

Zerfallsreaktionen.

Von

M. ULMANN, Berlin-Dahlem.

Mit 11 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einführung	151
A. Zerfallsreaktionen ohne Änderung des C-Skelets	151
I. Abspaltung von Wasser	151
1. Die Dehydratation von Alkoholen (und Äthern)	151
a) Allgemeines	151
b) Äthylen aus Äthylalkohol	154
c) Propylalkohole	165
d) Butylalkohole	167
e) Amylalkohole und andere einwertige gesättigte Alkohole	169
f) Wasserabspaltung in flüssigem Medium	170
g) Mehrwertige Alkohole	173
h) Ungesättigte Alkohole	174
i) Cyclische Alkohole	176
2. Weitere Dehydratationsreaktionen	177
a) Ameisensäure	177
b) Hydroperoxyde	179
c) Amide und Oxime	179
II. Abspaltung von Alkohol (bzw. Olefin + Wasser) aus Äthern und Acetalen	180
a) Spaltung von Äthern	180
b) Spaltung von Acetalen	182
III. Abspaltung von Säuren (oder deren Zerfallsprodukten) aus Estern	183
IV. Abspaltung von verschiedenen Atomen und Molekülen	187
a) Halogenwasserstoff	187
b) Stickstoff	189
c) Ammoniak und Anilin	194
d) Schwefelwasserstoff	196
e) Sauerstoff	197
B. Zerfallsreaktionen unter Umlagerung des C-Skelets	198
I. Einfache Glykole und Hydrobenzoine	198
II. Die Pinakolinumlagerung	199
III. Die Retropinakolinumlagerung	204
IV. Terpenverbindungen	206
C. Zerfallsreaktionen unter Verkleinerung des C-Skelets	208
I. Spaltung von Carbonsäuren	208
1. Spaltung mit anorganischen Katalysatoren	208
a) Einbasische aliphatische und aromatische Säuren; Abspaltung von CO ₂ bzw. CO ₂ und H ₂ O	208

Abspaltung von Wasser.	151
	Seite
b) Säurechloride und Säureamide	211
c) Formamide und Anilide	212
d) Zweibasische Säuren	213
2. Spaltung mit organischen Basen als Katalysatoren	213
II. Weitere Spaltungsreaktionen	216
1. Abspaltung von Chloralkyl	216
2. Die Ameisensäureester	216
3. Spaltung von Aldehyden und Ketonen	217
4. Der Crackprozeß	219

Einführung.

Bei den durch Katalysatoren eingeleiteten oder erleichterten Zerfallsreaktionen organischer Verbindungen handelt es sich zum allergrößten Teil um pyrogene Zersetzungs Vorgänge. Anwendung eines geeigneten Katalysators erlaubt es in diesen Fällen die Temperatur für die Erzielung eines bestimmten Effektes zu erniedrigen und damit eine leicht eintretende weitere unerwünschte Zersetzung von primären Zerfallsprodukten und andere Nebenreaktionen zu verhindern. Bei Vorliegen von mehreren gleichzeitig erfolgenden Spaltungsreaktionen kann oft mit Hilfe von Katalysatoren die eine oder die andere Reaktion begünstigt oder zur alleinigen gemacht werden. Trotz der großen Zahl der bekanntgewordenen und untersuchten Zerfallsreaktionen dürfte die Möglichkeit der erfolgreichen Anwendung von Katalysatoren auf diesem Gebiet eine noch viel größere sein. Sehr viele pyrogene Zersetzungsreaktionen sind noch gar nicht auf ihre Beeinflußbarkeit durch Katalysatoren untersucht worden. So ist das Bild, das man sich von den katalysierbaren Zerfallsreaktionen der organischen Chemie zur Zeit machen kann, noch ein unvollständiges, und zu seiner wirklichen Kenntnis gehört das Studium auch der nichtkatalysierten Spaltungsreaktionen. Nicht unerwähnt darf bleiben, daß es in einzelnen Fällen noch nicht feststeht, ob ein Zusatz ausschließlich als Katalysator wirkt oder ob weitere chemische Umsetzungen eine mehr oder weniger große Rolle spielen.

Aus praktischen Gründen werden die Zerfallsreaktionen im vorliegenden Abschnitt ganz formal in drei Gruppen eingeteilt: 1. Reaktionen ohne Änderung des C-Skelets, 2. Reaktionen unter Umlagerung des C-Skelets und 3. Reaktionen unter Verkleinerung des C-Skelets.

A. Zerfallsreaktionen ohne Änderung des C-Skelets.

I. Abspaltung von Wasser.

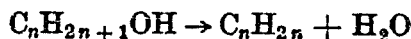
1. Die Dehydratation von Alkoholen (und Äthern).

a) Allgemeines.

Die Abspaltung von Wasser aus Alkoholen gehört zu den wichtigsten Dehydratationsreaktionen. Dieser Spaltungsreaktion entspricht auch die Dehydratation der Äther. Sie führt zu den entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen und dient zu deren Darstellung. Wie schon BERTHELOT fand, zersetzt sich durch ein auf 500° erhitztes Glasrohr geleiteter Dampf von Äthylalkohol nach verschiedener Richtung hin. Es findet *Dehydratation* unter Bildung von Äthylen und *Dehydrierung* unter Aldehydbildung statt. Der Aldehyd zerfällt teilweise weiter in Methan und Kohlenoxyd, und auch das Äthylen wird weiter zersetzt. Bei Gegenwart geeigneter Katalysatoren und

bestimmten Temperaturen lassen sich jedoch alle diese Reaktionen in bestimmte Bahnen lenken. Insbesondere kann auch bei niedrigerer Temperatur gearbeitet werden.

Die Gewinnung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Dehydratation von Alkoholen entsprechend der Gleichung



läßt sich sowohl durch Überleiten der verdampften Alkohole über auf bestimmte Temperaturen gehaltene Kontaksubstanzen, wie auch im flüssigen Medium durch Erhitzen mit dem Katalysator durchführen. Je nach dem vorliegenden System können die mannigfaltigsten Katalysatoren zur Anwendung gelangen, insbesondere sind hierzu Metalloxyde wie auch konzentrierte Säuren geeignet.

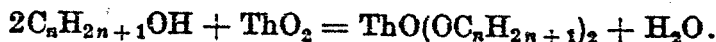
Die Dehydratation eines Alkohols braucht jedoch nicht unbedingt zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff zu führen. Es besteht auch die Möglichkeit, daß nur ein H_2O aus zwei Alkoholmolekülen abgespalten wird unter Bildung von Äthern.

Am leichtesten bei tieferer Temperatur, insbesondere bei den primären Alkoholen, läßt sich, wie J.-B. SENDERENS¹ zeigen konnte, die Bildung von Äthern nachweisen. Für den Methylalkohol ist diese Kondensation zweier Alkoholmoleküle die einzige Form der Dehydratation.

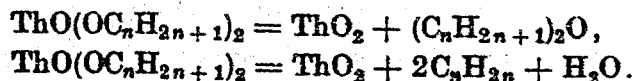
Sind neben einem Alkohol während der Dehydratation noch Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Säuren, Aldehyde, Ketone oder andere Verbindungen zugegen, so kann das zu *Kondensationsreaktionen* neben gleichzeitiger Wasserabspaltung Veranlassung geben.

Die Tatsache, daß Äther ebenso wie Äthylalkohol in der Dampfphase über einem Katalysator zu Äthylen dehydratisiert werden kann, legt die Vermutung nahe, daß die Dehydratation von Alkoholen in 2 Stufen über den Äther erfolgt. Dieses wird auch von W. IPATIEFF angenommen, während J.-B. SENDERENS beide Reaktionen als voneinander unabhängig verlaufend hält.

Im Hinblick auf die Ähnlichkeit der Reaktionen in der Dampfphase über einem festen Katalysator mit derjenigen bei Anwendung von Schwefelsäure in Lösung nahmen P. SABATIER und A. MAILHE² die intermediäre Bildung von Metallalkoholaten an, z. B. bei Anwendung von ThO_2 als Katalysator:



Aus den Alkoholaten wird dann je nach der Höhe der Temperatur Äther oder Äthylenkohlenwasserstoff gebildet:



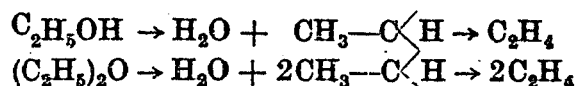
Eingehende zeitliche Verfolgung der katalytischen Dehydratation von Äthylalkohol und Äther über Tonerde bei 275°, 300° und 350° durch R. N. PEASE und C. C. YUNG³ zeigten, daß sich aus Alkohol sowohl Äther als auch C_2H_4 bildet. Bei 275°–300° erreicht der zersetzte Alkohol ein Maximum, entsprechend 65% umgewandeltem Alkohol. Es wird angenommen, daß aus Alkohol zuerst der entsprechende Äther gebildet wird, der sich darauf zu Äthylen zersetzt.

¹ Ann. Chim. physique (8) 25, 449 (1912).

² C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 150, 823 (1910).

³ J. Amer. chem. Soc. 46, 390 (1924).

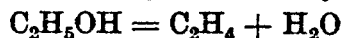
Als wahrscheinlichsten Mechanismus der Zersetzung der Alkohol- und Ätherdämpfe nehmen PEASE und YUNG an:



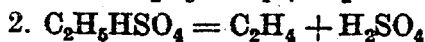
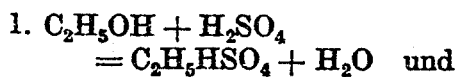
ein Schema, wie es schon früher von J. U. NEF¹ aufgestellt worden ist. Abb. 1 und 2 bringen die Zersetzungs-kurven von Äthylalkohol bei 275° und 300°. Die obere Kurve gibt den Anteil des in Reaktion getretenen Alkohols in Prozenten wieder. Die mittlere Kurve entspricht der Menge des gebildeten Äthers und die untere der Menge des Äthylens.

Aus vergleichenden Untersuchungen über die Dehydratationsgeschwindigkeit verschiedener Alkohole und Äther schließen dagegen H. ADKINS und P. P. PERKINS², daß die Äther nicht als Zwischenprodukte der Dehydratation angesehen werden können, da z. B. n-Butylalkohol über Al_2O_3 in einer Stunde etwa 2,5 l mehr Butylen gibt als der zugehörige Äther. Der Temperaturintervall für gleiche Aktivitäten beträgt hier 25–30° (Äthylalkohol und Äthyläther ergaben in gleichen Zeiten gleiche Volumen Äthylen).

Das Gleichgewicht im System



bei etwa 175° und Gegenwart von Schwefelsäure und Ag_2SO_4 (auf Bimssteinstücken) oder von H_2SO_4 mit anderen Verbindungen ist von A. J. PAIK, S. SWANN und D. B. KEYES³ untersucht worden, wobei gezeigt wird, daß von der in 2 Stufen



verlaufenden Reaktion nur die Einstellung des zweiten Gleichgewichtes durch den Katalysator beschleunigt wird, während die Bildung des Esters aus Äthylalkohol und Schwefelsäure unbeeinflusst bleibt.

Die vielen Faktoren, die den Gang der Alkoholdehydratation beeinflussen und lenken können, werden am Beispiel der Äthylenbildung aus Äthylalkohol aufgezeigt werden. Es ist jedoch nicht außer acht zu lassen, daß jeder Alkohol spezifische Eigentümlichkeiten zeigt.

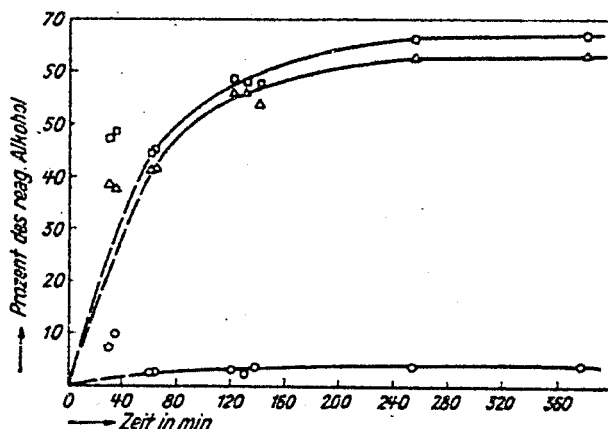


Abb. 1. Zersetzung von Äthylalkohol über Tonerde bei 275°; \square = in Reaktion getretener Alkohol; \triangle = Menge des gebildeten Äthers; \circ = Menge des gebildeten Äthylens.

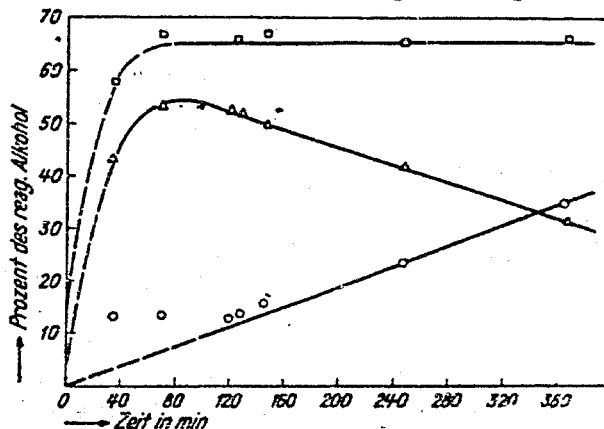


Abb. 2. Zersetzung von Äthylalkohol über Tonerde bei 300°; \square = in Reaktion getretener Alkohol; \triangle = Menge des gebildeten Äthers; \circ = Menge des gebildeten Äthylens.

¹ Liebigs Ann. Chem. 318, 198 (1901).

² J. Amer. chem. Soc. 47, 1163 (1925).

³ Ind. Engng. Chem. 30, 173 (1938). — A. J. PAIK: Chem. Age 38, 306 (1938).

b) Äthylen aus Äthylalkohol.

Zur Katalysatorenfrage. Die ersten systematischen Versuche über Dehydrationsvorgänge bei höherer Temperatur ohne und mit Katalysatoren, insbesondere über die Bildung von Äthylenkohlenwasserstoffen aus Alkoholen sind von W. IPATIEFF¹ ausgeführt worden. Er konnte zeigen, daß bei der pyrogenen Zersetzung von Alkoholen in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen Dehydratisierung wie auch Dehydrierung eintreten kann. Äthylalkohol zerfällt beispielsweise beim Erhitzen im Eisenrohr auf 600–700° in Aldehyd und Wasserstoff, wobei die Wasserabspaltung nur eine untergeordnete Rolle spielt. Gegenwart von Zink oder Messing steigert die Aldehydausbeute bis zu 60%. Der zweite Reaktionsverlauf, die Dehydratation tritt schon mehr beim Erhitzen des Alkohols in Glas- oder Platinröhren hervor. Aber erst bei Gegenwart von Graphittiegelstücken (Gemenge von Ton und Graphit) wurde bei 500–600° die Äthylenbildung vorherrschend². Von W. IPATIEFF wird auch der wichtige Befund von GRIGORIEFF³ bestätigt, daß sich Äthylen aus Äthylalkohol bei Gegenwart von Aluminiumoxyd schon bei 300–350° bildet, wobei kaum Nebenreaktionen auftreten. Ebenso leicht entsteht bei Gegenwart von Al_2O_3 als Katalysator Propylen aus Propylalkohol.

Der katalytische Wert verschiedener Oxyde für die Dehydratation von Alkoholen ist von P. SABATIER und A. MAILHE⁴ eingehend vergleichend untersucht worden.

Tabelle 1. Dehydratation von Äthylalkohol.

Katalysator	Entwickeltes Gas ccm/min	Gehalt des Gases an		Katalysator	Entwickeltes Gas ccm/min	Gehalt des Gases an	
		Äthylen %	Wasserstoff %			Äthylen %	Wasserstoff %
ThO_2	31	100	Spuren	UO_2	14	24	76
Al_2O_3	21	98,5	1,5	Mo_2O_3 ...	5	23	77
W_2O_5	57	98,5	1,5	Fe_2O_3 ...	32	14	86
Cr_2O_3	4,2	91	9	V_2O_5	14	9	91
SiO_2	0,9	84	16	ZnO	6	5	95
TiO_2	7,0	63	37	MnO	3,5	0	100
BeO	1,0	45	55	MgO	Spuren	0	100
ZrO_2	1,0	45	55				

Die in Tabelle 1⁵ gebrachten Werte beziehen sich auf aus bestimmten Gewichtsteilen Äthylalkohol bei Temperaturen von 340–350° über den Oxyden sich bildende Gasmengen. Außerdem ist die prozentuale Zusammensetzung des Gases an Äthylen und Wasserstoff angegeben, was ein Bild über die dehydratisierende und dehydrierende Wirkung des betreffenden Oxydes gibt.

Deutlich treten die großen Unterschiede der verschiedenen Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit hervor. Um eine sichere Vergleichsmöglichkeit zu haben, waren alle verwandten Oxyde bei einer unter 350° liegenden Temperatur dargestellt worden. Es ist aber trotzdem nicht außer acht zu lassen, daß außer der Herstellungstemperatur auch die übrigen Darstellungsbedingungen der Katalysatoren und damit ihre physikalische Beschaffenheit von Einfluß auf die Art ihrer Wirkungsweise sein können. Während ein Präparat von Cr_2O_3 , das aus

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 596, 3579 (1901); 35, 1047 (1902); Druckapparat vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2961, 2988 (1904).

² W. IPATIEFF: Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1057 (1902); 36, 1990 (1903).

³ J. russ. physik.-chem. Ges. 33, 173 (1901).

⁴ Bull. Soc. chim. France (4) 1, 107, 341, 524, 733 (1907) und weitere Arbeiten.

⁵ P. SABATIER, A. MAILHE: Ann. Chim. physique (8) 20, 289 (1910), S. 341. — P. SABATIER: Die Katalyse in der organischen Chemie, 2. Aufl., S. 212, 213. Leipzig 1927.

dem gefällten Hydrat durch Trocknen erhalten wurde, 4,2 ccm/min Gas mit einem Gehalt von 91% Äthylen gibt, liefert das gleiche Oxyd nach Erhitzen auf 500° nur 2,8 ccm/min Gas mit 40% Äthylen. Cr_2O_3 aus Ammoniumbichromat durch Zersetzung in der Hitze erhalten, liefert nur 1,2 ccm/min Gas mit 38% Äthylen, während das krystallisierte Oxyd bei 350° überhaupt kein Gas zu entwickeln vermag, um bei höherer Temperatur, bei etwa 400°, 2 ccm reinen Wasserstoff zu liefern. Ähnliche Beobachtungen werden auch bei anderen Katalysatoren gemacht.

Wirklich brauchbar für die Darstellung von Äthylen aus Äthylalkohol (und überhaupt für die Bildung von Äthylenkohlenwasserstoffen aus einem verdampften Alkohol) sind eigentlich nur ThO_2 , Al_2O_3 und das blaue Wolframoxyd, während die übrigen Metalloxyde, insbesondere bei den primären Alkoholen, in mehr oder weniger starkem Maße dehydrierend wirken.

Tabelle 2 zeigt nach J.-B. SENDERENS¹ die Wirksamkeit einiger anderer guter Dehydrationskatalysatoren gegenüber Äthylalkohol.

