt: Ammoniak<sup>3</sup>, Ammoniumsalze<sup>3</sup>, Natriumamid<sup>4</sup>, Metallamide<sup>5</sup>, Metalleyanamide<sup>5</sup> und organische Amide<sup>4</sup>, wie Harnstoff, Formamid, Acetamid, Toluolsulfamid, und die Amide der höheren Fettsäuren. Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel nennen die Patente Kohlenwasserstoffe, Nitrobenzol<sup>4</sup>, Dichlorbenzol<sup>4</sup>, Benzophenon<sup>4</sup>, tertiäre Stickstoffbasen, wie Dimethylanilin<sup>4</sup>, Pyridin<sup>4</sup>, Chinolin<sup>3, 4</sup>, Phthalsäureester<sup>4</sup>, Amylalkohol<sup>4</sup>, Cyclohexanol, Benzylalkohol<sup>4</sup>, oder zwei- bzw. drei-wertige Alkohole<sup>5, 6</sup>, Phenole, Mercaptane<sup>5</sup> und Ätheralkohole<sup>6</sup> u. a.

1937, 911; Chem. Zbl. 1937 II, 2168. — J. A. BILTON, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1937, 922; Chem. Zbl. 1937 II, 2169. — A. H. COOK, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1937, 929; Chem. Zbl. 1937 II, 2170. — P. A. BARRETT, D. A. FRYE, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1938, 1157; Chem. Zbl. 1938 II, 3245. — P. A. BARRETT, R. P. LINSTEAD, G. A. P. TUEY: J. chem. Soc. [London] 1939, 1809; Chem. Zbl. 1940 I, 2160. — P. A. BARRETT, R. P. LINSTEAD, F. G. RUNDALL, G. A. P. TUEY: J. chem. Soc. [London] 1940, 1079; Chem. Zbl. 1941 I, 2798.

<sup>1</sup> J. H. HELBERGER: Liebigs Ann. Chem. 529. 205 (1937). — Siehe weiter A. SANDER: Die Chemie 55, 255 (1942).

<sup>2</sup> Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 476243, Chem. Zbl. 1938 I, 3391.

<sup>3</sup> J. M. HEILBRON, FR. IRVING, R. P. LINSTEAD, J. F. THORPE, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 410814, F. P. 763993, Chem. Zbl. 1935 I, 1305.

<sup>4</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 457526, Chem. Zbl. 1937 I, 2467; F. P. 805879, E. P. 458754, F. P. 806835, Chem. Zbl. 1937 I, 5058, 5059; E. P. 488201, F. P. 830909, Chem. Zbl. 1939 I, 812; E. P. 492194, F. P. 834965, Chem. Zbl. 1939 I, 3457.

<sup>5</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 462239, F. P. 809359, Chem. Zbl. 1937 I, 5059.

<sup>6</sup> FR. S. TURK, Interchemical Corp.: Amer. P. 2138413, Chem. Zbl. 1939 I, 2632.

Metallfreies Phthalocyanin entsteht auch durch Erhitzen von Phthalonitril auf höhere Temperaturen in Gegenwart von Silicagel oder Platin, wobei sich aber gleichzeitig Kohle abscheidet<sup>1</sup>. Durch Erhitzen des Phthalonitrils in Gegenwart Carbonsäureamiden<sup>2</sup> oder aromatischen Hydroxylverbindungen<sup>3</sup> soll es möglich sein, bessere Ausbeuten an Phthalocyanin zu erhalten.

Die Bildung metallfreier Phthalocyanine<sup>4</sup> gelingt weiter z. B. beim Erhitzen von Phthalonitril mit Natrium- oder Kaliumamylat; man wird allerdings bei diesem Reaktionsverlauf annehmen müssen, daß intermediär wohl das Natrium- oder Kalium-phthalocyanin entstehen dürfte, das bei der Reindarstellung (z. B. schon beim Waschen mit Methanol) in das metallfreie Phthalocyanin übergeht.