Tabelle 2. *Wirksamkeit einiger Dehydrationskatalysatoren.*

Katalysator	Temperatur des Reaktions- beginns °C	Entwickeltes Gas ccm/min		Ausbeute an Äthylen %
		340°	370°	
Dicalciumphosphat	330	2	15	98,7
Tricalciumphosphat	320	9	22	98,5
Dimagnesiumphosphat	320	8	20	99,0
Aluminiumphosphat	320	9	20	99,5
Magnesiumpyrophosphat ...	280	18	32	99,3
Gefällte Kieselsäure	280	16	30	99,5
Aluminiumsilicat	270	54	78	99,5
Modellierton	270	52	75	97,8
Wasserfreies $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	265	75	100	99,5
Gefällte Tonerde	250	90	120	99,5

Außer von dem Katalysator ist der Gang der Alkoholspaltung natürlich auch oft in starkem Maße von anderen Versuchsbedingungen, wie Temperatur, Druck, Strömungsgeschwindigkeit des Gases u. a., abhängig. Temperaturerhöhung beschleunigt im allgemeinen katalytische Reaktionen, wie beispielsweise eine in Tabelle 3 wiedergegebene Versuchsreihe von P. SABATIER und A. MAILHE² zeigt.

Es wurden bestimmte Mengen Äthylalkohol über einen Katalysator aus blauem Wolframoxyd bei verschiedenen Temperaturen geleitet. Nicht außer acht zu lassen ist, daß Temperaturerhöhung aber auch eine Zunahme der Dehydrierung bewirkt, die allmählich vorherrschend werden kann. So entwickelt TiO_2 aus Äthylalkohol bei 320° praktisch reines Äthylen, bei 340°

bei bedeutend stärkerer Reaktion auch etwa H_2 und bei 360° enthält das entwickelte Gas 64 Volumenprozent Äthylen und 36 Volumenprozent H_2 . Bei noch höherer Temperatur treten weitere Zersetzungsprodukte auf³. Bei z. B. 400° konnte C. J. ENGELDER⁴ auch Äthan nachweisen. Viele Katalysa-

Tabelle 3. *Einfluß der Temperatur auf die Dehydratation von Äthylalkohol.*

Temperatur °C	Entwickeltes Äthylen ccm/min
260	5
300	17,5
310	27
330	48,5
340	57,5
370	73

¹ Ann. Chim. physique (8) 25, 449 (1912).

² C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 147, 106 (1908).

³ P. SABATIER, A. MAILHE: Ann. Chim. physique (8) 20, 289 (1910), S. 325. — Vgl. auch M. C. WHITAKER, A. A. BACKHAUS: Amer. P. 1421640 (1919), übertr. an U. S. Industrial Alcohol Co.

⁴ J. phys. Chem. 21, 676 (1917). — Vgl. auch F. BISCHOFF, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 47, 807 (1925).

toren werden zudem durch höhere Temperatur geschädigt und verlieren an Wirksamkeit.

Wird die Dehydratation bei erhöhtem Druck durchgeführt, so ist die Anwendung höherer Temperatur notwendig, da, wie W. IPATIEFF¹ fand, sonst die Ätherbildung begünstigt wird.

Von Interesse sind auch die von R. N. PEASE und C. C. YUNG² bei 275° und 300° aufgenommenen Zersetzungskurven von Äthylalkohol über Tonerde, die deutlich die Änderungen der Mengen des gebildeten Äthers und Äthylens aufzeigen, vgl. Abb. 1 und 2. Bei 350° ist eine Ätherbildung sehr bald nicht mehr nachzuweisen, und das gebildete Äthylen erreicht etwa 97% der zerfallenen Alkoholmenge.

Werden dem Äthylalkohol steigende Mengen Wasser zugesetzt, so sinkt die Ausbeute an Äthylen ebenfalls, während die Dehydrierung begünstigt wird³.

Die Aktivierungswärme der Dehydratation von Äthylalkohol über Bauxit ist von H. DOHSE⁴ nach der Methode der Abreaktion monomolekularer Schichten zu 31000 cal bestimmt worden.

A. BORK und A. A. TOLSTOPJATOWA⁵ konnten zeigen, daß die Kinetik der Alkoholdehydratation über Al_2O_3 nach der für die Dehydrierung abgeleiteten Gleichung $dm/dt = k_1(M - m)/M$ verläuft (M = Molzahl des in der Zeiteinheit in das Reaktionsrohr eintretenden Stoffes, m = Molzahl des abreagierten Ausgangsstoffes). Für die Aktivierungsenergie der Äthylalkoholdehydratation wird etwa 20200 cal/Mol gefunden.

Apparatives. Als Beispiel der praktischen Ausführung der Dehydratation von Äthylalkohol⁶ mag eine der ersten Versuchsangaben von W. IPATIEFF⁷ dienen. „In eine Glasröhre füllt man 12 g Al_2O_3 ein und erhitzt dieselbe bis 380°, wobei im Laufe einer Stunde 100 g Äthylalkohol hindurchgeleitet werden. Man erhält 34 l Gas, welches der Analyse nach aus 97,7% Äthylen bestand.“ Für größere Mengen⁸ Äthylen läßt sich mit Vorteil ein von L. BOUVEAULT⁹ angegebener Dehydrationsapparat verwenden. Derselbe besteht, wie aus

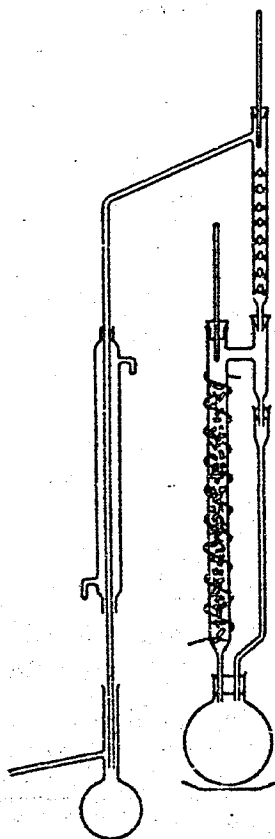


Abb. 3. Anordnung zur Dehydratation nach L. BOUVEAULT.

Abb. 3 ersichtlich, aus einer vertikal gestellten elektrisch beheizbaren Röhre von 25–30 mm Durchmesser und veränderlicher Länge zur Aufnahme des Katalysators, dessen unteres auf 10 mm Durchmesser verjüngtes Ende mit einem Kolben zur Entwicklung der Alkoholdämpfe in Verbindung steht. Die aus dem Katalysatorrohr austretenden Dämpfe und Gase gelangen

¹ J. russ. physik.-chem. Ges. 36, 786, 819 (1904); 38, 63, 92 (1906).

² J. Amer. chem. Soc. 46, 390 (1924).

³ C. J. ENGELDER: J. phys. Chem. 21, 676 (1927). — P. SPINOGLIO: Atti Mem. R. Accad. Sci. Lettere Arti Padova, N. S. 51, 25 (1935); Chem. Zbl. 1936 II, 930.

⁴ Z. physik. Chem., Abt. B, Bodenstein-Festband 533 1931.

⁵ Acta physicochim. URSS. 8, 577, 591, 603 (1938).

⁶ Über verschiedene Verfahren zur Reindarstellung von Äthylen vgl. L. MOSER, F. LINDINGER: Mh. Chem. 44, 141 (1923).

⁷ Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 1990 (1903), S. 1994.

⁸ Über eine Großapparatur zur Äthylengewinnung vgl. u. a. A. A. BACKHAUS: Amer. P. 1402336 (1918), übertr. an U. S. Industrial Alcohol Co.

⁹ L. BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (4) 3, 50, 117, 119 (1908).

in eine Rektifizierkolonne, aus der die sich niederschlagenden unzersetzten Alkoholdämpfe in den Alkoholkolben zurückfließen, während die Zersetzungsprodukte getrennt aufgefangen werden können. Im Falle der Alkoholdehydratation wird ein 1 m langes Katalysatorrohr, enthaltend eine Füllung von mit bei 300° getrockneten Tonkugeln von 1 cm Durchmesser, verwandt. Mit diesem Apparat lassen sich an einem Tage bei 300° etwa 1 kg Alkohol verarbeiten.

Für die laboratoriumsmäßige Dehydratation von Äthylalkohol zu Äthylen hat W. KERSTING¹ eine einfach zusammenstellbare Versuchsanordnung angegeben, die in Abb. 4 dargestellt ist.

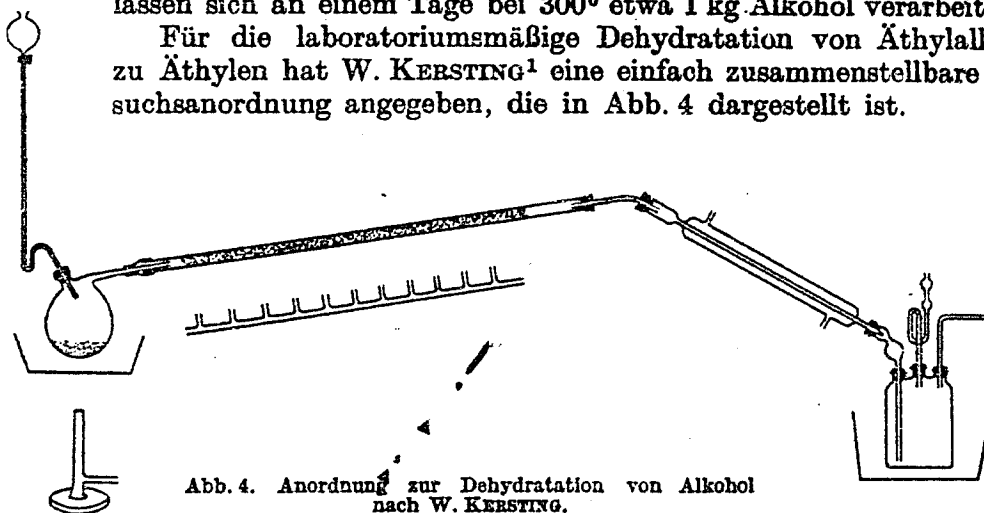


Abb. 4. Anordnung zur Dehydratation von Alkohol nach W. KERSTING.

In einer mit einer Schicht Seesand beschickten in einem Sandbad ruhenden Retorte wird der aus dem Tropftrichter zutropfende Alkohol zum Verdampfen gebracht und über den Katalysator geleitet. Der Ansatz des Tropftrichters soll etwa 40—50 cm lang sein, damit durch die Höhe der Alkoholsäule der Innendruck, des Apparates überwunden werden kann und ein gleichmäßiges Eintropfen des Alkohols gewährleistet ist.

Als Katalysator wird aus Aluminiumnitrat vermittels Ammoniak gefälltes Aluminiumhydroxyd verwendet, das bei 200° getrocknet war oder ein käufliches Tonerdepräparat. Die reine gepulverte, nicht geglühte Tonerde wird mit etwas Wasser verrieben, um sie zu porösen Körnern zusammenzuballen und auf einem

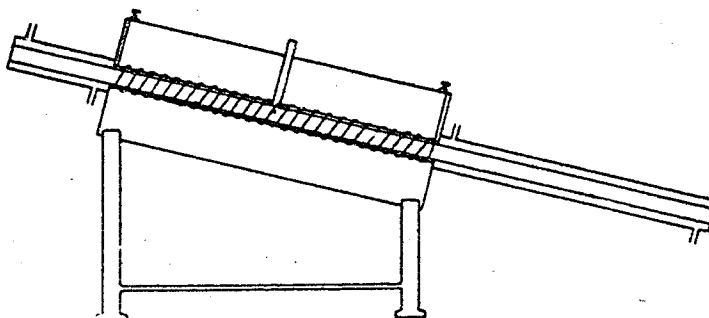


Abb. 5. Äthylenofen nach P. K. SAKMIN.

mäßig erhitzten Sandbad getrocknet. Mit dem so zubereiteten Katalysator wird das Kontaktrohr, ein gewöhnliches Verbrennungsrohr beschickt, das in einem schräg gestellten Verbrennungs-Ofen ruht. Asbest oder Glaswollepfropfen halten die Kontaktschicht zusammen. An das obere Ende des Verbrennungsrohres ist ein schräg absteigender Kühler und eine Sicherheitswaschflasche angeschaltet. Nach Anheizen des Kontaktrohres auf etwa 230° läßt man 96proz. oder absoluten Alkohol in die erhitzte Retorte tropfen. Das abgespaltene Wasser und etwa unzersetzt gebliebener Alkohol sammeln sich in der Sicherheitsflasche, die zweckmäßig mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wird. Bei glattem Verlauf der Reaktion erhielt KERSTING bei Verarbeitung des gebildeten Äthylen auf Äthylenbromid Ausbeuten von durchschnittlich 90% der Theorie, berechnet auf die absolute Gewichtsmenge des verbrauchten Alkohols.

¹ Z. angew. Chem. 88, 362 (1925).

Einen sogenannten Äthylenofen zur Gewinnung größerer Mengen 96—98proz. Äthylens aus Äthylalkohol unter Verwendung von auf 400—450° erhitzten Scherben eines gewöhnlichen unglasierten Tontellers als Katalysator beschreibt P. K. SSAKMIN¹.

Der in Abb. 5 schematisch wiedergegebene Ofen besteht aus einem 130 cm langem Cu-Rohr² von 2,5 cm Durchmesser. Das obere 20 cm lange und das untere 50 cm lange Stück des schräg geneigten Rohres tragen Kühlmäntel aus Cu-Blech; das mittlere 60 cm lange Stück ist von einer mit Asbest unterlegten Widerstandspirale zum Erhitzen auf 400° bei 110 Volt umgeben. Dieser mittlere Teil wird außerdem von einem Luftmantel aus 1 mm starkem, mit Asbest beschlagenem Eisenblech umhüllt. In der Mitte des beheizten Rohrabchnittes ist senkrecht nach oben ein Cu-Röhrchen angelötet zur Einführung eines Thermometers. In den unteren, aus dem Heizabschnitt herausragenden Teil des Cu-Rohres schiebt man einen Ring aus Asbestpappe und füllt den zu heizenden Teil mit erbsengroßen Scherben eines unglasierten Tontellers³. Hierauf schließt man das obere Rohrende mit einem Stopfen, durch dessen Loch ein Vorstoß führt, der seinerseits den Tropftrichter aufnimmt, der den Alkohol zuführt. An das untere Ende wird eine zweihalsige Flasche zur Aufnahme des ausfließenden unzersetzten Alkohols angeschlossen. Während des Betriebes des Äthylenofens läßt man in das auf 400° vorgewärmte Rohr den Alkohol mit einer Geschwindigkeit von 1—2 Tropfen in der Sekunde zutropfen. Das aus der zweihalsigen Flasche austretende Äthylen kann direkt in einen Gasometer, in dem es durch überschüssiges Wasser von Beimengungen befreit wird, geleitet werden. Das Heizen des Ofens soll durch einen Rheostaten so reguliert sein, daß die Außentemperatur des Rohres etwa 400° beträgt. Nach SSAKMIN können mit dem beschriebenen Ofen 20 l Äthylen in der Stunde gewonnen werden.

Bei der Dehydratation hochsiedender Alkohole, beispielsweise bei der Dehydratation von Glykolen⁴, wird zweckmäßig bei vermindertem Druck gearbeitet. Ein geeigneter Apparat hierzu wird im Abschnitt über den Propylalkohol gebracht.

Al₂O₃ und verwandte Verbindungen, ThO₂ und W₂O₅. Aus der großen Zahl von Katalysatoren, mit denen Dehydratationsversuche bei Alkoholen gemacht wurden, sind vor allem Al₂O₃, ThO₂ und das blaue Wolframoxyd sowie Kaolin und verschiedene geglühte Aluminiumsilicate und Aluminiumphosphate hervorzuheben. Diese Katalysatoren zeigen nicht nur große Aktivität gegenüber Alkoholen, sondern liefern Äthylenkohlenwasserstoffe ohne wesentliche Mengen von Nebenprodukten.

Der wertvollste Katalysator ist wohl das Aluminiumoxyd in seinen verschiedenen Anwendungsformen. Erstmalig ist es von GRIGORIEFF⁵ und von W. IPATIEFF⁶ angewandt worden. Reines Al₂O₃ ist am aktivsten, falls es aus dem durch Fällen von Aluminiumnitrat mit Ammoniak erhaltenen Hydroxyd nach gutem Auswaschen und Erhitzen auf 300° erhalten worden ist. Nachteilig wirkt sich beim Al₂O₃ nur die geringe Beständigkeit verschiedener Präparate aus. Nach P. SABATIER und A. MAILHE⁷ lieferte beispielsweise ein aktives Präparat von

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 392 (1934). — Vgl. dazu W. N. IPATIEFF: Ebenda 67, 1061, 2018 (1934) und P. K. SSAKMIN: Ebenda 67, 1605 (1934).

² Über die Verwendung eines Cu-Rohres vgl. schon W. IPATIEFF: Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 1990 (1903); J. russ. physik.-chem. Ges. 35, 577 (1903).

³ Dieser Katalysator ist sehr lange verwendungsfähig, er zeigt auch nach Durchgang von 1000 l keine Schwächung. Daß Ton und Kaolin ebenso wirksam wie Tonerde sind, hat seinerzeit W. IPATIEFF gezeigt, vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1047 (1902); 36, 2012 (1903).

⁴ Vgl. L. P. KYRIAKIDES: J. Amer. chem. Soc. 36, 980 (1914). — Badische Anilin- u. Soda-Fabrik: DRP. 254665 (1911), 256717 (1912).

⁵ J. russ. physik.-chem. Ges. 33, 173 (1901).

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 1990 (1903).

⁷ Ann. Chimie (8) 20, 289 (1910).

Al_2O_3 das anfangs bei 340° 14 ccm Äthylen ergeben hatte, nach dreistündiger Beanspruchung nur noch 7 ccm. An einem anderen Präparat findet jedoch C. J. ENGELDER¹ nach 5 Stunden noch keine Abschwächung.

Längere Behandlung bei Rotglut schädigt das reine Al_2O_3 . Auf einen Zusammenhang zwischen der Löslichkeit von Tonerde in Säuren und ihre katalytische Wirksamkeit hat W. IPATIEFF² hingewiesen. Untersuchungen über die Alkoholzersetzung bei 250° mit Tonerdekatalysatoren verschiedenen Wassergehaltes von L. A. MUNRO und W. R. HORN³ weisen auf eine optimale Aktivität bei 5,5% H_2O im Katalysator hin. Der Verlauf der katalytischen Zersetzung wird dagegen durch den Wassergehalt des Katalysators nicht beeinflusst.

Von K. K. KEARBY⁴ wird gezeigt, daß das gefällte Al_2O_3 aktiver ist als das Xerogel und dieses wiederum das Aerogel in seiner Wirksamkeit übertrifft.

Gute Resultate geben auch verschiedene basische Aluminiumsalze, so das bei Rotglut aus Ammoniakalaun gewonnene Oxyd oder das bei dunkler Rotglut aus calciniertem Aluminiumsulfat gebildete basische Sulfat⁵, oder alkalisulfathaltige Gemische, die durch Calcination von Natron- oder Kalialaun erhalten werden. J.-B. SENDERENS⁶ gibt an, daß Aluminiumsulfat Äthylalkohol bei 330° zu spalten beginnt; rasch verläuft die Reaktion bei 380° . Weiterhin wird von J.-B. SENDERENS⁷ für Dehydratationsreaktionen auch geglühtes Aluminiumphosphat empfohlen. Bei Äthylalkohol beginnt die Zersetzung über diesem Katalysator bei 330° und verläuft rasch bei 380° .

Auch verschiedene Mischkatalysatoren sind auf ihre Eignung zur Dehydratation von Alkoholen untersucht worden. Ein Mischkatalysator von 90,6% Al_2O_3 und 9,4% Cr_2O_3 ⁸ erwies sich als 2,6mal weniger aktiv als Al_2O_3 ; das Aerogel des Mischkatalysators ist zweimal so aktiv wie das Xerogel, dieses wirkt dagegen stärker dehydrierend. J. E. GORIS⁹ empfiehlt als Katalysator ein eine Stunde auf 300° erhitztes Gemisch von gleichen Teilen Aluminiumhydroxyd und Bimsstein. Mit diesem Katalysator gibt Äthylalkohol bei 326° 96,6% C_2H_4 und 3,4% H_2 . Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist bei 400° ziemlich konstant. Gute Resultate ergibt ebenfalls Ton, ein hydratisiertes Aluminiumsilicat und dessen weiße Form das Kaolin¹⁰ auch in Form von Tontellerscherben oder Graphittiegelstücken, Gemenge von Ton und Graphit. F. FOURNEAU und J. PUYAL¹¹ erhielten einen guten Katalysator durch Erhitzen einer mit Wasser angeteigten Paste von 40 Teilen Infusorienerde, 3 Teilen Ton und 30 Teilen Korkpulver auf 900 – 1000° .