Nach A. R. LOWE<sup>5</sup> ist es möglich, durch Zusatz geringer Mengen eines Äthanolamins (z. B. der über 206°/14 mm siedenden Fraktion des Triäthanolamins) zu den o-Dinitrilen die Phthalocyaninsynthese bei niedrigeren Temperaturen durchzuführen und die Neigung dieser Reaktion zur Bildung von Nebenprodukten zu vermindern.

### 7. Anlagerung von Quecksilberacetat.

W. H. BROWN und G. F. WRIGHT<sup>6</sup> haben festgestellt, daß Quecksilberacetat in methylalkoholischer Lösung unter dem katalytischen Einflusse geringer Salpetersäuremengen an cis- und trans-Styrylcyanid angelagert werden kann, wobei sich  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -methoxy- $\alpha$ -acetoxymercuri-propionsäurenitril bildet. Auch Bortrifluoridätherat<sup>7</sup> hat sich bei dieser Anlagerungsreaktion als guter Katalysator erwiesen. A. M. BIRKS und G. F. WRIGHT<sup>7</sup> haben gezeigt, daß Acetonitril, Pyridin oder Diäthylsulfid einen hemmenden Einfluß auf diese Anlagerungsreaktionen ausüben können.

Unter dem katalytischen Einfluß von Peroxyden, wie Benzoylperoxyd oder Ascaridol, gelingt es auch, Quecksilberacetat in methylalkoholischer Lösung an trans-Stilben anzulagern; nach Behandlung mit Kochsalz läßt sich das Anlagerungsprodukt hier als 1-Chlormercuri-2-methoxy-1,2-diphenyläthan nachweisen.

## Patentverzeichnis.

### Deutsche Reichspatente.

| Pat.-Nr.        | Seite | Pat.-Nr.        | Seite | Pat.-Nr.        | Seite | Pat.-Nr.        | Seite |
|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| 67 255 . . . .  | 49    | 229 190 . . . . | 92    | 257 827 . . . . | 69    | 292 818 . . . . | 57    |
| 154 657 . . . . | 17    | 241 559 . . . . | 18    | 264 006 . . . . | 16    | 293 070 . . . . | 57    |
| 174 068 . . . . | 18    | 250 356 . . . . | 57    | 267 260 . . . . | 57    | 298 931 . . . . | 15    |
| 189 476 . . . . | 135   | 252 160 . . . . | 97    | 270 049 . . . . | 57    | 299 466 . . . . | 57    |
| 196 324 . . . . | 17    | 253 707 . . . . | 57    | 271 381 . . . . | 82    | 299 467 . . . . | 57    |
| 204 883 . . . . | 18    | 253 708 . . . . | 58    | 278 249 . . . . | 33    | 301 263 . . . . | 70    |
| 208 487 . . . . | 92    | 254 069 . . . . | 16    | 283 895 . . . . | 52    | 301 278 . . . . | 69    |
| 212 893 . . . . | 37    | 254 474 . . . . | 69    | 287 660 . . . . | 50    | 311 018 . . . . | 69    |
| „ . . . .       | 49    | 256 525 . . . . | 69    | 288 584 . . . . | 32    | 311 019 . . . . | 69    |
| 223 795 . . . . | 49    | 257 842 . . . . | 69    | 290 656 . . . . | 20    | 313 696 . . . . | 97    |
| „ . . . .       | 91    | 257 769 . . . . | 69    | 291 794 . . . . | 57    | 322 746 . . . . | 104   |

<sup>1</sup> P. A. BARRETT, C. E. DENT, R. P. LINSTAD: J. chem. Soc. [London] 1936, 1719; Chem. Zbl. 1937 I, 3637.

<sup>2</sup> Siehe Anm. 4, S. 145.

<sup>3</sup> I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 821 518, E. P. 476 168, DRP. 696 334, Chem. Zbl. 1938 I, 3270. 1, 2-, 1, 3-, 1, 4-Dioxybenzol, 1-Amino-3-oxybenzol, 2-Oxynaphthalin, 2, 7-Dioxynaphthalin.