Über die physikalischen und energetischen Veränderungen, die auf einem Träger, beispielsweise Birkenkohle, aufgetragenes Al_2O_3 erfährt, sind von I. J. ADADUROW und P. J. KRAINI¹² eingehende Untersuchungen angestellt

¹ J. physic. Chem. 21, 676 (1917).

² Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2986 (1904). — Vgl. auch J.-B. SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4) 3, 823 (1908).

³ Canad. J. Res. 12, 707 (1935).

⁴ Chem. Age 37, 427 (1937).

⁵ P. SABATIER, A. MAILHE: Ann. Chimie (8) 20, 239, (1910). S. 298ff.

⁶ Bull. Soc. chim. France (4) 1, 687 (1907).

⁷ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 144, 1109 (1907); Bull. Soc. chim. France (4) 1, 687 (1907).

⁸ K. K. KEARBY: Chem. Age 37, 427 (1937).

⁹ Chim. et Ind. 11, 449 (1924). Es werden auch gut verlaufende Versuche angegeben, Äthylalkohol in Gemischen mit Flüssigkeiten, die bei dessen Zersetzungstemperatur unangegriffen bleiben, z. B. Benzol quantitativ zu bestimmen.

¹⁰ W. N. IPATIEFF: Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1047, 1057 (1902); 36, 1990, 2012 (1903).

¹¹ Bull. Soc. chim. France (4) 31, 424 (1923).

¹² Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.] 5, 136 (1934); vgl. auch 5, 1125, 1132 (1934).

worden. Im Falle der Spaltung des Alkohols unter dem Einfluß von Al_2O_3 fallen die Aktivierungsenergien der verschiedenen auf Birkenkohle aufgetragenen Al_2O_3 -Präparate und ihre möglichen energetischen Niveaus mit den energetischen Niveaus der Bindungsenergie der OH-Gruppe im Alkoholmolekül zusammen.

Versuche von S. J. KOSLOW¹ über die Alkoholzersetzung bei 286—368° bei Gegenwart von Al_2O_3 in Mischung mit Vanadium-, Calcium- und Eisenoxyd ergaben ein Geringerwerden der Menge des neben Äthylen gebildeten Äthers mit steigender Temperatur. Wasserstoff konnte in keinem Falle nachgewiesen werden, wohl aber CH_4 , höhere Kohlenwasserstoffe und Aldehyde, welche letztere aber nicht durch teilweise Dehydrierung des Alkohols, sondern durch Spaltung von CH_4 und C_2H_2 entstanden sind. Bauxit, ein Gemenge von Tonerde mit SiO_2 und Eisenoxyd, hat geringe katalytische Wirksamkeit, oberhalb von 400° wirkt er nur dehydrierend. Von H. DOHSE² ist die Aktivierungswärme des Äthylalkohols an Bauxit bei verschiedenen Temperaturen von 181—223° zu 31000 cal bestimmt worden.

Für die Dehydratisierung von Alkoholen bei etwa 225° sind auch die bei der Gewinnung von Al-Salzen aus Ton mit Säure anfallenden Abfälle, sogenannte „Si-Stoffe“, empfohlen worden³. Krystallisierte Kieselsäure ist bei Temperaturen unterhalb 400° gegenüber primären Alkoholen fast wirkungslos. Am besten sind noch Präparate, die durch Fällen von Natriumsilicatlösung mit verdünnten Säuren und gutes Auswaschen und Trocknen des gelatinösen Niederschlages erhalten werden.

Die Verwendung von Thoriumoxyd als Dehydratationskatalysator hat nach P. SABATIER gegenüber dem Al_2O_3 den Vorteil größerer Gleichmäßigkeit und geringerer Empfindlichkeit gegenüber höherer Temperatur. Ein nach längerem Gebrauch verschmutztes ThO_2 -Präparat kann durch kurzes Erhitzen auf Rotglut oder durch etwas längeres Erhitzen bei niedrigerer Temperatur⁴ wieder völlig regeneriert werden. Erst bei sehr hoher Temperatur verliert auch ThO_2 an Wirksamkeit. Über ThO_2 beginnt die Dehydratation von Äthylalkohol bei 280°, Temperaturerhöhung beschleunigt die Reaktion erheblich. So ließ sich beispielsweise nach P. SABATIER über 4,7 g ThO_2 bei 325° 11 cm/min Gas, bei 350° 31 cm/min Gas gewinnen. Eine eingehende Untersuchung von sieben verschiedenen ThO_2 -Präparaten hat G. R. LEVI⁵ ausgeführt. Während P. SABATIER und A. MAILHE⁶ das ThO_2 als reinen Dehydratationskatalysator ansprechen, finden E. E. REID und Mitarbeiter⁷, daß auch gleichzeitige Dehydrierung des Äthylalkohols stattfinden kann. Diese zweifache Wirkungsart des ThO_2 wird von G. I. HOOPER und E. K. RIDEAL⁸ eingehend untersucht. Zur Herstellung eines geeigneten Katalysators wurde eine heiße verdünnte Lösung von Thoriumnitrat mit Ammoniak gefällt, der gelatinöse Niederschlag elektrolytfrei gewaschen und bei 120° entwässert und getrocknet. Äthylalkohol über diesen Katalysator geleitet gibt annähernd gleiche Volumenmengen Äthylen und Wasserstoff. Bei Drucken von 1—6 mm ist das Verhältnis der Geschwindigkeit der Äthylen- : H_2 -Bildung = 2,0 : 1,0, bei Atmosphärendruck 1,25 : 1,0. Wird das ThO_2 auf Bimsstein als Träger aufgebracht, so ändert sich seine Wirksamkeit

¹ Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.] 5 (67), 307 (1935).

² Z. physik. Chem., Abt. A, Bodenstein-Festband 533 (1931).

³ B. N. DASCHKEWITSCH, J. N. WOJNOW: Russ. P. 48289 (1936).

⁴ F. A. GILFILLAN: J. Amer. chem. Soc. 44, 1323 (1922).

⁵ Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. (6) 2, 419 (1925).

⁶ Ann. Chimie (8) 20, 289 (1910), S. 326.

⁷ A. B. BROWN, E. E. REID: J. physik. Chem. 28, 1077 (1924). — R. L. KRAMER, E. E. REID: J. Amer. chem. Soc. 43, 880 (1921). — Vgl. auch F. A. GILFILLAN.

⁸ J. Amer. chem. Soc. 49, 104 (1927); in einer weiteren Arbeit werden auch die Adsorptionsisothermen von H_2 , N_2 und Äthylen bei 0 und 100° sowie von Äthylalkohol bei 52,3 und 100° an ThO_2 bestimmt [J. Amer. chem. Soc. 49, 116 (1927)].

in starkem Maße. Wie R. L. KRAMER und E. E. REID¹ finden, fördert ein Katalysator von 0,5 g ThO₂ auf 1,5 g Bimsstein bei etwa 328—358° nur die Äthylenreaktion.

Das blaue Wolframoxyd ist schon von P. SABATIER und A. MAILHE² als guter Dehydratationskatalysator erkannt worden. Man gewinnt es bei Temperaturen oberhalb 250° durch Reduktion des gelben WO₃ bei Gegenwart von Alkoholdampf. Die Zusammensetzung des blauen Oxydes entspricht ungefähr einem W₂O₅. Im Vergleich mit Al₂O₃ (21 ccm/min) und ThO₂ (31 ccm/min) gibt das blaue Wolframoxyd bei 340° 57 ccm/min Gas, das zu 98,5% aus Äthylen besteht. Erst bei höheren Temperaturen wird die Wirksamkeit von ThO₂ und dem blauen Wolframoxyd einander gleich³. Die Rückbildung des gelben Oxydes aus dem blauen beim Aufbewahren kann durch Fernhalten von Luft vermieden werden.

Weitere Katalysatoren. Über das Verhalten von Zinkoxyd als wasserabspaltender Katalysator gegenüber den niederen Alkoholen haben W. A. LAZIER und H. ADKINS⁴ eingehende Untersuchungen angestellt. Danach zeigen Äthylalkohol, n-Propylalkohol, i-Propylalkohol, n-, sec- und i-Butylalkohol über ZnO annähernd dieselbe Reaktionsfähigkeit wie über Al₂O₃. Wie über Al₂O₃, so reagieren die sekundären Alkohole auch über ZnO viel schneller als die primären. Erhöhung der Temperatur verursacht bei den sekundären Alkoholen eine größere Reaktionsbeschleunigung als bei den primären. Das Verhältnis der Dehydrierung zur Dehydratation ist bei den untersuchten vier primären Alkoholen anscheinend von der Temperatur unabhängig, dagegen nicht bei den sekundären Alkoholen. So ergab beispielsweise i-Propylalkohol bei 345° 89% Propylen und 11% H₂, bei 394° 80% Propylen und 20% H₂, bei 418° 71% Propylen und 29% H₂. Ähnliche Werte zeigt der sekundäre Butylalkohol. Bei den sekundären Alkoholen erfolgt demnach über ZnO die Dehydratation viel schneller als die Dehydrierung, während es bei den primären Alkoholen umgekehrt ist. Im Temperaturbereich von 340—440° berechnet sich die Dehydratation in Prozenten im Vergleich zur Totalaktivität für Äthylalkohol zu 10%, für n-Propylalkohol zu 16%, für i-Propylalkohol zu 88—73%, für n-Butylalkohol zu 15%, für sec-Butylalkohol zu 89—71% und für i-Butylalkohol zu 31,5%. Von Interesse ist, daß obiges Verhältnis bei den sekundären Alkoholen auch von der Herstellungsart des ZnO abhängig ist⁵. Über einem ZnO-Präparat, das durch Hydrolyse von Zn-Isopropylat an feuchter Luft gewonnen war, gab i-Propylalkohol bei 418° mehr Propylen als bei 353°, während über einem aus Zn(OH)₂ (durch Fällen einer ZnSO₄-Lösung) gewonnenen Präparat das Umgekehrte der Fall war.

I. J. ADADUROW und P. J. KRAINT⁶ gelang es zu zeigen, daß die spezifisch dehydrierende Wirkung des ZnO gegenüber Äthylalkohol (Aldehydbildung) nach dem Auftragen auf Birkenkohle in eine Dehydratationswirkung (Äthylenbildung) übergeht.

Eine ganze Reihe von Untersuchungen befaßt sich mit der Einwirkung von ZnO auf Methylalkohol. Für die Spaltung in CO und 2H₂ erwies sich nach

¹ J. Amer. chem. Soc. 43, 380 (1921).

² C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 147, 16, 106 (1908); Ann. Chim. physique (8) 20, 289 (1910), S. 327.

³ F. A. GILFILLAN: J. Amer. chem. Soc. 44, 1323 (1922).

⁴ J. Amer. chem. Soc. 47, 1719 (1925). — Vgl. auch H. ADKINS, P. E. MELLINGTON: Ebenda 51, 2449 (1929).

⁵ W. A. LAZIER, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 48, 1671 (1927). Es werden die Verhältnisse über drei verschiedenen ZnO-Präparaten bei 337—438° untersucht.

⁶ Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. [russ.] 5, 132 (1934).

D. F. SMITH und CH. O. HAWK¹ ein ZnO-Präparat als besonders geeignet, das durch Erhitzen von gefälltem Zinkcarbonat im Vakuum auf 350° erhalten worden war. Weitere Versuche werden bei 300° mit Mischkatalysatoren ausgeführt. Das Gleichgewicht des Systems $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}-\text{H}_2$ über Cr-Zn-oxyd ist von D. M. NEWITT, B. J. BYRNE und H. W. STRONG² untersucht worden. H. DÖHSE³ findet für die erste Stufe des Zerfalls über ZnO: $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CHOH} + \text{H}_2$ eine Aktivierungswärme von 22500 cal, für die zweite Stufe $\rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ eine solche von 35000 cal.

Japanische saure Erde, deren katalytische Wirksamkeit mehrfach untersucht worden ist, besteht aus einem Gemisch von Al-Silicathydrat mit kolloidaler Kieselsäure neben geringen Mengen anderer Oxyde; die Analyse ergibt in der Hauptsache 61,67% SiO_2 und 12,28% Al_2O_3 ⁴. Gegenüber primären aliphatischen Alkoholen verhält sich die japanische saure Erde, wie H. INOUE⁵ zeigt, ähnlich dem Al_2O_3 , mit letzterem Katalysator erhält man jedoch keine Aldehyde und Säureester. Äthylalkohol gibt zum Beispiel über japanischer saurer Erde bei 150—350° in Abhängigkeit von der Temperatur Äthyläther, Äthylacetat, Acetaldehyd, bzw. Paraldehyd und Äthylen. Die Ausbeuten an C_2H_4 steigen stark mit der Temperatur. Isobutylalkohol gibt Isobutylene und β -Butylene, daneben Dibutyläther und Diisobutylene. Das Überwiegen der Olefinbildung gegenüber der Ätherbildung bei höherer Temperatur über japanischem Ton wird von K. KASHIMA⁶ bestätigt. Alkohol gibt von 300° ab annähernd konstante Ausbeuten (40—45%) an Äthylen. Propylalkohol liefert bei 200—250° Dipropyläther, bei 350° in 93proz. Ausbeute Propylene. Weiter untersucht wird die Dehydratation von Methanol, Butylalkohol und n-Amylalkohol.

Titandioxyd entwickelt nach P. SABATIER und A. MAILHE⁷ bei 320° aus Äthylalkohol reines Äthylen, während F. A. GILFILLAN⁸ angibt, daß TiO_2 bis zu Temperaturen von 355° keine Abspaltung von Wasser aus Alkohol bewirkt. Die katalytische Aktivität gegenüber Äthylalkohol von TiO_2 verschiedener Herstellung ist von W. A. RUDISILL und C. J. ENGELDER⁹ bei 350° bestimmt worden. Danach gibt aus TiOSO_4 -Lösungen durch NH_3 abgeschiedenes $\text{Ti}(\text{OH})_4$ die wirksamsten und beständigsten Katalysatoren, und man erhält die höchsten Ausbeuten an Äthylen. Bei Steigerung der Glühtemperatur des TiO_2 über 350° sinkt die Geschwindigkeit der Alkoholzersetzung, hauptsächlich aber die Geschwindigkeit der Dehydratation.

Manganverbindungen, nämlich MnO , MnSO_4 , $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, sind von A. T. WILLIAMSON und H. S. TAYLOR¹⁰ auf ihr Verhalten gegenüber Äthylalkohol und Isopropylalkohol bei 330—420° vergleichsweise untersucht worden. Danach wirken das Phosphat und das Pyrophosphat auf die beiden Alkohole

¹ J. physic. Chem. 32, 415 (1928). — Vgl. auch H. H. STORCH: Ebenda 32, 1743 (1928). — G. F. HÜTTIG, I. FEHÉR: Z. anorg. allg. Chem. 197, 129 (1931). — I. FEHÉR: Ebenda 198, 206 (1931). — E. ROSENKRANZ: Z. physik. Chem., Abt. B 14, 407 (1931). — G. HÜTTIG, H. GOEBK: Z. anorg. allg. Chem. 231, 249 (1937). — E. W. R. STEACIE, E. M. ELKIN: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 142, 457 (1933).

² Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 123, 236 (1929). — Vgl. auch PLOTNIKOW, K. N. IWANOW: J. chem. Ind. [russ.] 6, 940 (1929). — J. R. HUFFMANN, B. F. DODGE: Ind. Engng. Chem. 21, 1056 (1929).

³ Z. physik. Chem., Abt. B 8, 159 (1930).

⁴ Vgl. H. INOUE: Bull. chem. Soc. Japan 1, 157 (1926). — H. INOUE, K. ISHIMURA: Ebenda 9, 431 (1934).

⁵ Bull. chem. Soc. Japan 1, 197 (1926).

⁶ Bull. chem. Soc. Japan 4, 177 (1929).

⁷ Ann. Chimie (8) 20, 289 (1910).

⁸ J. Amer. chem. Soc. 44, 1323 (1922). — Vgl. auch F. BISCHOFF, H. ADKINS: Ebenda 47, 807 (1925).

⁹ J. physic. Chem. 30, 106 (1926).

¹⁰ J. Amer. chem. Soc. 53, 3270 (1931).

ausgesprochen dehydratisierend, MnSO_4 grösstenteil auch auf den Propylalkohol. Die Fähigkeit der untersuchten Katalysatoren, dehydrierend oder dehydratisierend zu wirken, geht parallel mit ihrer Fähigkeit, Wasserstoff oder Wasser aktiviert zu adsorbieren.

Verschiedene Oxyde der seltenen Erden, wie La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , und Yttererdegemische wandeln Äthylalkohol sowohl in Aldehyd wie auch Äthylen um; beide Reaktionen haben dieselbe Aktivierungswärme von etwa 30000 cal¹. Die Zusammensetzung des erhaltenen Gasgemisches hängt stark von der Vorbehandlung des Katalysators ab. Von A. A. BALANDIN und A. M. RUBINSTEIN² wird ganz allgemein gezeigt, daß die Aktivierungsenergien der Dehydrierung und Dehydratation bei Anwendung einfacher Katalysatoren miteinander übereinstimmen, nicht dagegen bei Mischkatalysatoren. Das läßt sich deutlich am Beispiel eines Mischkatalysators aus Ni und Al_2O_3 ³ gegenüber Isoamylalkohol zeigen. Aber auch Cr_2O_3 und BeO können beispielsweise gegenüber Äthylalkohol Mischkatalysatorcharakter aufweisen⁴.

Untersuchungen verschiedener Präparate von durch Reduktion von CuO erhaltenem Kupfer auf ihre Wirkung gegenüber Alkoholen bei 230 und 330° durch T. HARA⁵ ergaben, daß je nach den Herstellungsbedingungen Dehydratation oder Dehydrierung überwiegt. Hauptsächlich günstig auf die Dehydratisierung von Alkoholen, besonders der sekundären mit Ausnahme des Diphenylcarbinols, unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe wirkte ein wie nachstehend angegeben hergestelltes Präparat. Eine CuSO_4 -Lösung wird heiß mit molekularen Mengen NaOH gefällt, der ausgewaschene Niederschlag bei etwa 100° getrocknet und mit H_2 bei 220—230° reduziert. Von W. A. P. PLOTNIKOW und E. M. KAGANOWA⁶ wird die Herstellung eines CuO-Präparates mit ZnO- und Cr_2O_3 -Zusatz ($\text{Cu}:\text{ZnO}:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 90:8:2$) beschrieben, das nach Reduktion einen gegenüber Methanol sehr aktiven Cu-Katalysator abgibt. Danach werden Cr- und Zn-Nitratlösungen auf CuO ausgefällt und die Oxyde bei 200° reduziert. Der Methanolzerfall beginnt über diesem Katalysator bereits bei 80°, bei 200—210° wird volle Zersetzung erreicht. Die Zusammensetzung der Zersetzungsgase betrug 31,1% CO , 67,7% H_2O , 1,1% CO_2 und 0,1% CH_4 . Von J. C. GHOSH und J. N. CHAKRAVARTY⁷ ist das Gleichgewicht $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CHOH} + \text{H}_2$ und $\text{CHOH} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ über Cu untersucht worden.