<sup>4</sup> J. M. HELLERSON, FR. IRVING, R. P. LINSTAD, J. F. THORPE, Imp. Chem. Ind. Ltd.: F. P. 763 993, Chem. Zbl. 1935 I, 1305.

<sup>5</sup> Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 460 594, F. P. 475 86, Chem. Zbl. 1937 II, 2905.

<sup>6</sup> J. Amer. chem. Soc. 62, 1991 (1940); Chem. Zbl. 1941 I, 1528.

<sup>7</sup> J. Amer. chem. Soc. 62, 2412 (1940); Chem. Zbl. 1941 I, 1529.

| Pat.-Nr. | Seite | Pat.-Nr. | Seite | Pat.-Nr. | Seite | Pat.-Nr.          | Seite |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|-------------------|-------|
| 334357   | 60    | 406768   | 92    | 524716   | 61    | 613607            | 18    |
| 334554   | 101   | "        | 97    | 528466   | 120   | 617543            | 112   |
| 337503   | 52    | 414913   | 117   | 529524   | 16    | 618120            | 124   |
| 339946   | 52    | 417170   | 23    | 532396   | 143   | 624845            | 112   |
| 350364   | 101   | 420441   | 24    | 543429   | 92    | 625660            | 108   |
| 356175   | 45    | "        | 22    | "        | 97    | 627029            | 66    |
| 356176   | 45    | 420500   | 15    | 544286   | 60    | 636212            | 101   |
| 361041   | 23    | 426671   | 70    | 544691   | 61    | 636213            | 124   |
| 362983   | 57    | 441003   | 50    | 548281   | 46    | 637186            | 59    |
| 363269   | 16    | 442342   | 15    | 551869   | 68    | 637257            | 101   |
| 364519   | 20    | 443020   | 15    | 553071   | 103   | 638003            | 101   |
| 365285   | 58    | "        | 20    | 553149   | 17    | 638441            | 31    |
| 366713   | 20    | 450122   | 79    | 554784   | 60    | 638756            | 120   |
| 367895   | 106   | 452025   | 109   | "        | 61    | 641597            | 121   |
| 368892   | 18    | 479079   | 120   | 554949   | 77    | 641878            | 32    |
| 369369   | 20    | 479351   | 126   | 556775   | 102   | 642424            | 124   |
| 369373   | 108   | 483780   | 99    | 560543   | 68    | 642939            | 124   |
| 369515   | 58    | 485271   | 103   | 567117   | 94    | 654446            | 66    |
| 369702   | 22    | 489360   | 59    | 574802   | 24    | 662501            | 66    |
| 370973   | 109   | 504862   | 59    | 582544   | 101   | 664271            | 77    |
| 372143   | 18    | "        | 60    | 582626   | 109   | 692354            | 102   |
| 374142   | 76    | 506839   | 113   | 588352   | 101   | 696334            | 146   |
| 377007   | 69    | 507795   | 57    | 588763   | 79    | 696972            | 79    |
| 379596   | 58    | 509020   | 60    | 591581   | 79    | 698273            | 121   |
| 389403   | 57    | "        | 61    | 595307   | 79    | 708262            | 124   |
| 394194   | 34    | 511634   | 59    | 598538   | 42    | 709000            | 34    |
| 401870   | 97    | 513414   | 74    | 599151   | 42    | DRP. (Zweigstelle |       |
| "        | 92    | 514591   | 58    | 599631   | 102   | Österreich).      |       |
| 403784   | 85    | 517893   | 57    | 601822   | 89    | 160456            | 77    |
| "        | 103   | 518290   | 57    | 604640   | 101   |                   |       |

Amerikanische Patente.