Ni gehört zu den dehydrierenden Katalysatoren. Auf Bimsstein aufgetragen vergrößert das Ni gegenüber freiem Ni die reagierende Alkoholmenge und verringert den Prozentgehalt des sich zersetzenden Aldehydes⁸. Bei Mischkatalysatoren, die neben Cr auch Ni enthalten, wird die dehydratisierende Wirkung des Cr durch die dehydrierende des Ni weitgehend verdeckt⁹.

¹ E. CREMER: Z. physik. Chem., Abt. A 144, 231 (1921). — Betreffe CeO_2 und Ce_2O_3 vgl. auch S. B. ANISSIMOW: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] 7 (69), 1931 (1937).

² Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. [russ.] 6, 576 (1935).

³ Vgl. auch N. ZELINSKY, W. KOMMAREWSKY: Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 667 (1924).

⁴ A. M. RUBINSTEIN, JE. P. GRATSCHewa: Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. [russ.] 8, 725 (1936).

⁵ Mem. Coll. Sci. Engng., Kyoto Imp. Univ., Ser. A 9, 405 (1926).

⁶ J. chem. Ind. [russ.] 7, 672 (1930). — Vgl. auch N. N. SOLOTOW, M. I. SCHAPIRO: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] 4 (66), 679 (1934).

⁷ Quart. J. Indian. Chem. Soc. 2, 142 (1925).

⁸ W. W. RUSSEL, R. F. MARSHNER: J. physik. Chem. 34, 2554 (1930).

⁹ H. E. BOOMER, H. E. MORRIS: Canad. J. Res. 6, 471 (1932); vgl. auch ebenda 10, 743 (1934).

Re wirkt vorwiegend dehydrierend¹. Über den katalytischen Wirkungsgrad der Metalle der Pt-Gruppe gegenüber Methanol liegen von G. F. HÜTTIG und E. WEISSENBACHER² Untersuchungen vor. Die Wirkung von rotem Phosphor bei 200—240° ist unregelmäßig³.

CaSO₄ ist ein mittelmäßiger Katalysator. Durch Entwässern von Gips, bei höherer Temperatur hergestellt, liefert es aus Alkoholdampf bei 420° Äthylen mit 6 % H₂; bei Rotglut calciniert beginnt seine Wirkung erst bei 460°, wobei sehr langsam H₂ mit einem Gehalt von 14 % Äthylen geliefert wird⁴. MgSO₄ wirkt nur schwach und uneinheitlich⁵.

Erwähnt sei noch, daß H. S. TAYLOR und W. A. LAZIER⁶ zur Durchführung katalytischer Prozesse, bei denen organische Verbindungen mit Oxydationskatalysatoren behandelt werden, die sowohl H₂O- wie auch H₂-abspaltend wirken, empfehlen, dem Katalysator verzögernd wirkende Stoffe zuzusetzen, die eine Änderung und bessere Kontrolle der Wasser- oder Wasserstoff-Abspaltung ermöglichen.

Auch Substanzen, die in der Regel als Katalysatoren zur Wasserabspaltung im flüssigen Medium Verwendung finden, können allein für sich oder auf einem Träger aufgebracht zur Dehydratisierung von verdampftem Alkohol Verwendung finden. Äthylalkohol bei 135° über mit konzentrierter Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke geleitet gibt quantitativ Äther, erst bei höherer Temperatur Äthylen⁷. A. J. PAIK, S. SWANN und D. B. KEYES⁸ weisen auf die guten katalytischen Eigenschaften von auf Bimsstein aufgetragenem H₂SO₄ mit Ag₂SO₄ hin, weiter folgt H₂SO₄ + AuCl₃ und H₂SO₄ + Li₂SO₄. Es wird die Wasserabspaltung aus Äthylalkohol bei etwa 175° untersucht.

Das Verhalten geschmolzener Alkalibisulfate gegenüber aliphatischen Alkoholen hat J.-B. SENDERENS⁹ mit der Wirkungsweise einiger anderer Katalysatoren verglichen. Tabelle 4 bringt die bei n-Propylalkohol festgestellten Verhältnisse. Ein entsprechendes Verhalten zeigen auch Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Äthylalkohol und Methylalkohol. Äthylalkohol gibt über geschmolzenem NaHSO₄ schon bei 175° Äthylen. Die Äthylenbildung hört aber über 260° bald auf infolge Verkohlung des Alkohols, so daß hier Al₂O₃ dem NaHSO₄ überlegen ist.

Tabelle 4. Dehydratation von n-Propylalkohol.

Katalysator	Beginn der Dehydratation °C	Katalysator	Beginn der Dehydratation °C
Al ₂ O ₃	238	NaHSO ₄ geschmolzen ..	125 ¹⁰
Al ₂ (SO ₄) ₃	250	„ krystallisiert ..	200—210
Al-Silicat	260	KHSO ₄ geschmolzen ...	210

Sirupöse Phosphorsäure dehydratisiert nach J.-B. SENDERENS¹¹ in geringerem Maße als H₂SO₄. L. MOSER und F. LINDINGER¹² erhielten beim Überleiten von

¹ M. S. PLATONOW, W. I. TOMILOV: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] 7 (69), 778 (1937).

² Festschr. fünfzigjähr. Bestehen der Platinschmelze G. Siebert, S. 173. Hanau 1931.

³ J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 144, 381, 1109 (1907); Bull. Soc. chim. France (4) 1, 687 (1907).

⁴ J.-B. SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4) 3, 633 (1908).

⁵ R. DELABY: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 177, 690 (1924).

⁶ Can. P. 329447 (1930), übertr. an Canadian Industries Ltd.

⁷ J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 192, 1335 (1931).

⁸ Ind. Engng. Chem. 30, 173 (1938). — A. J. PAIK: Chem. Age 38, 306 (1938).

⁹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 190, 1167 (1930); vgl. auch ebenda 192, 1422 (1931).

¹⁰ Bei 140° reichliche Entwicklung von Propylen.

¹¹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 192, 1335 (1931).

¹² Mh. Chem. 44, 141 (1923).

Äthylalkoholdampf bei 250—300° über $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ auf Bimsstein eine Äthylenausbeute von 90% bei einem Reinheitsgrad von 99,6%. Untersuchung des Alkoholzerfalls zu C_2H_4 in Gegenwart von P_2O_5 von D. BALAREW¹ wies auf 4 Temperaturgebiete. Auf ein Gebiet der Addition des Alkohols an P_2O_5 , bzw. Phosphorsäure, unter Bildung einer Reihe von sauren und normalen Phosphaten, folgt ein Gebiet, in dem die Phosphate zerfallen, hier beginnt auch der katalytische Zerfall des Alkohols. In einem dritten Gebiet, das bis 300° reicht, erfolgt nur teilweise Addition von Alkohol, bei höherer Temperatur wird der Alkohol durch die Phosphorsäure nur noch adsorbiert.

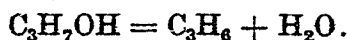
c) Propylalkohole.

Gleichzeitig mit den Versuchen über die Äthylenbildung aus Äthylalkohol ist auch fast stets die Propylenentwicklung aus Propylalkohol untersucht worden. Über Al_2O_3 zerfällt Propylalkohol von 300° ab in reines Propylen ohne Bildung von Äther. Auch Aluminiumphosphat ist nach J.-B. SENDERENS² als Katalysator geeignet; der Zerfall des n-Propylalkohols beginnt bei 300° und wird bei 340° lebhaft. Isopropylalkohol zerfällt schon bei 300°. Nach W. J. ALLARDYCE³ zersetzt sich Isopropylalkohol bei 360° praktisch vollständig zu Propylen unter dem Einfluß folgender Katalysatoren: tertiäres, sekundäres und primäres Calciumphosphat, tertiäres und sekundäres Magnesiumphosphat, Aluminiumphosphat und Aluminiumsulfat. Die Wirksamkeit der Katalysatoren erreicht nach etwa fünfmaliger Benutzung durch je 25 ccm Isopropylalkohol einen konstanten Wert. Die Anfangswerte schwanken zwischen 84% (bei Al-Sulfat) und 94% (bei tertiärem Calciumphosphat) Ausbeute an Propylen, die Endwerte liegen zwischen etwa 91 und 93%.

Uranoxyd zersetzt bei 400—420° Propylalkohol zu einer Reihe von Olefinen, verschiedenen Aldehyden und sekundären Spaltungsprodukten⁴. Chromoxydgel als Katalysator angewandt, zeigt mit sinkendem Wassergehalt eine Zunahme der sich bildenden Propylenmenge und Abnahme der Bildung von Wasserstoff⁵.

Eingehend sind die zur Gewinnung von reinem Propylen über Al_2O_3 günstigsten Bedingungen von M. TRAUTZ und K. WINKLER⁶ untersucht worden. Danach tritt beim Propylalkohol die Ätherbildung gegenüber der Propylenbildung auch bei niederer Temperatur, anders als bei Äthylalkohol, fast ganz zurück. Auch bei 250° bildet sich nur wenig Dipropyläther, bei 300° wird, wenn auch nur langsam, 90% Propylen entwickelt. Empfehlenswert sind Temperaturen von 350—400°, wobei aber beachtet werden muß, daß bei etwa 400° der Katalysator rasch in seiner Wirksamkeit nachläßt und in immer stärkerem Maße auch Dehydrierung einsetzt, die schließlich vorherrschend werden kann.

Die Tatsache der geringen Ätherbildung bei der Propylalkoholzersetzung erleichtert eine störungsfreie Untersuchung der Kinetik der Reaktion



Nach H. DOHSE und W. KÄLBERER⁷ läßt sich die Kinetik des Zerfalles von Isopropylalkohol an Bauxit als kontinuierliche Abreaktion einer Oberflächen-

¹ Z. anorg. allg. Chem. 158, 105 (1926).

² Bull. Soc. chim. France (4) 1, 687 (1907; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 144, 1109 (1907).

³ Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III (3) 21, 315 (1927).

⁴ A. MAILHE, RENAUDIE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 186, 238 (1928).

⁵ P. SPINOGLIO: Atti Mem. R. Accad. Sci. Lettere Arti Padova, N. S. 51, 25 (1935).

⁶ J. prakt. Chem. (2) 104, 44 (1922).

⁷ Z. physik. Chem., Abt. B 5, 131 (1929). Es werden auch die Adsorptionsisothermen von Wasser, Propylen und Isopropylalkohol an Bauxit in der Nähe der Reaktionstemperatur bestimmt. Vgl. auch H. DOHSE, H. MARK: Trans Faraday Soc. 28, 165 (1932).

schicht, die durch Adsorption von Reaktionsprodukten dauernd verkleinert wird, deuten. Die Aktivierungswärme der Reaktion beträgt 39000 cal. Nach Entfernung des hemmenden Wassers durch BaO wird der Reaktionsverlauf

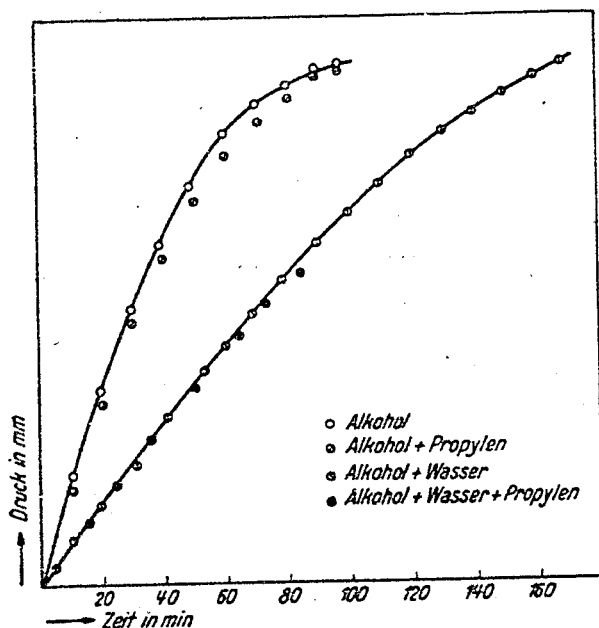


Abb. 6. Zersetzung von Isopropylalkohol an Al_2O_3 unter Zusatz der Reaktionsprodukte.

nullter Ordnung, und die Aktivierungswärme beträgt nunmehr 25500 cal. Die Differenz entspricht der gemessenen Desorptionswärme des Wassers. Zusatz des anderen Reaktionsproduktes C_3H_8 hemmt die Reaktion nicht. Abb. 6 bringt die Zersetzungskurven des Isopropylalkohols ohne und mit Zusatz der Reaktionsprodukte. Die Aktivierungswärme des n-Propylalkohols wird zu 28500 cal bestimmt¹.

An Stelle von reinem Al_2O_3 kann mit gleichem Erfolg auch Graphitiegelmasse verwandt werden. L. J. BONHAM² empfiehlt Tonerde bei 360–370°. Durch Wegglühen des abgeschiedenen C kann der Katalysator regeneriert werden.

Bei Herstellung von größeren Mengen von reinem Propylen wird vorteilhaft unter vermindertem Druck gearbeitet. Die von M. TRAUTZ und K. WINKLER angegebene Apparatur ist in Abb. 7 schematisch wiedergegeben.

Die Dämpfe des durch ein erhitztes Salzwasserbad zum Sieden gebrachten Propylalkohol oder Isopropylalkohol werden über den in einem 1 m langen und 10 mm

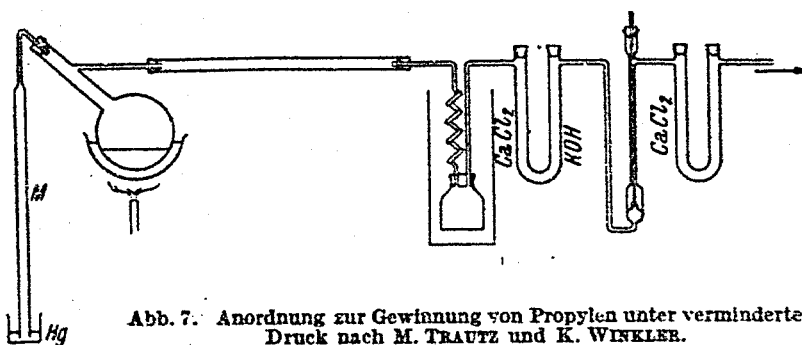


Abb. 7. Anordnung zur Gewinnung von Propylen unter vermindertem Druck nach M. TRAUTZ und K. WINKLER.

weiten Cu-Rohr befindlichen, auf etwa 400° erhitzten Katalysator geleitet. Nicht zersetzte Alkoholdämpfe, gebildetes Wasser oder tiefer siedende Reaktionsprodukte werden in einem Schlangenrohr und in einer Doppelhalsflasche kondensiert.

Nach Reinigung über CaCl_2 und KOH gelangt das gebildete Propylen in ein mit einem Thermometer versehenes und mit Kohlensäure-Toluol gekühltes Verflüssigungsrohr. Zwischen Saugpumpe und Apparatur ist ein mit CaCl_2 gefülltes U-Rohr eingeschaltet. Das konstante Absieden des Alkohols kann an der Hg-Kuppe des Manometerrohres M überwacht werden. Mit dem beschriebenen Apparat können stündlich aus 50 g Propylalkohol etwa 10–12 l reines Propylen erhalten werden. Isopropylalkohol gibt noch bessere Ausbeuten. Wird mit dem Äthylenofen von P. K. SSKMIN gearbeitet, so ist Erhitzen auf 350° notwendig.

¹ H. DONSE: Z. physik. Chem., Abt. B 6, 343 (1930). — Vgl. auch A. BORK, A. A. TOLSTOPJATOWA: Acta physicochim. URSS. 8, 577, 591, 603 (1938).

² J. Amer. pharmac. Assoc. 14, 114 (1925).

Das Verhalten von n-Propylalkohol gegenüber einem K-Alaun-Katalysator ist von N. G. GAJENDRAGAD und S. K. K. JATKAR¹ untersucht worden, insbesondere das Gleichgewicht n-Propylalkohol, Propyläther und Wasser bei 190°, der für die Ätherbildung optimalen Temperatur. Bei der Bildung von Propylen aus Propylalkohol kann Propyläther als Zwischenprodukt nicht auftreten, weil, wie Versuche ergaben, Propyläther gegenüber der Wirkung des Katalysators viel stabiler ist als Propylalkohol.

d) Butylalkohole.

Bei Verwendung von Al_2O_3 als Katalysator geben die Butylalkohole nach J.-B. SENDERENS² bei 320° Gemenge von isomeren Butylenen, während W. IPATIEW³ angibt, daß Isobutylalkohol über Al_2O_3 oder Graphittiegelmasse ein homogenes Isobutylene liefert, dagegen bei Verwendung von ZnCl_2 ein Gemisch aller drei Butylene erhalten wird⁴. Isobutylalkohol über Tonerde bei 250–300°⁵ oder nach R. R. READ und F. PRISLEY⁶ über mit einer Paste von Al_2O_3 bedecktem Bimsstein bei 500–520° geleitet gibt Isobutylene.

Über Thorerde gibt sekundärer Butylalkohol bei 440–450° reines Butylen, tertiärer Butylalkohol, das Trimethylcarbinol gibt nach W. IPATIEW nur Isobutylene.

Gute Ausbeuten an Äthylenkohlenwasserstoffen werden auch mit blauem Wolframoxyd (bei 320°) und mit ThO_2 erhalten. Aluminiumphosphat spaltet nach J.-B. SENDERENS⁷ Butylalkohol lebhaft bei 320° zu 27% Isobutylene und 73% Butylen; auch Isobutylalkohol gibt ein Gemisch. Der Zerfall des Trimethylcarbinols beginnt schon bei 140° und gibt bei 200° in guter Ausbeute Isobutylene.

Über TiO_2 entsteht nach F. BISCHOFF und H. ADKINS⁸ Butylen, Butan, H_2 , Butyraldehyd und andere Zersetzungsprodukte, wobei die Ausbeuten an C_4H_8 und C_4H_{10} sehr mit der Art der Herstellung des Katalysators schwanken. Über Al bei etwa 480° geht Butylalkohol nach E. BRINER, J. HEUSER und E. DE LUSERNA⁹ zu 90% in Butylen über.

Aus Untersuchungen von A. B. BROWN und E. E. REID¹⁰ folgt, daß Butylalkohol bei niedrigerer Temperatur als Äthylalkohol zersetzt wird. Tabelle 5 bringt

Tabelle 5. Dehydratationstemperatur von Äthylalkohol und Butylalkohol.

Katalysator	Äthylalkohol °C	Butylalkohol °C	Katalysator	Äthylalkohol °C	Butylalkohol °C
W_2O_5	313	235	ThO_2	405	351
Al_2O_3	312	208	Silicagel ...	438	360–441 ¹¹

die bei Verwendung von 60proz. Alkoholen erzielten Ergebnisse. Die Geschwindigkeit der Dehydratation verschiedener niederer Alkohole über Al_2O_3 steigt nach H. ADKINS und P. P. PERKINS¹² in der Reihenfolge: n-Butylalkohol,

¹ J. Indian chem. Soc. 12, 486 (1935).

² Bull. Soc. chim. France (4) 1, 692 (1907).

³ Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 1990 (1903).

⁴ W. IPATIEW, W. SDZITOWECKY: Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 1827 (1907).

⁵ C. C. COFFIN, O. MAASS: Trans. Roy. Canada (3) 21, Sekt. 3, 33 (1927).

⁶ J. Amer. chem. Soc. 46, 1512 (1924).

⁷ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 144, 1109 (1907).

⁸ J. Amer. chem. Soc. 47, 807 (1925).

⁹ Helv. chim. Acta 7, 374 (1924).

¹⁰ J. physic. Chem. 26, 1077 (1924).

¹¹ Je nach der Herstellung des Katalysators.