|         |         |         |        |         |     |         |     |
|---------|---------|---------|--------|---------|-----|---------|-----|
| 804516  | 17      | 1896161 | 64     | 2017355 | 85  | 2110141 | 23  |
| 985525  | 18      | 1898627 | 74     | 2018065 | 59  | 2115884 | 74  |
| 1355299 | 60      | 1900276 | 34     | "       | 72  | 2117600 | 79  |
| 1362355 | 16      | 1903894 | 34     | "       | 94  | 2123504 | 29  |
| 1436180 | 69      | 1912608 | 101    | 2021851 | 94  | 2125401 | 129 |
| 1449918 | 97      | 1924769 | 53     | 2023003 | 53  | 2128208 | 78  |
| 1479874 | 66      | 1926633 | 32     | 2027550 | 35  | 2135455 | 47  |
| 1519470 | 20      | 1934324 | 32     | 2031228 | 23  | 2138413 | 145 |
| 1540748 | 34      | 1946256 | 53     | 2036317 | 37  | 2140507 | 22  |
| 1541174 | 32      | 1949825 | 53     | 2037419 | 13  | 2140508 | 22  |
| 1572698 | 79      | 1950435 | 35, 36 | 2045841 | 59  | 2140713 | 86  |
| 1581621 | 66      | 1950440 | 36     | 2046900 | 73  | 2140927 | 22  |
| 1623598 | 20      | 1951747 | 94     | 2050442 | 43  | 2173187 | 47  |
| 1669384 | 82      | 1960631 | 94     | 2050444 | 43  | 2174985 | 94  |
| "       | 83, 102 | 1963108 | 104    | 2051807 | 110 | 2178186 | 48  |
| 1698573 | 79      | 1967225 | 64     | 2052268 | 106 | 2179092 | 48  |
| 1710181 | 100     | 1968033 | 72     | 2053233 | 53  | 2182826 | 75  |
| 1710197 | 100     | 1968601 | 72     | 2056822 | 130 | 2191053 | 102 |
| 1720184 | 100     | 1990968 | 33     | 2058465 | 25  | 2192015 | 83  |
| "       | 102     | 1991732 | 53     | 2058466 | 25  | "       | 101 |
| 1729255 | 78      | 1991852 | 109    | 2067385 | 72  | 2198046 | 73  |
| 1740140 | 52      | 1993512 | 94     | 2076875 | 106 | "       | 95  |
| 1823704 | 78      | 1993513 | 94     | 2079652 | 94  | 2209000 | 23  |
| 1836135 | 34      | 2000252 | 75     | 2097750 | 24  | 2210316 | 117 |
| 1836170 | 105     | 2001659 | 53     | 2098842 | 59  | 2212150 | 107 |
| 1836171 | 105     | 2007144 | 32     | 2099231 | 16  | 2215284 | 23  |
| 1841279 | 16      | 2010828 | 77     | 2101096 | 106 | 2224809 | 91  |
| 1851970 | 16      | 2013725 | 113    | 2104789 | 36  | 2225635 | 33  |
| 1873536 | 45      | 2013725 | 89     | 2108277 | 129 | 2225933 | 23  |
| 1895238 | 53      | 2014766 | 73     | 2109462 | 41  | 2231887 | 124 |

## Belgische Patente.

| Pat.-Nr.     | Seite | Pat.-Nr. | Seite | Pat.-Nr. | Seite | Pat.-Nr. | Seite |
|--------------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| 430395 . . . | 65    |          |       |          |       |          |       |

## Canadische Patente.

|              |    |              |    |              |        |
|--------------|----|--------------|----|--------------|--------|
| 228127 . . . | 97 | 305196 . . . | 94 | 339446 . . . | 59, 60 |
| 258816 . . . | 24 | 324813 . . . | 71 |              |        |