¹² J. Amer. chem. Soc. 47, 1163 (1925).

n-Propylalkohol, i-Butylalkohol, Äthylalkohol, i-Propylalkohol und sekundärer Butylalkohol. Bei graphischer Darstellung der Ausbeuten an Olefinen in Liter pro Stunde bei Durchgang von 50 g Alkohol zur Temperatur werden, wie Abb. 8 zeigt, gerade Linien erhalten.

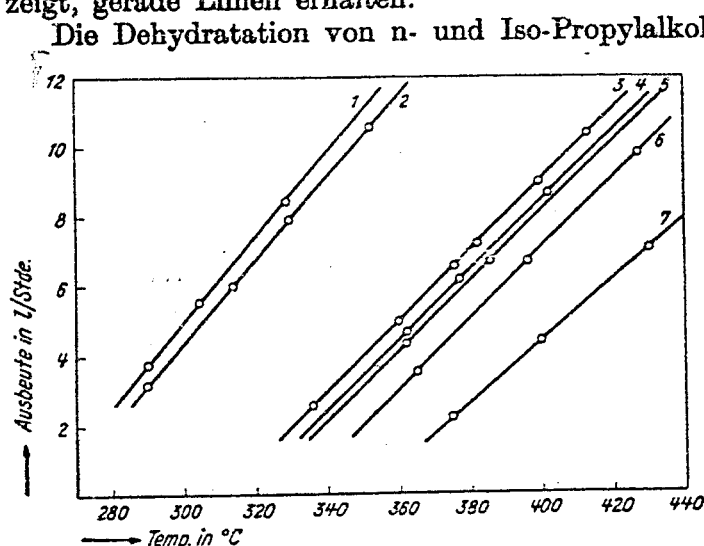


Abb. 8. Ausbeuten an Olefin über Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Temperatur. 1 = sek. Butylalkohol, 2 = iso-Propylalkohol, 3 = Äthylalkohol und Diäthyläther, 4 = iso-Butylalkohol, 5 = n-Propylalkohol, 6 = n-Butylalkohol, 7 = Dibutyläther.

keit der Zersetzungsgeschwindigkeit der verschiedenen Alkohole. Die Aktivierungswärmen der verschiedenen Butylalkohole sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Werden die Aktivierungswärmen der Alkohole vom Äthylalkohol bis

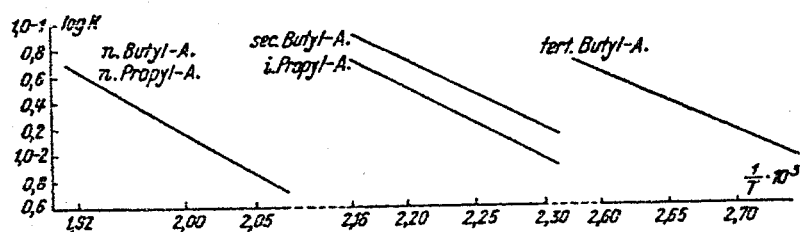


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit verschiedener Alkohole.

zum tertiären Amylalkohol miteinander verglichen, so zeigen sich ganz bestimmte Gesetzmäßigkeiten. Die Differenz der Aktivierungswärmen von Äthylalkohol und Iso-

propylalkohol ist gerade halb so groß wie die Differenz von Äthylalkohol und tertiärem Butylalkohol, nämlich 11000 cal. Auch die Differenz der Aktivierungswärmen von

Tabelle 6. Aktivierungswärme der Butylalkohole.

Alkohol	Aktivierungswärme	Alkohol	Aktivierungswärme
n-Butylalkohol	28000 cal	s-Butylalkohol	24000 cal
i- „	26000 „	t- „	17500 „

Äthylalkohol und i-Butylalkohol ist doppelt so groß wie von n-Propylalkohol und Äthylalkohol. H. DOHSE konnte zeigen, daß bei den untersuchten Alkoholen die Aktivierungswärme durch Einführung einer α -ständigen Methylgruppe um 5500 cal, einer β -ständigen um 2500 cal und einer γ -ständigen um 500 cal herabgedrückt wird. Konstanz der Differenz der Aktivierungsenergien bei der

¹ Z. physik. Chem., Abt. B 6, 343 (1930); ebenda, Abt. A, Bodenstein-Festband, 533 (1931).

Dehydratation zwischen den einzelnen Alkoholen finden auch I. J. ADADUROW und P. J. KRAIN¹. Es werden untersucht Äthyl-, n-Propyl-, Isobutyl- und ertiärer Butylalkohol an blauem W_2O_5 und Äthyl- und Isobutylalkohol an auf Bimsstein aufgetragenem ThO_2 .

e) Amylalkohole und andere einwertige gesättigte Alkohole.

Die Dehydratation von *Amylalkohol* erfolgt über Al_2O_3 3,5mal so leicht wie diejenige von Äthylalkohol². Die Aussicht zu einheitlichen Produkten zu gelangen ist aber noch geringer als bei den niedrigeren Alkoholen. Über Ton^3 gibt Isoamylalkohol wie über Al_2O_3 oder auch $ZnCl_2$ isomere Kohlenwasserstoffe. Das blaue Wolframoxyd und Aluminiumphosphat spalten bei Temperaturen oberhalb von 300° . J.-B. SENDERENS⁴ erhielt aus Amylalkohol über $AlPO_4$ bei $300-350^\circ$ Gemische von Methyl-2-butylen-3 und Methyl-2-butylen-1 neben geringen Mengen anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Der tertiäre Amylalkohol gab Trimethyläthylen.

Über die Art und Weise, wie verschiedene Katalysatoren den Zerfall von Isoamylalkohol beeinflussen, sind von J. F. NORRIS und R. REUTER⁵ eingehende Untersuchungen angestellt worden. Wird ohne Katalysator gearbeitet, so tritt bis zu 450° keine Umlagerung des gebildeten Isopropyläthylens in Trimethyläthylen ein, erst bei höherer Temperatur. Über Tonerde wird Isopropyläthylen bei 450° schon zu 10 % umgelagert, über Aluminiumsulfat zu 47 %. Auch Phosphorsäure begünstigt die Reaktion, ist jedoch nicht so wirksam. Isoamylalkohol wird über Tonerde bei 375° zu 48 % zersetzt (Kontaktzeit $\frac{1}{4}$ Minute), wobei keine Umlagerung des gebildeten Äthylens zu beobachten ist. Unter gleichen Bedingungen, nur über Aluminiumsulfat, wurde 90 % des Alkohols zersetzt, wobei 70 % des Produktes aus Trimethyläthylen bestand. Mit Phosphorsäure sind höhere Temperaturen erforderlich, bei 405° wurden hier 50 % des Alkohols zersetzt, wobei etwa 50 % des Produktes Trimethyläthylen waren. Somit konnte als feststehend gelten, daß saure Katalysatoren die Umlagerung verursachen. Gebildetes 2-Penten und Trimethyläthylen zersetzen sich bei $600-625^\circ$ in Methan, Butylen, Butadien, Propylen, Äthylen und höhere Kohlenwasserstoffe.

Für die Darstellung größerer Mengen von Amylen aus Amylalkohol wird von R. ADAMS, O. KAMM und C. S. MARVEL⁶ eine geeignete Apparatur angegeben. Als Katalysator dient auf Bimsstein aufgetragenes Al_2O_3 . Bei $500-540^\circ$ können in einer Stunde 1 l Amylalkohol mit einer Ausbeute von 70–80 % der Theorie dehydratisiert werden. Isoamylalkohol gibt über Al_2O_3 mehrere isomere Kohlenwasserstoffe, der Anteil dieses Gemisches an Isopropyläthylen ist größer als beim Arbeiten mit Schwefelsäure.

Die Aktivierungswärme der Dehydratation von tertiärem Amylalkohol ist von H. DOHSE⁷ zu 17500 cal bestimmt worden.

Von S. GOLDWASSER und H. S. TAYLOR⁸ ist die Dehydration einer Reihe von Alkoholen mit 6–8 C-Atomen, wie Hexanol, Äthylbutanol, Dimethylpentanol und Äthylhexanol über Al_2O_3 , AlO_3-UO_2 (9:1), UO_2 , Cr_2O_3 -Gel und ThO_2 untersucht worden.

¹ Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ]. 5, 1125 (1934). — Vgl. auch A. BORK, A. A. TOLSTOJATOWA: Acta physicochim. URSS. 8, 603 (1938).

² K. K. KEARBY: Chem. Age 37, 427 (1937).

³ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (4) 8, 117 (1908).

⁴ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 144, 1109 (1907).

⁵ J. Amer. chem. Soc. 49, 2624 (1927).

⁶ J. Amer. chem. Soc. 40, 1950 (1918).

⁷ Z. physik. Chem., Abt. A, Bodenstein-Festband 533 (1931).

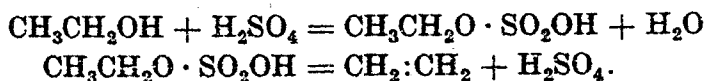
⁸ J. Amer. chem. Soc. 61, 1751 (1939).

Aus *n-Octylalkohol* und sekundärem *Octylalkohol* erhielt J.-B. SENDERENS¹ Octylene. Primärer *n-Octylalkohol*² gibt nach Überleiten über auf 450—500° erhitzte unglasierte Tonscherben α -Octylen oder beim Arbeiten im Autoklaven³ schon bei 300°.

Aus *Benzylalkohol* läßt sich nach P. SABATIER und A. MAILHE⁴ über Tonerde leicht Wasser abspalten, oberhalb von 300° entstehen harzartige Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $(C_7H_6)_x$ ohne Bildung gasförmiger Nebenprodukte. Auch die übrigen primären, sekundären und tertiären aromatischen Alkohole verlieren über Tonerde unterhalb 350° leicht Wasser und gehen in die entsprechenden Äthylenkohlenwasserstoffe über. So gibt beispielsweise *Phenylbenzylcarbinol* $(C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)$ Stilben $(C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5)$. Über W_2O_5 gibt Benzylalkohol bei 320° nur harzartige Produkte.

f) Wasserabspaltung in flüssigem Medium.

In vielen Fällen kann zwecks Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe aus Alkoholen statt durch Überleiten des Alkohols über einen geeigneten Katalysator in flüssigem Medium gearbeitet werden, indem der Alkohol mit einem wasserabspaltenden Stoff erhitzt wird. Als wasserabspaltende Mittel können eine große Reihe von Verbindungen angewandt werden, vor allen Dingen schwer flüchtige Mineralsalze ohne und mit Zusätzen und Zinkchlorid. Je nach den Versuchsbedingungen kann wie beim Arbeiten mit den verdampften Alkoholen die H_2O -Abspaltung unter Kondensation von zwei Alkoholmolekülen zu einem Äther führen oder auch, in der Regel bei höherer Temperatur, zu einem Kohlenwasserstoff der Äthylenreihe. Die Wirksamkeit von Katalysatoren wie Schwefelsäure und anderen Säuren und Salzen, beruht in vielen Fällen auf der intermediären Bildung von Estern oder esterähnlichen Verbindungen, die beim Erhitzen unter Olefinbildung zerfallen. Leicht zersetzliche $ZnCl_2$ -Verbindungen der Äthylene, beispielsweise der Zusammensetzung $C_5H_{10} \cdot 2ZnCl_2 \cdot H_2O$, sind von I. KONDAKOW⁵ nachgewiesen worden. D. BALAREW⁶ untersuchte die Rolle des P_2O_5 bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol und Äther; danach steht die katalytische Wirksamkeit des P_2O_5 im Zusammenhang mit seiner Verbindungsfähigkeit mit den Alkylhydraten und Alkyloxyden in Abhängigkeit von der Temperatur. Schwefelsäure gibt mit Äthylalkohol, wie schon WILLIAMSON⁷ zeigen konnte, unter H_2O -Austritt einen Schwefelsäureester, der bei Temperaturen von 160—170° wieder unter Rückbildung von H_2SO_4 und Freiwerden von Äthylen zerfällt.



Verläuft die Reaktion wie im vorliegenden Falle bei höherer Temperatur, so verdampft das gebildete Wasser, und die Schwefelsäure wird nicht verändert. Sie verliert aber trotzdem allmählich an ihrer Wirksamkeit, da sie etwas Alkohol oxydiert und selbst zu schwefliger Säure reduziert wird. Wie J.-B. SENDERENS⁸ zeigte, besteht die Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure zu einem guten

¹ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 144, 1109 (1907).

² W. TREIBS, H. SCHMIDT: Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 459 (1928), S. 464.

³ W. TREIBS: Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 942 (1934).

⁴ Ann. Chim. physique (8) 20, 298 (1910).

⁵ J. prakt. Chem. (2) 48, 467 (1893).

⁶ J. prakt. Chem. (2) 104, 368 (1922); Z. anorg. allg. Chem. 158, 105 (1926).

⁷ Ann. Chim. physique 40, 98 (1854).

⁸ Ann. Chim. physique [9] 18, 117 (1922).

Teil aber auch in der Erhöhung der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches. Dieses läßt sich auch mit verdünnter H_2SO_4 erreichen¹.

Zur Gewinnung von Äthylen nach dem Schwefelsäureverfahren wird beispielsweise nach E. ERLÉNMEYER und H. BUNTE² eine Mischung von 25 g Äthylalkohol und 150 g Schwefelsäure in einem Kolben von 2—3 l auf 160—170° erhitzt und ein Gemisch von 1 Teil Äthylalkohol und 2 Teilen H_2SO_4 langsam zutropfen gelassen. J.-B. SENDERENS³ schlägt vor, durch Zusatz von Quarzsand die Reaktion zu begünstigen, die Reaktionstemperatur soll erniedrigt werden können. Noch bessere Resultate soll Zusatz von 5% wasserfreies $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ermöglichen, d. h. eine Verdreifachung der Geschwindigkeit der Äthylenentwicklung. Aus Propylalkohol (4 Vol. + 3 Vol. H_2SO_4) kann schon bei 100—110° ein Reaktionsprodukt mit 95% Propylen erhalten werden. Ebenso verläuft die Reaktion mit Isobutylalkohol. L. MOSER und F. LINDINGER⁴ lehnen den Sandzusatz als Katalysator ab, hingegen soll durch Al-, Cu- und Ni-Salze die C_2H_4 -Bildung begünstigt werden, beispielsweise durch 2% CuSO_4 . Zur Darstellung von Amylen (Gemisch von Methyläthyläthylen und Trimethyläthylen) wird nach R. ADAMS, O. KAMM und C. S. MARVEL⁵ in einem 3-l-Kolben mit Rückflußkühler 1,5 l Amylalkohol mit 100 ccm H_2SO_4 kräftig geschüttelt. Nach 8 Stunden hat man eine Ausbeute von 250 ccm Reinprodukt.

Verschiedene Wasserabspaltungsreaktionen verlaufen auch bei Zugabe von nur geringen Mengen H_2SO_4 . So braucht man für die Überführung von Diäcetonalkohol in Mesityloxyd, die W. HEINTZ⁶ bei Zimmertemperatur vornahm, nach M. KOHN⁷ für mehrere 100 ccm Diäcetonalkohol nur 1 ccm H_2SO_4 , wenn bei höherer Temperatur, d. h. unter Abdestillieren, gearbeitet wird.

An Stelle der freien Schwefelsäure können auch saure oder neutrale, sauer reagierende Salze der Schwefelsäure⁸, beispielsweise Kaliumbisulfat, K-Pyrosulfat, o-Toluidinbisulfat, CuSO_4 , Alaun oder Di- oder Polysulfosäuren⁹, angewandt werden. Die katalytische Wirksamkeit von Alkalibisulfaten ist von J.-B. SENDERENS¹⁰ näher untersucht worden. KHSO_4 ist zur Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ungeeignet, NaHSO_4 ähnelt mehr der freien Schwefelsäure auch insofern, als es von einer bestimmten Temperatur ab dehydratisierend wirkt. Während sich aber mit H_2SO_4 die nötige Temperatur durch Erhöhung der Säuremenge erreichen läßt, ist das mit NaHSO_4 nicht immer der Fall. So können die Alkohole bis C_4 nicht mit NaHSO_4 dehydratisiert werden, weil sie einfach abdestillieren. Die gleichzeitige Bildung von Äther läßt sich nicht vermeiden. Beispielsweise gibt Pentanol-(2) mit 15% NaHSO_4 gekocht neben Pentenen noch 42% sekundären Pentyläther; Octanol-(2) mit 10% NaHSO_4 auf 140—145° gehaltenen Octen und 37% sekundären Octyläther. H. WUYTS¹¹ zeigt, daß Sulfonsäuren zur Dehydratation der verschiedensten Alkohole ver-

¹ J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 176, 813 (1923).

² Liebigs Ann. Chem. 168, 64 (1873). — E. ERLÉNMEYER: Ebenda 192, 244 (1878).

³ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 151, 392 (1910); Ann. Chimie [9] 18, 117 (1922).

⁴ Mh. Chem. 44, 141 (1923).

⁵ J. Amer. chem. Soc. 40, 1950 (1918). Statt H_2SO_4 kann auch Phosphorsäure verwendet werden.

⁶ Liebigs Ann. Chem. 178, 342 (1875).

⁷ Mh. Chem. 34, 779 (1913).

⁸ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.: DRP. 246660 (1910), 250086 (1911).

⁹ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.: DRP. 249030 (1910); vgl. auch DRP. 253082 (1911): sauer reagierende neutrale Salze von Sulfosäuren mit Aminen.

¹⁰ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 188, 1073 (1929). — J.-B. SENDERENS, J. ABOULENC: Ebenda 190, 150 (1930).

¹¹ Bull. Soc. chim. Belgique 26, 304 (1912). — Vgl. auch Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.: DRP. 253081 (1911).

wendet werden können. So lassen sich beispielsweise durch p-Toluolsulfonsäure Trimethylcarbinol, Äthyl dimethylcarbinol, sekundäre Alkohole, wie Isopropylalkohol, Methyläthylcarbinol, sekundärer Octylalkohol, Cyclohexanol, Menthol, in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe überführen. Es kann bei Temperaturen unterhalb 155° gearbeitet werden. Durch Gegenwart von Phenol läßt sich die Reaktion noch unterstützen.

Mit Vorteil läßt sich häufig P_2O_5 oder Phosphorsäure zur Wasserabspaltung aus Alkoholen oder Äthern verwenden, insbesondere in Fällen, wo H_2SO_4 oder $ZnCl_2$ leicht Polymere geben. Auch ist wichtig, daß die Phosphorsäure viel schwerer als H_2SO_4 reduzierbar ist und daher länger ihre Aktivität beibehält. Nach F. BEILSTEIN und E. WIEGAND¹ geben 4 Teile Propylalkohol, die man langsam auf in einem geräumigen Kolben befindliche 3 Teile P_2O_5 zutropfen läßt, in befriedigender Ausbeute Propylen. Äthylalkohol liefert sehr reines Äthylen, wenn man nach G. S. NEWTH² in der gebräuchlichen Darstellungsmethode die Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt. Es wird sirupöse Phosphorsäure auf etwa 200° erhitzt und dann tropfenweise Äthylalkohol zugegeben. Normaler Propylalkohol erfordert zur Zersetzung eine Temperatur von etwa 250°, sekundärer eine solche von 210°. J. U. NER³ erhielt aus i-Amylalkohol, Di-i-amyloxyd, i-Amyläthyläther⁴ oder i-Butylalkohol und entsprechenden Derivaten völlig glatt Trimethyläthylen oder i-Butylen und β -Butylen. C. HARRIS⁵ gibt an, daß aus 350 g Butylalkohol und 300 g P_2O_5 etwa 166 g Butylen erhalten werden; das Butylen ist im Gegensatz zur Darstellung bei Verwendung von H_2SO_4 oder Oxalsäure sehr rein.

Wird wasserfreies $ZnCl_2$ zur Dehydratation von Alkoholen verwandt, so müssen größere Mengen zur Anwendung gelangen, als zur Bindung des abgespaltenen Wassers notwendig wären. Nur in Fällen, wo höher siedende Alkohole vorliegen und das gebildete Wasser abdestillieren kann, läßt es sich mit kleineren Mengen $ZnCl_2$ arbeiten.

Zu Dehydratationszwecken in Fällen, wo die Wasserabspaltung leichter erfolgt, sind HJ , HBr oder das Anilinhydrobromid verwendbar. L. P. KYRIAKIDES⁶ benutzte diese Verbindungen zur Dehydratation von ungesättigten Alkoholen und verschiedenen Glykolen. Auch mit Jod lassen sich, wie H. HILBERT⁷ zeigt, ungesättigte Kohlenwasserstoffe aus den Alkoholen erhalten. Beispielsweise liefert 60 g tertiärer Amylalkohol mit 0,14 g Jod 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt 27 g Trimethyläthylen.

Von weiteren Säuren, mit deren Hilfe die Abspaltung von Wasser möglich ist, seien genannt Ameisensäure⁸, Oxalsäure⁹ und Glykolsäure¹⁰.

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 1498 (1882).

² J. chem. Soc. [London] 79, 915 (1901).

³ Liebigs Ann. Chem. 318, 137 (1901), S. 220.

⁴ Vgl. auch F. FLAVITZKY: Liebigs Ann. Chem. 169, 205 (1873) und F. ZEIDLER: Ebenda 186, 245 (1877).

⁵ Liebigs Ann. Chem. 383, 157 (1911), S. 181.

⁶ J. Amer. chem. Soc. 36, 1005 (1914).

⁷ J. Amer. chem. Soc. 37, 1748 (1915).

⁸ Vgl. O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 291, 342 (1896), S. 361; 356, 227 (1907), S. 243.

⁹ C. A. F. KAHLBAUM: DRP. 66866 (1892): Trimethyläthylen aus tertiärem Amylalkohol; außer Oxalsäure auch Weinsäure, Citronensäure oder Phosphorsäure. — M. SAYTZEFF: J. prakt. Chem. (2) 57, 38 (1898): Heptylen aus Triäthylcarbinol. — N. ZELINSKY, J. ZELIKOW: Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3249 (1907): Terpenalkohole.

¹⁰ J. D. RIEDEL: DRP. 281902 (1913): Glykolsäure oder Glykolid; Vorteil, daß Nebenreaktionen vermieden werden: Acrolein aus Glycerin, Dipenten aus Terpeneol.

g) Mehrwertige Alkohole.

Das Verhalten der mehrwertigen Alkohole gegenüber wasserabspaltenden Katalysatoren ist sehr verschieden. Meistens werden Aldehyde oder Ketone gebildet. So geht Glykol $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ über Tonerde bei 400° in Aldehyd über, der sich weiterhin zum Paraldehyd kondensiert. Glycerin $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$ kann, je nachdem ob zuerst die primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe austritt, Acrolein $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CHO}$ unter Verlust von 2 Molen Wasser oder unter Spaltung der Kohlenstoffkette Acetaldehyd und Formaldehyd geben¹.

Zur Darstellung von Acrolein wird Glycerin, wie schon J. REDTENBACHER² angibt, mit Kaliumbisulfat erhitzt, beispielsweise 100 Teile Glycerin mit 5 Teilen KHSO_4 . Auch andere Katalysatoren sind verwandt worden, z. B. verschiedene Sulfate^{3, 4}, Al_2O_3 ⁵, Phosphorsäure⁶ und Borsäureanhydrid⁷. Die erhaltenen Ausbeuten schwanken stark, sie liegen bei 20—60%. Auch der Reinheitsgrad des gewonnenen Acrolein, das je nach Herstellungsmethode beträchtliche Mengen Acetaldehyd enthalten kann, ist sehr verschieden. Nach Untersuchungen von A. WOHL und B. MYLO⁴ ist Magnesiumsulfat gegenüber anderen Sulfaten der brauchbarste Katalysator. Zweckmäßig wird das Glycerin in Dampfform über erbsengroße Stücke von auf $330\text{—}340^\circ$ erhitztes, entwässertes Mg_2SO_4 , in einer Anordnung, wie sie auch sonst zu Dehydratationszwecken benutzt wird, geleitet. Man erhält in etwa 5 Stunden aus 1,5 kg Glycerin 60% der Theorie an Acrolein von hohem Reinheitsgrad.

Es besteht auch die Möglichkeit, in flüssigem Medium zu arbeiten, in welchen Fällen beispielsweise 100 g Glycerin mit 160 g MgSO_4 oder 200 g KHSO_4 in einem Metallgefäß von 2—3 l Inhalt auf 350° erhitzt werden. Im Laufe der Reaktion werden weitere Mengen Glycerin hinzugegeben. Ausbeute etwa 43% der Theorie.

Butandiol-1,3 (β -Butylenglykol) gibt nach L. P. KYRIAKIDES⁸ über Kaolin oder Aluminiumsulfat bei Temperaturen über 380° und vermindertem Druck Butadien (Divinyl); Pentandiol-2,4 über Al-Phosphat bei 450° Piperylen, $\text{CH}_3\text{CH:CH}\cdot\text{CH:CH}_2$; Methyl-2-butandiol-1,3 über Al-Phosphat bei 450° und 15—20 mm Druck in geringer Ausbeute (5 g aus 40 g) Isopren und Pinakon (vgl. weiter unten), über fein verteiltem Cu bei 430° (besser $450\text{—}480^\circ$ im Vakuum) Dimethyl-2,3-butadien-1,3, $\text{CH}_2\text{:C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\text{:CH}_2$. Im letzteren Falle kann die Ausbeute durch Gegenwart von etwa HBr auf 70% gesteigert werden.

Beim Überleiten von Butandiol-1,3 über Al-Sulfat erhielten E. BEATI und G. MATTEI⁹ etwa 20% Aldehyde, über rotem P große Mengen Butadien. Pentandiol-1,2 ergab über calciniertem Kaolin bei 300, 350 und 400° bis zu 75% n-Valeraldehyd. Ebenso wirkt basisches Al-Sulfat, dagegen erhält man über rotem P bei 400° Piperylen und beträchtliche Mengen von Amylalkohol und Pentanolen. Pentandiol-1,4 gibt über Al-Sulfat als Hauptprodukt 2-Methyl-

¹ J. U. NEF: Liebigs Ann. Chem. 335, 191 (1904), S. 200.

² Liebigs Ann. Chem. 47, 113 (1843).

³ Vgl. z. B. J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 151, 530 (1910); Bull. Soc. chim. France [4] 3, 823 (1908).

⁴ A. WOHL, B. MYLO: Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 2046 (1912). — E. J. WITZEMANN: J. Amer. chem. Soc. 36, 1766 (1914).

⁵ P. SABATIER, G. GAUDION: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 166, 1033 (1918). Auch die Wirkung von Cu, Ni und UO_2 werden untersucht.

⁶ G. FR. BERGH: J. prakt. Chem. (2) 79, 351 (1909).

⁷ A. WOHL, L. NEUBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 1352 (1899); dazu ebenda 40, 4685 Ann. 2 (1907). — G. LOCKMANN, O. LIESCHÉ: J. prakt. Chem. (2) 71, 474 (1905).

⁸ J. Amer. chem. Soc. 36, 980 (1914).

⁹ Ann. Chim. applicata 30, 21 (1940).

tetrahydrofuran neben dem bei höherer Temperatur, bei 425°, n-Valeraldehyd erscheint; über P tritt neben dem Hydrofuran Piperylen auf. Ersteres bildet sich auch über Kaolin. Pentandiol-1,5 liefert vorwiegend Tetrahydropyran.



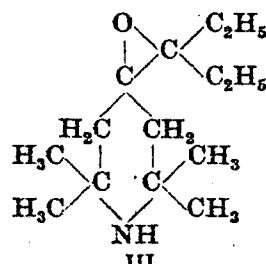
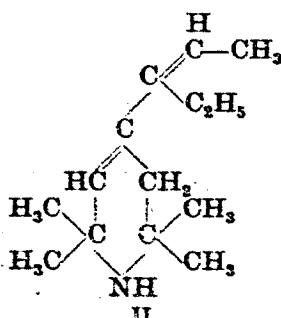
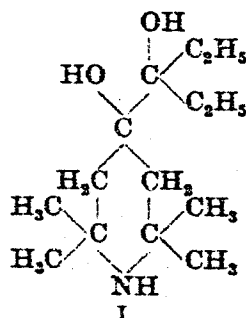
Erwähnt sei, daß Methyl-2-butylenoxyd-1,2, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ unter bestimmten Bedingungen bei 40° und 1 mm Druck über frisch geglühtes Kaolin



geleitet unter Wasseraustritt Isopren $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}:\text{CH}_2$ gibt¹.

Tertiäre Glykole, wie Pinakon und seine Homologen können nach drei Richtungen hin durch wasserabspaltende Mittel verändert werden, sowohl unter Umlagerung zum β -Pinakolin wie auch unter Beibehaltung des C-Gerüsts und Abspaltung von 1 oder 2 Molekülen Wasser zu Äthylenoxyden² oder zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffen³. Zur Darstellung von z. B. Diisopropenyl (Dimethyl-2,3-butadien-1,3) genügt Erwärmen des Pinakons mit 10proz. H_2SO_4 ⁴ oder Essigsäureanhydrid oder, wie L. P. KYRIAKIDES⁵ zeigt, mit wenig HBr, HJ, Trichloressigsäure, Anilinhydrobromid, wasserfreiem FeCl_3 , AlBr_3 u. a. Von Anilinhydrobromid genügen 20 g um 3 kg Pinakon, bei einer Ausbeute von 70% zu dehydratisieren. Methyl-2-pentandiol-2,4 gibt mit 50% Ausbeute Methyl-2-pentadien-2,4, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$ und Pentandiol-2,4, Piperylen-pentadien-2,4, $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$. Butandiol-1,3 und Trimethyläthylenglykol ergeben in gleicher Weise mit HBr behandelt keine reinen Kohlenwasserstoffe, sondern nur Polymerisationsprodukte.

Werden Pinakone, die einen N-Ring enthalten, mit 20proz. H_2SO_4 oder 15proz. HNO_3 behandelt, so tritt, wie L. GETHNER⁶ zeigt, nicht die zu erwartende



Pinakolinumlagerung ein. So gibt das Diäthylpinakon I ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}$) mit H_2SO_4 unter zweimaligem Wasseraustritt das Butanderivat II, mit HNO_3 unter Verlust von einem Molekül Wasser das Äthylenoxyd III.

h) Ungesättigte Alkohole.

Wie die einwertigen gesättigten Alkohole lassen sich auch die einwertigen ungesättigten Alkohole dehydratisieren, wobei in der Regel Gemische von Isomeren gebildet werden. Allylalkohol⁷, $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}_2\text{OH}$ wird bei 300° über Al_2O_3

¹ L. P. KYRIAKIDES: J. Amer. chem. Soc. 36, 663 (1914).

² Vgl. W. THÖRNER, TH. ZINCKE: Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 1396 (1878).

³ COUTURIER: Ann. Chimie (6) 26, 487 (1892). — I. KONDAKOW: J. prakt. Chem. 62, 166 (1900), S. 172. — Vgl. auch H. MEERWEIN: Liebigs Ann. Chem. 396, 200 (1913).

⁴ Die Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer & Co. schlagen im DRP. 253082 (1911) vor, Pinakon mit sauer reagierenden neutralen Salzen von Sulfonsäuren mit Aminen zu destillieren.

⁵ J. Amer. chem. Soc. 36, 987 (1914).

⁶ Liebigs Ann. Chem. 459, 217 (1927).

⁷ P. E. WESTON, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 51, 2430 (1929).

oder verschiedenen ZnO -Präparaten wie auch über Cu^1 nur in Propionaldehyd oder in Acrolein umgewandelt.

Das Buten-2-ol-1, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ geht nach L. P. KYRIAKIDES² bei 400—450° in das Butadien-1,3 (Divinyl) über. Von J. M. SLOBODIN³ sind verschiedene Dialkylallylcarbinole mittels verdünnter H_2SO_4 bei 100° oder mit Oxalsäure bei 130—140° dehydratisiert worden. Es wurden beispielsweise erhalten aus Dimethylallylcarbinol 1,1-Dimethylbutadien-1,3 und wenig 2-Methylpentadien-1,4 und 2-Methylpentadien-1,3. Weiterhin werden die Verhältnisse bei Diäthyl-, Dipropyl- und Diisopropylallylcarbinol untersucht.

Methylvinylcarbinol, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ liefert, wie M. LESPIEAU und CH. PRÉVOST⁴ fanden, über Al_2O_3 bei 340° oder bei Gegenwart von P_2O_5 in einer Ausbeute von 25% Erythren. CH. PRÉVOST⁵ hatte mit einem anderen Al_2O_3 -Präparat Ausbeuten von 60—70% erzielt. Das Al_2O_3 war durch Einwirkung von CO_2 auf ein Aluminat gewonnen worden, es muß bei Gebrauch öfters erneuert werden. Auch noch andere Alkohole sind von CH. PRÉVOST⁵ im Anschluß an diese Versuche dehydratisiert worden.

Äthylvinylcarbinol liefert bei 350—365° 60—70% 1,3-Pentadien. J.-M. DUMOULIN⁶ erhielt bei 250—280° die 1,3-Verbindung mit wenig 1,2-Isomeren in Ausbeuten von 50%; KHSO_4 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ergaben nur Ausbeuten von 25 bzw. 35%. Penten-2-ol-4 über Kaolin bei 400—420° und 60—75 mm Druck geht in Piperylen über².

Propylvinylcarbinol^{5, 6} gibt in Ausbeuten von 60%⁶ Hexadiene, das 1,3- und das 2,4-Isomere. Aus Hexen-1-ol-3 und Hexen-2-ol-4 bilden sich über Tonerde bei 360° oder über NaHSO_4 bei 170° in qualitativ gleichen Mengen die Hexadien-1,4-, -1,3- und 2,4-Isomeren⁷.

Aus Butylvinylcarbinol erhielt CH. PRÉVOST⁸ als Hauptprodukt das 2,4-Heptadien, daneben in geringen Mengen die Isomeren (Propyldiacetylen $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_4\text{H}$ und Methyläthylacetylen $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_4\text{CH}_3$); J.-M. DUMOULIN⁶ in einer Ausbeute von 65% das 1,3- und 2,4-Isomere des Heptadiens.

Propenyläthylcarbinol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, geht fast vollständig in das 1,4-Dimethylerythren, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, über, außerdem wird etwas 1-Äthylerythren gebildet⁹. Eine geringe Isomerisierung ist also auch hier eingetreten, und zwar in umgekehrtem Sinne wie bei den Vinylalkylcarbinolen. Das Hexadien-2,4 erhielt auch L. P. KYRIAKIDES² mit Kaolin bei 400 bis 420° und 60—75 mm Druck. CH. PRÉVOST⁸ nimmt an, daß Alkohole der Bauart



jeweils nach zwei Richtungen hin Wasser abspalten unter Bildung von vorwiegend $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{R}'$ und wenig $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}'$. Letztere Verbindung isomerisiert sich teilweise zum Acetylen. Das Erythren wird zum Teil als solches erhalten, zum Teil durch die umgekehrte Wirkung des Katalysators wieder hydratisiert. Diese Alkohole finden sich zusammen mit dem ursprünglichen Alkohol in den Endprodukten, teilweise jedoch unterliegen sie ebenfalls der Dehydratisierung und nachfolgender Hydratisierung.

¹ F. H. CONSTABLE: J. chem. Soc. [London] 112, 254 (1926).

² J. Amer. chem. Soc. 36, 980 (1914).

³ Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] 8 (70), 241 (1939).

⁴ Bull. Soc. chim. France (4) 37, 704 (1925).

⁵ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 182, 853 (1926).

⁶ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 182, 974 (1926).

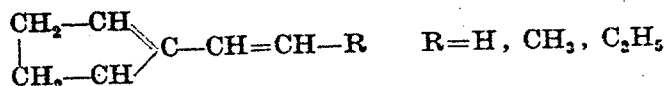
⁷ CH. PRÉVOST: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 208, 1589 (1939).

⁸ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 182, 853 (1926).

⁹ CH. PRÉVOST: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 182, 1475 (1926).

Höhere ungesättigte Alkohole lassen sich, wie L. P. KYRIAKIDES¹ zeigt, durch Erhitzen mit HBr oder Anilinbromhydrat dehydratisieren. So geht Methyl-2-penten-2-ol-4 in Methyl-2-pentadien-2,4 über, Methyl-3-buten-1-ol-3 in Isopren. Dimethyläthylcarbinol gibt mit HJ oder Anilinbromhydrat erhitzt in 50proz. Ausbeute Trimethyläthylen.

Erwähnt seien noch Versuche von M. URION² über die thermische Zersetzung von α -Äthylen- α -glykolen und α -Ketolen in Gegenwart von Cu und Al_2O_3 (auf Bimsstein). Es wird sowohl Dehydratisierung wie auch Dehydrierung beobachtet. Aus Divinylglykol, $CH_2:CH:CHOH:CHOH:CH:CH_2$, entsteht bei 280° über Al_2O_3 in guter Ausbeute (23 g aus 50 g) Cyclopentenylformaldehyd. Cyclopentenyl-1-methylcarbinol, $C_7H_{12}O$, wie auch das entsprechende -äthyl- und -n-propylcarbinol geben über Al_2O_3 bei 320° die Äthylene:



Dipropenylglykol, $CH_3:CH:CHOH:CHOH:CH:CH:CH_3$, führt unter der Einwirkung von Cu oder Al_2O_3 ebenfalls zu verschiedenen substituierten Fünferingen. Weiterhin werden untersucht die Spaltung von Propionin, Acetol, Glycid und Brenztraubensäure.

Unter bestimmten Bedingungen kann durch katalytische Wasserabspaltung der Furankern erhalten werden. Aus Arabinose durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 erhielten W. E. STONE und B. TOLLENS³ das Furfurol und P. A. YODER und B. TOLLENS⁴ aus Schleimsäure durch Erhitzen mit konzentrierter H_2SO_4 Furfurandicarbonsäure.

i) Cyclische Alkohole.

Das Cyclohexanol läßt sich, wie J.-B. SENDERENS⁵ zeigt, gut nach den üblichen Methoden dehydratisieren. Mit konzentrierter H_2SO_4 erhitzt⁶ gibt Cyclohexanol in einer Ausbeute von 89% Cyclohexen, bei Destillation mit 3 Vol.-% $H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ sogar 92%. Beim Kochen von 100 g Cyclohexanol mit 8–10 g $NaHSO_4$ geht in anderthalb Stunden 82% Cyclohexen über⁷. Mit $KHSO_4$ verläuft die Reaktion langsamer. Von W. TREIBS und Mitarbeitern wird Cyclohexen durch Destillation des Alkohols über unglasierten Tonscherben⁸ bei 350 bis 400° oder im Autoklaven bei 300° gewonnen⁹. Auch über japanischer saurer Erde¹⁰ bildet sich aus Cyclohexanol bei 200° hauptsächlich Cyclohexen, bei 330° dagegen Methylcyclopentan. Wie besondere Versuche von H. INOUE¹⁰ zeigen, bildet sich das Methylcyclopentan aus Cyclohexen als Zwischenprodukt. Analog gibt o-Methylcyclohexanol bei 250° hauptsächlich Methylcyclohexane, bei 350° 20% Dimethylcyclopentan und 40% Methylcyclohexen. Die Isomerisation des 6- zum 5-Ring tritt bei höherer Temperatur auch bei Menthol ein. trans-2-Methylcyclohexanol gibt über P_2O_5 bei 140–230° ein Gemisch von 1-Methyl- und 3-Methyl-1-cyclohexen¹¹.