## Englische Patente.

|              |        |              |        |              |     |              |     |
|--------------|--------|--------------|--------|--------------|-----|--------------|-----|
| 152495 . . . | 117    | 306385 . . . | 92     | 349017 . . . | 34  | 430590 . . . | 85  |
| 154579 . . . | 60     | " . . .      | 97     | 351016 . . . | 59  | 430764 . . . | 84  |
| 156121 . . . | 84     | 306387 . . . | 92     | 351318 . . . | 100 | 433868 . . . | 43  |
| 180988 . . . | 117    | " . . .      | 97     | 252070 . . . | 75  | 435769 . . . | 47  |
| 182112 . . . | 85     | 308468 . . . | 45     | 352474 . . . | 75  | 446411 . . . | 16  |
| " . . .      | 103    | 308662 . . . | 74     | 353032 . . . | 23  | 446908 . . . | 66  |
| 185737 . . . | 118    | 308859 . . . | 46     | 366348 . . . | 17  | 448269 . . . | 24  |
| 192703 . . . | 69     | 310964 . . . | 17     | 368051 . . . | 45  | 456533 . . . | 66  |
| 209722 . . . | 24     | 312716 . . . | 57     | 369216 . . . | 46  | 457526 . . . | 145 |
| 215000 . . . | 117    | 313864 . . . | 57     | 369297 . . . | 84  | 458754 . . . | 145 |
| 216368 . . . | 24     | 313934 . . . | 120    | " . . .      | 86  | 460594 . . . | 146 |
| 229298 . . . | 22     | 316951 . . . | 74     | 370136 . . . | 45  | 460862 . . . | 65  |
| 229296 . . . | 22     | 319205 . . . | 74     | 378764 . . . | 43  | 462239 . . . | 145 |
| 231841 . . . | 84     | " . . .      | 94     | 381723 . . . | 42  | 462903 . . . | 84  |
| " . . .      | 99     | " . . .      | 120    | 384332 . . . | 83  | 476109 . . . | 51  |
| 235521 . . . | 22     | 319542 . . . | 57     | 389136 . . . | 47  | 476168 . . . | 146 |
| 235547 . . . | 24     | 321241 . . . | 59, 60 | 392289 . . . | 45  | 476243 . . . | 145 |
| 250551 . . . | 95     | " . . .      | 61     | 392685 . . . | 45  | 478213 . . . | 94  |
| 250555 . . . | 91, 92 | 323748 . . . | 42     | 394375 . . . | 43  | 481389 . . . | 84  |
| " . . .      | 95     | " . . .      | 119    | 394674 . . . | 43  | " . . .      | 85  |
| 252632 . . . | 100    | 324897 . . . | 42     | 395478 . . . | 101 | 485108 . . . | 94  |
| " . . .      | 102    | 325855 . . . | 74     | 396107 . . . | 43  | 485175 . . . | 120 |
| 252640 . . . | 100    | 325856 . . . | 74     | 396724 . . . | 45  | 486783 . . . | 47  |
| 252848 . . . | 79     | 326215 . . . | 74     | 405699 . . . | 66  | 488201 . . . | 145 |
| 257622 . . . | 83     | 329867 . . . | 60     | 406284 . . . | 22  | 490334 . . . | 100 |
| " . . .      | 84     | 332630 . . . | 60     | 406345 . . . | 53  | 492194 . . . | 145 |
| 264791 . . . | 83     | 332635 . . . | 59     | 407722 . . . | 48  | 492980 . . . | 34  |
| " . . .      | 84     | 334228 . . . | 94     | 408304 . . . | 43  | 493884 . . . | 42  |
| 267954 . . . | 63     | 335551 . . . | 45     | " . . .      | 48  | 500880 . . . | 24  |
| 268890 . . . | 79     | 336603 . . . | 119    | 408982 . . . | 45  | 502737 . . . | 120 |
| 283163 . . . | 126    | 336604 . . . | 119    | 409676 . . . | 42  | 502739 . . . | 120 |
| 288707 . . . | 82     | 336633 . . . | 119    | 410814 . . . | 145 | 512806 . . . | 103 |
| " . . .      | 102    | 339093 . . . | 34     | 414574 . . . | 120 | 514056 . . . | 83  |
| 291186 . . . | 118    | 339235 . . . | 68     | 421676 . . . | 65  | 515756 . . . | 77  |
| 293753 . . . | 74     | 341167 . . . | 41     | 423877 . . . | 46  | 527665 . . . | 103 |
| 294396 . . . | 79     | 344638 . . . | 59, 60 | 425069 . . . | 58  | 530940 . . . | 69  |
| 297999 . . . | 109    | 346288 . . . | 59     | 427036 . . . | 86  |              |     |
| 298600 . . . | 74     | " . . .      | 60     | 428080 . . . | 82  |              |     |

## Französische Patente.

|              |     |              |     |              |     |              |     |
|--------------|-----|--------------|-----|--------------|-----|--------------|-----|
| 45691 . . .  | 112 | 553076 . . . | 85  | 613806 . . . | 95  | 666042 . . . | 102 |
| 46453 . . .  | 84  | " . . .      | 103 | 613854 . . . | 95  | 671557 . . . | 100 |
| 47586 . . .  | 145 | 556175 . . . | 117 | 620564 . . . | 83  | 671558 . . . | 100 |
| 48570 . . .  | 121 | 561554 . . . | 69  | " . . .      | 84  | 674254 . . . | 17  |
| 50208 . . .  | 126 | 566041 . . . | 24  | 644967 . . . | 59  | 677822 . . . | 42  |
| 518086 . . . | 60  | 580394 . . . | 117 | 648711 . . . | 126 | 681049 . . . | 74  |
| 518574 . . . | 60  | 591753 . . . | 22  | 649455 . . . | 103 | " . . .      | 120 |
| 524958 . . . | 58  | 594219 . . . | 84  | 652597 . . . | 79  | 682142 . . . | 131 |
| " . . .      | 62  | " . . .      | 99  | 653333 . . . | 29  | 684836 . . . | 34  |
| " . . .      | 108 | 599595 . . . | 24  | 657027 . . . | 57  | 685409 . . . | 34  |
| 532099 . . . | 20  | 610304 . . . | 79  | 657416 . . . | 74  | 685569 . . . | 126 |
| 532735 . . . | 15  | 613806 . . . | 91  | 662698 . . . | 42  | 688047 . . . | 59  |
| 547686 . . . | 117 | " . . .      | 92  | 666042 . . . | 85  | " . . .      | 60  |

## Patentverzeichnis.

149

| Pat.-Nr.       | Seite  | Pat.-Nr.       | Seite    | Pat.-Nr.       | Seite | Pat.-Nr.       | Seite |
|----------------|--------|----------------|----------|----------------|-------|----------------|-------|
| 695707 . . . . | 42     | 745042 . . . . | 48       | 783884 . . . . | 112   | 818787 . . . . | 75    |
| 696425 . . . . | 143    | 745083 . . . . | 53       | " . . . .      | 122   | 821518 . . . . | 146   |
| 709829 . . . . | 23     | 745084 . . . . | 43       | 786687 . . . . | 43    | 827757 . . . . | 100   |
| 710846 . . . . | 48     | " . . . .      | 47       | 793504 . . . . | 121   | 828581 . . . . | 120   |
| " . . . .      | 72     | " . . . .      | 48       | 793744 . . . . | 24    | 828581 . . . . | 126   |
| 710846 . . . . | 94     | 749951 . . . . | 43       | 797606 . . . . | 106   | 828860 . . . . | 120   |
| 714995 . . . . | 17     | 750053 . . . . | 45       | 801305 . . . . | 115   | 830909 . . . . | 145   |
| 719309 . . . . | 65     | 752008 . . . . | 95       | 801490 . . . . | 32    | 834192 . . . . | 65    |
| 720683 . . . . | 62     | 761276 . . . . | 46       | 804482 . . . . | 106   | 834965 . . . . | 145   |
| 721532 . . . . | 35, 36 | 763993 . . . . | 145, 146 | " . . . .      | 110   | 840447 . . . . | 35    |
| 722190 . . . . | 61     | 765450 . . . . | 120      | 804483 . . . . | 106   | 840592 . . . . | 110   |
| 724955 . . . . | 84     | 765741 . . . . | 89       | 805238 . . . . | 36    | 843885 . . . . | 104   |
| 731556 . . . . | 73     | 767321 . . . . | 45       | 805879 . . . . | 145   | 843891 . . . . | 65    |
| 738939 . . . . | 43     | 768167 . . . . | 46       | 806835 . . . . | 145   | 849553 . . . . | 85    |
| 739266 . . . . | 71     | 770154 . . . . | 102      | 807632 . . . . | 130   | 853643 . . . . | 13    |
| 739661 . . . . | 66     | 773654 . . . . | 94       | " . . . .      | 136   | 854616 . . . . | 103   |
| 741068 . . . . | 43     | 774342 . . . . | 94       | 808712 . . . . | 102   | 858144 . . . . | 77    |
| 742358 . . . . | 121    | 776518 . . . . | 58       | 809359 . . . . | 145   | " . . . .      | 90    |
| 744164 . . . . | 42     | 777427 . . . . | 112      | 810239 . . . . | 65    | 861622 . . . . | 64    |
| 744359 . . . . | 17     | 778418 . . . . | 91       | 813844 . . . . | 66    | 863162 . . . . | 64    |
| 744482 . . . . | 43     | " . . . .      | 93       | 815020 . . . . | 45    | 863568 . . . . | 124   |
| 745042 . . . . | 47     | 780057 . . . . | 22       | 817836 . . . . | 75    | 865354 . . . . | 124   |