¹ J. Amer. chem. Soc. 86, 987 (1914).

² Ann. Chimie (11) 1, 5 (1934).

³ Liebigs Ann. Chem. 249, 227 (1889).

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3446 (1901).

⁵ Ann. Chimie (9) 18, 117 (1922); C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 177, 1183 (1923).

⁶ Laboratoriumsvorschrift: ASMUS: Organische Synthesen, S. 176.

⁷ J.-B. SENDERENS: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 187, 1102 (1928).

⁸ W. TREIBS, H. SCHMIDT: Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 459 (1928), S. 462.

⁹ W. TREIBS: Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 942 (1934).

¹⁰ H. INOUE: Bull. chem. Soc. Japan 1, 219 (1928); 9, 353 (1934).

¹¹ CH. C. PRICE: J. Amer. chem. Soc. 61, 1847 (1939).

Brenzcatechit reagiert im Gegensatz zu Cyclohexanol sehr schwer mit $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, leicht dagegen *Resorcit* unter Bildung von $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien und einer gewissen Menge von $\Delta^{1,4}$ -Cyclohexadien. Bei der Spaltung von Chinit überwiegt die Bildung der $\Delta^{1,4}$ -Verbindung. Diese Homologen des Cyclohexanols lassen sich ebensogut mit NaHSO_4 dehydratisieren. Unter bestimmten Arbeitsbedingungen erhielt J.-B. SENDERENS¹ aus dem Chinit und dem Resorcit auch Δ^3 -Cyclohexenol; es wurden 100 g Cyclohexandiol mit 3 ccm $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ destilliert (bei 150° Beginn des Siedens). Aus Brenzcatechit konnte Cyclohexenol nicht erhalten werden.

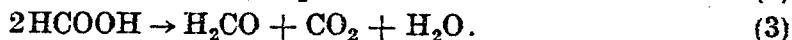
Von A. LACOURT² wird die Dehydratisierung verschiedener Methylcyclohexanole unter dem Einfluß von p-Toluolsulfosäure, Camphersulfosäure, Ammoniumalaun, KHSO_4 bei Temperaturen von etwa 160° untersucht, desgleichen beim Arbeiten im Autoklaven. Im ersten Falle werden nur Cyclohexene erhalten, während beim Arbeiten unter Druck in geringer Menge auch Äther gebildet werden. Auch Cu, Ni und ThO_2 kann zur Dehydratation von Cyclohexanol verwandt werden³.

Cyclische Alkohole der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ zeigen nach M. DOJARENKO⁴ Umwandlungs- und Zersetzungserscheinungen. Cyclopropylcarbinol gibt bei 350° und höher, wie auch Cyclobutanol bei 400° über Al_2O_3 viel Propylen, weniger Erythren und sehr wenig Cyclobutanon und Crotonaldehyd. Aus Allylcarbinol erhält man bei 400° die gleichen Produkte mit Ausnahme von Cyclobutanon. Auch die cyclischen Alkohole der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ zeigen anormale Wasserabspaltungen⁵. So erhält man aus Methylcyclopropylcarbinol als Hauptprodukt α -Methylerythren, aus 1-Methylcyclobutanol Isopren und aus Cyclobutylcarbinol Cyclopenten. Das Verhalten einer Reihe von Cyclopentanolhomologen bei Gegenwart von wasserfreier Oxalsäure bei 130—135° ist von J. I. DENISSENKO⁶ untersucht worden.

2. Weitere Dehydratationsreaktionen.

a) Wasserabspaltung aus Ameisensäure.

Während im allgemeinen die Dämpfe der höheren Fettsäuren gegenüber höherer Temperatur sehr widerstandsfähig sind, wird die Ameisensäure leicht nach verschiedenen Richtungen hin gespalten. In Abhängigkeit von Temperatur und Katalysator⁷ kann die Spaltung einer Dehydrierung gleichkommen (1), zur H_2O -Abspaltung führen (2) oder auch, indem 2 Moleküle miteinander reagieren, neben CO_2 und H_2O Aldehyd gebildet werden (3).



Unter bestimmten Bedingungen, wenn unter den Spaltprodukten H_2CO und H_2 gleichzeitig vorliegen, kann der gebildete Aldehyd zum Methylalkohol reduziert werden.

Metallkatalysatoren wirken im allgemeinen dehydrierend. Nach P. SABATIER und A. MAILHE⁷ zersetzt Palladiumschwamm Ameisensäure bereits bei 110°,

¹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 180, 790 (1925).

² Bull. Soc. chim. Belgique 86, 346 (1927).

³ T. HARA: Mem. Coll. Engng. Kyoto Imp. Univ., A 9, 15, 405 (1926).

⁴ J. russ. physik.-chem. Ges. 58, 16 (1926).

⁵ M. DOJARENKO: J. russ. physik.-chem. Ges. 58, 27 (1926).

⁶ Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] 7 (69), 1357 (1937); 8 (70), 410 (1938). — J. I. DENISSENKO, A. D. NABER: Bull. Acad. Sci. URSS., Sér. chim. (russ.) 1937, 939.

⁷ P. SABATIER, A. MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 152, 1212 (1911).

bei 245° ist die Zersetzung eine vollständige. Pt-Schwamm spaltet von 120° ab. Entsprechend, nur bei höherer Temperatur, wirken Cu, Ni¹, Cd und Au. Die Spaltung von Ameisensäuredampf bei 210° in Berührung mit Metallen und verschiedenen Gläsern ist von C. H. D. CLARK und B. TOPLEY² näher untersucht worden. G. RIENÄCKER und Mitarbeiter³ haben die Spaltungsverhältnisse über Au, Cu, Ag, Pd, deren Mischkrystallen und Legierungen bearbeitet. Auch ZnO wirkt dehydrierend, bei 230° ist die Zersetzung lebhaft, gleichzeitig wird Formaldehyd gebildet⁴. Fe wie auch verzinnertes Fe zersetzt nach H. TROPSCH⁵ bei 355° nach (1), während bei 255° das verzinnerte Fe auch nach (2) spaltet. Die dehydrierende Wirkung des PbO geht nach I. J. ADADUROW⁶ nach Auftragen auf Birkenkohle, welche allein auch dehydrierend wirkt, in eine dehydratisierende über.

Bei Gegenwart von Katalysatoren, die H₂O abzuspalten vermögen, verläuft die Spaltung am glattesten ohne Nebenreaktionen bei TiO₂⁷ und blauem Wolframoxyd bei Temperaturen oberhalb 180°. Gleichzeitige Formaldehydbildung tritt bei Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ und UO₂ auf. Al₂O₃ zersetzt nach H. TROPSCH⁸ bei 350 bis 435°, auch bei Gegenwart von Wasserdampf fast nur nach (2).

Andere Katalysatoren zersetzen nach verschiedenen Richtungen^{8, 9}. So verläuft nach P. SABATIER und A. MAILHE die Zersetzung über ThO₂ bei 230° zu 79% nach (2) und zu je 10,5% nach (1) und (3), hierbei ist auch Methylalkohol nachzuweisen, dessen Menge oberhalb 350° weiter zunimmt. Bei Mo₂O₅, CaO und FeO herrscht Reaktion (1) vor, bei MgO, CrO₃, MnO, schwarzem Vanadin-oxyd, BeO, Bimsstein und Holzkohle Reaktion (2).

Durch Gegenwart verschiedener Katalysatoren kann die Ameisensäure auch in flüssigem Medium gespalten werden. So wirkt konzentrierte H₂SO₄ dehydratisierend unter CO-Entwicklung; H₂SeO₄ entsprechend, aber nur bei großem Überschuß (100:1) von HCO₂H, sonst unter Bildung von CO₂, wobei zu Se reduziert wird¹⁰.

Metalle wie Rh wirken dehydrierend¹¹, viel wirksamer ist nach Untersuchungen von E. MÜLLER und Mitarbeitern¹² Os. Auch die anderen Pt-Metalle lassen sich verwenden, insbesondere wenn diese in Form einer Verbindung¹³ zugesetzt werden, die erst durch die Ameisensäure zu Metall reduziert wird: RuO₃, Rh₂O₃, Pd(OH)₂, Os(OH)₄, IrO₂ und PtO₂.

¹ Vgl. auch M. S. PLATONOW, W. I. TOMILOV: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] 8 (70), 346 (1938).

² J. physik. Chem. 32, 121 (1928).

³ G. RIENÄCKER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 487 (1934); Z. anorg. allg. Chem. 227, 353 (1936). — G. RIENÄCKER, W. DIETZ: Z. anorg. allg. Chem. 228, 65 (1936). — G. RIENÄCKER, G. WESSING, G. TRAUTMANN: Ebenda 236, 252 (1938).

⁴ Vgl. auch K. A. HOFMANN, H. SCHIRSTED: Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 1398 (1918).

⁵ Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 7, 1 (1925). — Vgl. auch J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 148, 927 (1909). — H. ADKINS, B. N. NISSEN: J. Amer. chem. Soc. 45, 809 (1924); 46, 130 (1924).

⁶ Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. [russ.] 5, 1139 (1934).

⁷ Vgl. auch B. B. WESCOTT, C. J. ENGELDER: J. physik. Chem. 30, 476 (1926).

⁸ H. TROPSCH: Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 7, 1 (1925).

⁹ P. SABATIER, A. MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 152, 1212 (1911).

¹⁰ R. DOLIQUE: Bull. Soc. chim. France (5) 2, 1489 (1935).

¹¹ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, H. DEBRAY: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 78, 1782 (1874).

¹² E. MÜLLER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 28, 307 (1922). — E. MÜLLER, J. KEIL: Ebenda 29, 395 (1923). — E. MÜLLER, W. LOERPABEL: Mh. Chem. 53/54, 825 (1929). — Vgl. auch G. BREDIG, S. R. CARTER, M. ENDERLI: Ebenda 53/54, 1023 (1929).

¹³ E. MÜLLER, FR. MÜLLER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 30, 493 (1924). — E. MÜLLER, K. SCHWABE: Ebenda 35, 165 (1929).

b) Wasserabspaltung aus Hydroperoxyden.

Nicht unerwähnt darf bleiben, daß eine Reihe von Hydroperoxyden unter dem Einfluß von Alkalien und einigen anderen Katalysatoren ebenfalls einen Zerfall unter H_2O -Abspaltung erleiden, unter Bildung von Aldehyden bzw. Ketonen¹. Tetralinperoxyd² beispielsweise gibt beim Erhitzen über frisch geschmolzenem KOH glatt H_2O ab, auch schon Erhitzen mit wässerigen Alkalien genügt in diesem Falle.

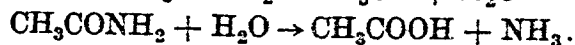
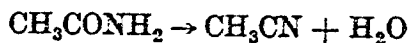
c) Wasserabspaltung aus Amiden und Oximen.

Sowohl die Amide wie auch die mit ihnen isomeren Oxime gehen bei der Dehydratation in Nitrile über. Die Wasserabspaltung aus den Amiden kann, wie R. S. BOEHNER und Mitarbeiter³ zeigen, leicht in Lösung durch Erhitzen mit Al_2O_3 , Bimsstein, Sand, zerstoßenem Glas oder Graphit vorgenommen werden. Es werden Ausbeuten von etwa 60% der Theorie erhalten. Schlechte Ausbeuten an Nitril liefert nur das Formamid, und zwar über Al_2O_3 nur 7,8% der Theorie. Vollständige Zersetzung wird beim Überleiten von Dämpfen der Amide mit Luft über die genannten Katalysatoren bei 425° erreicht. Tabelle 7 bringt die bei der Verarbeitung von je 20 g Amid über verschiedene Katalysatoren erhaltenen Mengen Nitril in Prozenten der theoretisch möglichen Menge.

Tabelle 7. Dehydratation von Amiden.

Amid	Katalysator			
	Al_2O_3	Bimsstein	Sand	Graphit
Acetamid	82,0	91,5	86,3	75,5
Propioamid	86,1	89,4	89,4	—
n-Butylamid	83,0	88,0	88,0	—
iso-Butylamid	—	91,2	—	—
iso-Valeramid	—	89,1	—	—
Caproamid	80,9	89,3	—	—
Benzamid	—	—	90,6	—

Über Ni werden die höheren Homologen des Formamids bei 400° ebenfalls hauptsächlich in die Nitrile umgewandelt⁴. Das hierbei gebildete Wasser bewirkt teilweise Spaltung des Amids in NH_3 und Säure. Essigsäure zersetzt sich weiterhin in gasförmige Produkte.



Dehydratationsversuche an Oximen sind von M. A. MAILHE und F. DE GODON⁵ ausgeführt worden. Über gefällte Tonerde und ThO_2 bei $350\text{--}380^\circ$ geführt, geben die Aldoxime unter schwacher CO_2 -Entwicklung in guter Ausbeute die entsprechenden Nitrile. Aus Isovaleraldoxim wird bei $350\text{--}370^\circ$ Isovaleronitril, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ erhalten, aus $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH:NOH}$ über Al_2O_3 bei $350\text{--}360^\circ$ oder über ThO_2 bei $340\text{--}360^\circ$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CN}$. Bei Ketoximen führt die Reaktion zu gleichzeitiger Aufspaltung des Moleküls. Japanische saure Erde zersetzt Acetophenonoxim bei 180° in heftiger Reaktion⁶. An sauren Zersetzungs-

¹ Vgl. z. B. A. RIECHE: Alkylperoxyde und Ozonide. Dresden und Leipzig 1931.

² H. HOCK, W. SUSEMIL: Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 61 (1933), S. 67.

³ R. S. BOEHNER, C. E. ANDREWS: J. Amer. chem. Soc. 38, 2503 (1916). — R. S. BOEHNER, A. L. WARD: Ebenda 38, 2505 (1916).

⁴ A. MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4) 35, 363 (1924).

⁵ J. Pharm. Chim. (7) 16, 367 (1917); Bull. Soc. chim. France (4) 23, 18 (1917).

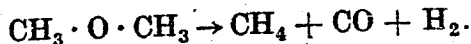
⁶ H. INOUE, Bull. chem. Soc. Japan 1, 177 (1926).

produkten ließen sich nachweisen Essigsäure und Benzoesäure, an basischem Anilin und NH_3 und von neutralen Produkten Benzonitril, Acetophenon und Acetanilid. Entsprechend verhalten sich Benzophenonoxim und Menthonoxim.

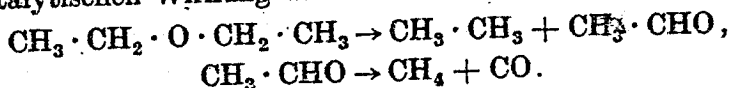
II. Abspaltung von Alkohol (bzw. Olefin und Wasser) aus Äthern und Acetalen.

a) Spaltung der Äther.

Die thermische Zersetzung der Äther in der Gasphase vollzieht sich, wie von C. N. HINSHELWOOD¹ nachgewiesen worden ist, unter CO-Abspaltung. Bei der Spaltung z. B. des Äthyläthers entsteht hauptsächlich CH_4 , etwas C_2H_4 und ein höherer Kohlenwasserstoff. Dimethyläther² zerfällt nach



Bei Gegenwart von Jod hingegen verläuft die Zersetzungsreaktion bei den Äthern häufig ganz anders und anscheinend einfacher. Äthyläther³ zerfällt unter der katalytischen Wirkung des J nach



Beide Teilreaktionen sind monomolekular, wobei die Konstante der zweiten Reaktion zehnmal größer als die der ersten ist; sie sind der J-Konzentration proportional.

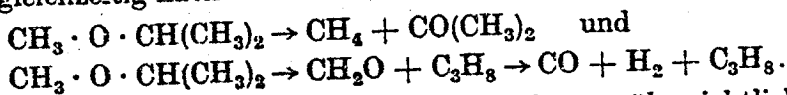
Die Zersetzung des Isopropyläthers⁴ verläuft unter der Wirkung des J nach



Kleine Mengen Alkylhalogenid, insbesondere die Jodide, wirken ebenfalls beschleunigend.

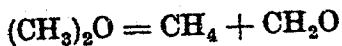
Die Wirkungsweise des J läßt sich dahin deuten, daß immer die Wanderung desjenigen H-Atoms katalysiert wird, das an ein dem O benachbartes C gebunden ist. Auf die thermische Zersetzung des Dimethyläthers übt J keinen Einfluß aus⁵.

Der thermische Zerfall des Methyläthers und seine Katalyse durch J bzw. Alkylhalogenid ist von P. A. K. CLUSIUS⁶ und W. URE und J. T. YOUNG⁶ untersucht worden. Methylisopropyläther⁵ zersetzt sich bei Gegenwart von J bei 450—520° gleichzeitig nach



Die Zersetzung des Methyl-tert-butyläthers⁵ zeigt einen unübersichtlichen Verlauf.

Erwähnenswert ist die Rolle, die Stickoxyd bei der Zersetzung von Äthern auszuüben vermag. Nach P. F. GAY und M. W. TRAVERS⁷ wird die Geschwindigkeit der Reaktion



durch sehr geringe Mengen von NO im gasförmigen System fast vollständig herabgesetzt. Mit steigender NO-Konzentration steigt die Reaktionsgeschwindigkeit.

¹ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 114, 84 (1927).

² C. N. HINSHELWOOD, P. J. ASKEY: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 115, 215 (1927).

³ P. A. K. CLUSIUS, C. N. HINSHELWOOD: Nature 125, 311 (1930); Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 128, 82 (1930).

⁴ J. V. S. GLASS, C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] 1929, 1804, 1815 (1929); Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 128, 75 (1930). — K. CLUSIUS, C. N. HINSHELWOOD: Nature 125, 311 (1930).

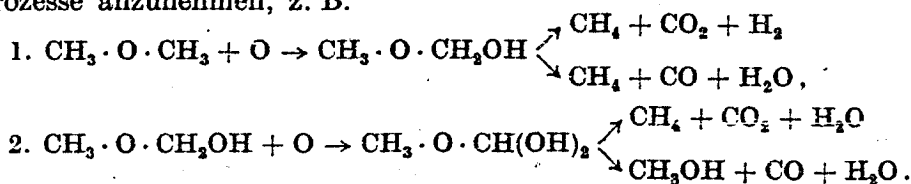
⁵ P. A. K. CLUSIUS: J. chem. Soc. [London] 1930, 2607 (1931).

⁶ J. physic. Chem. 37, 1169, 1183 (1933).

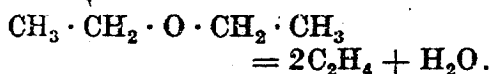
⁷ Nature [Paris] 136, 546 (1936).

Abspaltung von Alkohol (bzw. Olefin und Wasser) aus Äthern und Acetalen. 181

keit, nachdem sie zuerst sehr klein geworden ist, schnell an. Es sind hier Oxydationsprozesse anzunehmen, z. B.

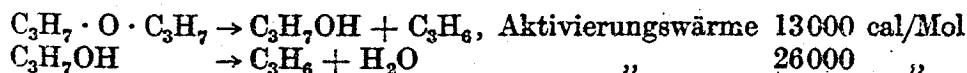


Aliphatische Äther werden über dehydratisierend wirkenden Katalysatoren in Olefine und H_2O gespalten. Von W. IPATIEW¹ wird gezeigt, daß Äthyläther, der sich ohne Katalysator erst bei 580° zu zersetzen beginnt, über Tonerde bei 330° unter reichlicher Äthylenbildung gespalten wird, wobei gleichzeitig Äthylalkohol auftritt. Im eisernen Rohr beginnt die Zersetzung erst bei 520° , wobei Aldehyd aus dem primär gebildeten Alkohol entsteht.