## Holländische Patente.

|               |     |               |    |               |     |
|---------------|-----|---------------|----|---------------|-----|
| 29848 . . . . | 119 | 36489 . . . . | 22 | 51499 . . . . | 110 |
|---------------|-----|---------------|----|---------------|-----|

## Italienische Patente.

|                |    |                |    |                |    |
|----------------|----|----------------|----|----------------|----|
| 366407 . . . . | 65 | 372745 . . . . | 77 | 373113 . . . . | 13 |
|----------------|----|----------------|----|----------------|----|

## Norwegische Patente.

|               |    |               |    |               |    |               |     |
|---------------|----|---------------|----|---------------|----|---------------|-----|
| 38642 . . . . | 71 | 52039 . . . . | 86 | 55330 . . . . | 86 | 63073 . . . . | 101 |
|---------------|----|---------------|----|---------------|----|---------------|-----|

## Österreichische Patente.

|               |    |               |    |
|---------------|----|---------------|----|
| 88630 . . . . | 61 | 92319 . . . . | 57 |
|---------------|----|---------------|----|

## Polnische Patente.

|               |    |               |    |
|---------------|----|---------------|----|
| 19723 . . . . | 46 | 19724 . . . . | 46 |
|---------------|----|---------------|----|

## Russische Patente.

|               |    |               |    |               |     |               |    |
|---------------|----|---------------|----|---------------|-----|---------------|----|
| 31009 . . . . | 45 | 44916 . . . . | 36 | 44934 . . . . | 137 | 50469 . . . . | 47 |
| 42073 . . . . | 65 |               |    |               |     |               |    |

## Schwedische Patente.

|               |    |               |     |               |    |               |    |
|---------------|----|---------------|-----|---------------|----|---------------|----|
| 74793 . . . . | 84 | 82699 . . . . | 112 | 91865 . . . . | 57 | 96791 . . . . | 65 |
| 82550 . . . . | 86 | 84265 . . . . | 84  | 92116 . . . . | 16 |               |    |

## Schweizerische Patente.

|                |    |                |     |                |     |                |    |
|----------------|----|----------------|-----|----------------|-----|----------------|----|
| 100177 . . . . | 69 | 121808 . . . . | 79  | 146543 . . . . | 68  | 158981 . . . . | 66 |
| 104789 . . . . | 24 | 140935 . . . . | 120 | 148112 . . . . | 143 | 176208 . . . . | 86 |