Von R. N. PEASE und C. C. YOUNG² ist die Dehydratation von Äthyläther über Al_2O_3 bei 275° , 300° und 350° bezüglich der gebildeten C_2H_4 -Menge untersucht worden. Das Verhalten der höheren Äther entspricht ganz dem des Äthyläthers. So zersetzen sich nach K. KASHINA³

Äthyl-, Butyl-, Amyl- und Äthylbutyläther über japanischem saurem Ton bei niedriger Temperatur hauptsächlich in Olefin und Alkohol, oberhalb 300° dagegen fast gänzlich in Olefin und Wasser. Die Ausbeuten an Olefin betragen etwa 70–75%. Unter Verwendung von deutschem Bauxit, der nur dehydratisierend wirkt, ist von W. MARX⁴ die Kinetik des Zerfalls von Diäthyl-, Di-n-propyl- und Di-iso-propyläther bei höherer und geringerer Belegungsichte untersucht worden. Bei höherer Belegungsichte wirkt das im Verlauf der Reaktion entstehende Wasser hemmend, durch BaO ließ sich die Wirkung beseitigen. Abb. 10 zeigt den Verlauf der Spaltung des Di-iso-propyläthers an 0,5 g Katalysator. Als Aktivierungswärme des Diäthyläthers wird 31000 cal, des Di-n-propyläthers 26000 cal gefunden. Der Di-iso-propyläther zerfällt in 2 Stufen:



Durch wasserfreies Zinkchlorid werden die aliphatischen Äther nach Untersuchungen von H. W. UNDERWOOD jr. und G. C. TOONE⁵ bei höherer Temperatur in Alkohol und ungesättigten Kohlenwasserstoff zerlegt

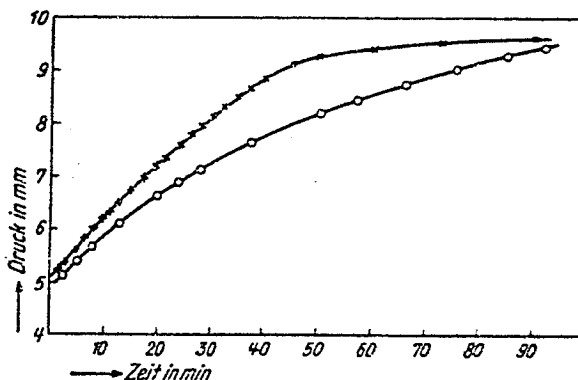
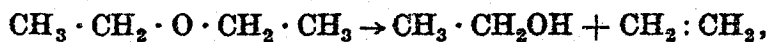


Abb. 10. Zerfall von Di-iso-propyläther an Bauxit. o = gehemmt, x = ungehemmt.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 2986 (1904), S. 2994. — Vgl. auch J.-B. SENDERS: C. R. heb. Séan. Acad. Sci. 146, 1211 (1908); Bull. Soc. chim. France (4) 3, 823 (1908); C. R. heb. Séances Acad. Sci. 148, 227 (1909).

² J. Amer. chem. Soc. 46, 390 (1924).

³ Bull. chem. Soc. Japan 5, 25 (1930).

⁴ Z. physik. Chem., Abt. B 23, 33 (1933). — Vgl. auch C. N. HINSHELWOOD: Proc. Roy. Soc. [London] 114, 84 (1927); 115, 215 (1928) und J. V. S. GLASS, C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] 1929, 1804, 1815 und die entsprechenden Versuche von H. DORSE beim Äthylalkohol.

⁵ J. Amer. chem. Soc. 52, 391 (1930).

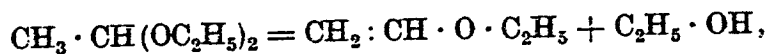
wonach der Alkohol zum Teil durch die anwesenden Säurechloride verestert, zum Teil durch HCl in Alkylchlorid übergeführt wird.

Diphenyläther, Anisol und Phenetol sind gegenüber ZnCl_2 beständig.

Im Vergleich mit der homogenen Zersetzungsreaktion des Äthyläthers nach C. N. HINSHELWOOD untersuchen E. W. STEACIE und H. N. CAMPBELL¹ die heterogene Zersetzung von gasförmigem Äther an einem Pt-Draht bei 600—800°. Die Zersetzung verläuft auch am Pt wie eine homogene Reaktion; die Aktivierungswärme beträgt 52000 cal und ist innerhalb der Fehlergrenze die gleiche wie bei der homogenen Reaktion. Zusammenfassend wird festgestellt, daß Pt keinen Einfluß auf die Zersetzungsreaktion ausübt. Diese Versuche finden durch Untersuchungen von H. A. TAYLOR und M. SCHWARZ² über die Zersetzung des Äthers an glühenden Pt- und W-Drähten bei Temperaturen zwischen 700 und 1000° eine Bestätigung. Die Wirkung des Pt besteht nur in einer Verdichtung der aktiven Moleküle. Für die Aktivierungswärme der Zersetzung des Dimethyläthers an Pt wird 67000 cal gefunden im Vergleich zu 58500 cal für die homogene Reaktion³.

b) Spaltung von Acetalen.

Acetale des Acetaldehyds sind von M. CABANAC⁴ bei 400° über ThO_2 , Al_2O_3 , blauem Wolframoxyd und Mn_2O_3 gespalten worden. Diäthylacetal zersetzt sich über ThO_2 nach



wobei weiterhin der Alkohol in kleinere Spaltstücke zerfällt. Dimethyl- und Dipropylacetal verhalten sich analog unter Bildung von Vinylmethyl- und Vinylpropyläther. Die drei anderen Oxyde ergaben geringere Ausbeuten und auch andere Nebenprodukte. So lieferten Al_2O_3 und blaues Wolframoxyd 95% Äthylen, Mn_2O_3 über 52% H_2 .

Höhere Acetale, sowohl Aldehyd- wie auch Ketonacetale, lassen sich nach Untersuchungen von F. SIGMUND und R. UCHANN⁵ über porösem Ton bei Temperaturen von 200—250° ebenfalls weitgehend in Alkohol und ungesättigten Äther spalten. Diese Reaktion wird durch Ni, das auf den Tonkatalysator fein verteilt ist, nicht merkbar gefördert. Önantholdiäthylacetal ergab beim Überleiten von 6 ccm Acetal in der Stunde über auf 200° erhitzte Tonstückchen ein Kondensat in einer Ausbeute von 79%. Neben dem abgespaltenen Alkohol hatte sich Amylvinyläther gebildet:

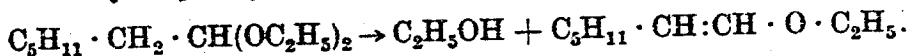


Tabelle 8 bringt die mit einer Reihe von Acetalen gewonnenen Resultate. Benzaldehyddiäthylacetal zeigt unter den angewandten Zersetzungsbedingungen keine Veränderung. Entsprechende Versuche⁶ mit Al_2O_3 als Katalysator bei Temperaturen von etwa 300° ergaben keine quantitativen Resultate, da Al_2O_3 stark absorbierend wirkt⁷.

¹ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 128, 451 (1930). — Ein analoges Verhalten hat H. A. TAYLOR bei der Zersetzung von Aceton an Pt festgestellt; vgl. J. phys. Chem. 33, 1793 (1929).

² J. phys. Chem. 35, 1044 (1931).

³ E. W. R. STEACIE, H. A. REEVE: J. phys. Chem. 36, 3074 (1932).

⁴ C. R. heb. Séances Acad. Sci. 190, 881 (1930).

⁵ Mh. Chem. 51, 234 (1929).

⁶ F. SIGMUND, S. HERSCHDÖRFER: Mh. Chem. 58, 268 (1931).

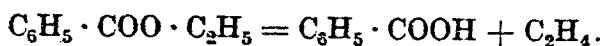
⁷ Vgl. ferner Consortium f. elektrochem. Ind.: F. P. 710 602, Chem. Zbl. 1932 I, 1438; DRP. 560 354, ebenda 1932 II, 3960. — Alkoholabspaltung über *Palladium-asbest*: I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 345 253, ebenda 1931 II, 311.

Tabelle 8. Spaltung von Acetalen über Tonscherben.

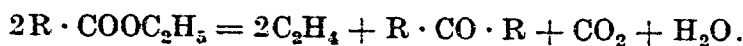
Acetal	Temperatur • C	Spaltprodukt	Ausbeute %
Phenylacetaldehyddimethylacetal .	200	β -Methoxystyrol	36
Phenylacetaldehyddi-n-propylacetal	200	β -Propoxystyrol	70
Onantholdi-n-propylacetal	250	Amylvinyl-n-propyläther	70
Acetaldehyddiäthylacetal	250	Vinyläthyläther	60
Acetophenondimethylacetal	150	α -Methoxystyrol	86
Acetophenondi-n-propylacetal	250	α -Propoxystyrol	97

III. Abspaltung von Säuren (oder deren Zerfallsprodukten) aus Estern.

Von A. COLSON¹ wurde beobachtet, daß Benzoesäureäthylester beim Erhitzen im Rohr über 305° langsam in Benzoesäure und Äthylen gespalten wird.

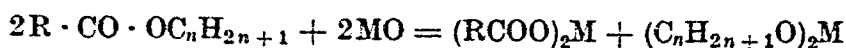


Analog zerfällt Benzoesäureamylester in Benzoesäure und Amylen. Auch Stearinsäureäthylester wird, wenn auch noch schwerer, gespalten. Nimmt man diese Spaltung in Gegenwart eines Katalysators vor, so bilden sich die Produkte der katalytischen Aufspaltung von Alkohol und Säure, wie von J.-B. SENDERENS² nachgewiesen worden ist. Versuche mit dem Äthylester der Isobuttersäure über Tonerde ergaben eine Aufspaltung nach



Entsprechend verhalten sich Äthylacetat, Äthylpropionat und Äthylbutyrat.

Auf Grund ihrer ausgeführten Untersuchungen über die Spaltung von Estern bei Gegenwart von oxydischen Katalysatoren (MO) unterscheiden P. SABATIER und A. MAILHE³ je nach der größeren oder geringeren Beständigkeit der sich bei der Primärreaktion



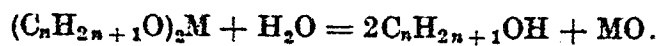
gebildeten Produkte: Salz $(\text{RCOO})_2\text{M}$ und Alkoholat $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_2\text{M}$ 3 Fälle. Die Ameisensäureester bilden eine Ausnahme.

1. Sowohl $(\text{RCOO})_2\text{M}$ wie auch $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_2\text{M}$ sind gegenüber dem anwesenden Katalysator MO bei der herrschenden Temperatur in gleichem Maße unbeständig. In diesen Fällen, beispielsweise über Tonerde, wird, wie von J.-B. SENDERENS gezeigt worden ist, ein symmetrisches Keton und ein Äthylenkohlenwasserstoff neben CO_2 und H_2O gebildet.



Falls der Äthylenkohlenwasserstoff gasförmig ist, nimmt er ein doppelt so großes Volumen ein wie die Kohlensäure. Liegt ein Methylester vor, so findet, wie zu erwarten, keine Wasserabspaltung statt, und es wird Methyläther gebildet.

2. Die Säure bzw. das Salz $(\text{RCOO})_2\text{M}$ wird durch den anwesenden Katalysator MO leichter und schneller gespalten als der Alkohol. In diesen Fällen wirkt die gebildete Wassermenge auf eine äquivalente Menge Alkoholat ein, unter Rückbildung des Alkohols.

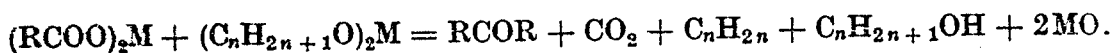


¹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 147, 1054 (1908).

² C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 148, 927 (1909). Bull. chim. France (4) 5, 480 (1909).

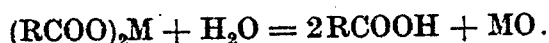
³ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 152, 494, 669 (1911).

Man gewinnt danach gegenüber der Reaktion des ersten Falles außer dem symmetrischen Keton, Äthylenkohlenwasserstoff und CO_2 noch Alkohol bei Fehlen von Wasser.

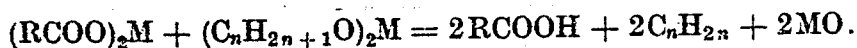


Ist der Äthylenkohlenwasserstoff gasförmig, so nimmt er ein gleiches Volumen wie die abgespaltene CO_2 ein. Nach diesem Schema verläuft die katalytische Zersetzung von beispielsweise Äthyl-, Propyl-, Isobutylacetat, Propylpropionat und Äthylcapronat über Thoriumoxyd bei 310° . Bei Beschleunigung der katalytischen Zersetzung durch Erhöhung der Temperatur verlaufen die Reaktionen wiederum mehr nach dem Schema 1. Beispielsweise werden Isobutylacetat und Äthylcapronat über ThO_2 bei 350° bzw. bei 360° nach 1 gespalten. Bei noch höherer Temperatur findet natürlich eine noch weitgehendere Zersetzung statt.

3. Der Alkohol bzw. das Alkoholat $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_2\text{M}$ wird von dem Katalysator stärker angegriffen als die Säure. In diesen Fällen wirkt das frei werdende Wasser auf die Säureverbindung ein unter Rückbildung der Säure.



Außerdem, wie beispielsweise bei der Einwirkung von Titandioxyd auf die Ester der Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure, findet man nur wenig Keton bei unbedeutender CO_2 -Entwicklung.



Wird unter vorliegenden Versuchsbedingungen betreffend Katalysator und Temperatur die Säure des Esters überhaupt nicht angegriffen, wie es beispielsweise bei Benzoesäure gegenüber ThO_2 oder TiO_2 der Fall ist, so wird die Gesamtmenge der Säure zurückgebildet. Beispielsweise zerfällt Äthylbenzoat bei 400° über ThO_2 in Benzoesäure und Äthylen, oder Äthylvalerat oberhalb 400° über Borsäureanhydrid in Äthylen und Valeriansäure.

Gegen die Annahme von P. SABATIER und A. MAILHE, daß die Zersetzung von beispielsweise Äthylacetat durch Al_2O_3 , TiO_2 und ThO_2 in spezifischer Weise katalysiert wird, indem je nach dem Katalysator verschiedene Spaltungsprodukte erhalten werden, haben sich H. ADKINS und A. C. KRAUS¹ gewandt. Danach wird der Verlauf der Zersetzung nicht durch die relative Unbeständigkeit der Salze und Säuren oder die des Alkohols bestimmt. Es werden Versuche mit Äthylacetat und Propylacetat über Al_2O_3 , TiO_2 und ThO_2 angestellt, aus denen geschlossen wird, daß für die Wirksamkeit des Katalysators die *Methode seiner Darstellung* maßgebend ist. Al_2O_3 -Präparate wurden u. a. auch erhalten durch Einwirkenlassen von Wasserdampf auf Alkoholate des Aluminiums, wie Aluminiumäthylat, -propylat usw. Es hat den Anschein, daß bei der Ester-spaltung über Al_2O_3 große molekulare Poren des Katalysators die Abspaltung von CO_2 , kleine die Bildung von C_2H_4 begünstigen².

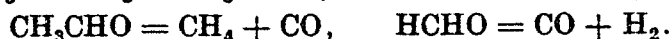
Aus β -Oxybuttersäureester wird nach H. ADKINS und K. FOLKER³ über Al_2O_3 Wasser abgespalten, wonach der gebildete Crotonsäureester in Essigester und Acetaldehyd hydrolysiert wird. Crotonsäureester selbst ist bei 325° über Al_2O_3 stabil, dagegen nicht 2,2-Dimethyl-3-oxy- und 2-Methyl-2-äthyl-3-oxybuttersäureester. Der Zerfall des *Methylacetats* läßt sich auch durch Jod kata-

¹ J. Amer. chem. Soc. 44, 385 (1922).

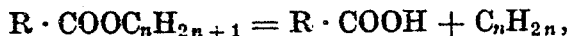
² H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 44, 2175 (1922). — Vgl. dazu die Versuche von W. D. BANCROFT, A. B. GEORGE: J. physic. Chem. 35, 2943 (1931) mit verschiedenen Al_2O_3 -Katalysatoren.

³ J. Amer. chem. Soc. 53, 1420 (1931).

lysieren. Nach S. BEIRSTOW und C. N. HINSHELWOOD¹ erfolgt der Zerfall bei 451° nach



Ester sekundärer Alkohole verhalten sich nach den Untersuchungen von A. MAILLE² wie die Ester primärer Alkohole. Die in Tabelle 9 wiedergegebenen Versuche sind bei Temperaturen unterhalb 400° ausgeführt worden. Sie ergeben als Hauptreaktion



daneben läuft die Nebenreaktion



Tabelle 9. Zersetzung von Estern sekundärer Alkohole.

Ester	Katalysator	Temperatur °C	Im Gas			In der Flüssigkeit außer dem Äthylen- kohlenwasserstoff
			CO, %	Äthylen- kohlenwasserstoff	H ₂ , %	
Essigsäure-i-propylester ...	Al ₂ O ₃	360	12	80 % Propen	12	Essigsäure, Ester u. a.
„ -sek-amylester ..	„	380	34	60 % Penten	—	Essigsäure, Ester u. a.
„ -sek-butylester ..	ThO ₂	380	52	47 % Buten	1	sek-Butylalko- hol, Aceton, Ester u. a.
„ -sek-amylester ..	„	380	72	25 % Penten	3	sek-Amylalko- hol, Ester u. a.
Benzoesäure-i-propylester ..	„	400	—	Propen	—	Benzoesäure
Essigsäure-i-propylester ...	TiO ₂	370	18	64 % Propen	8	Essigsäure, Ester u. a.
„ -sek-butylester ..	„	400	40	50 % Buten	—	Essigsäure, Ester u. a.
„ -sek-amylester ..	„	400	55	30 % Penten	—	Essigsäure u. a.
Propionsäure-sek-butylester	„	380	18	78 % Buten	—	Propionsäure u. a.

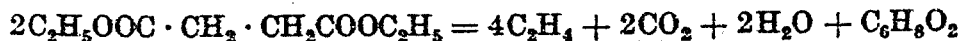
Über 400° tritt diese Nebenreaktion stärker hervor, außerdem finden weitere Zersetzungsreaktionen statt.

Orthoester werden je nach den vorliegenden Gruppen unter Alkoholabspaltung in Ketenacetale oder auch unter Ätherabspaltung in Ester übergeführt. So geben beispielsweise Orthoessigsäure- oder Orthopropionsäureäthylester über Aluminiumoxyd schon bei 75° (also 85° unterhalb des normalen Siedepunktes) Äther und die entsprechende Säure³.

Über Tonerde als Katalysator sind auch verschiedene Ester zweibasischer Säuren gespalten worden. So erhielt J.-B. SENDERENS⁴ beim Erhitzen von Oxalsäurediäthylester bei 360° neben Äthylen, Wasser, CO₂ und CO.



Bernsteinsäurediäthylester zerfällt bei 400° nach



¹ J. chem. Soc. [London] 1933, 1147; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 142, 77 (1933). — Dazu vgl. R. F. FAULL, G. K. ROLLEFSON: J. Amer. chem. Soc. 58, 1755 (1936).

² Caoutchouc et Guttapercha 22, 12937 (1925).

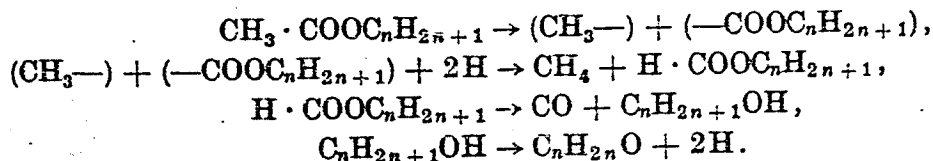
³ Vgl. u. a. F. SIGMUND, S. HERSCHDÖRFER: Mh. Chem. 58, 230 (1931).

⁴ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 146, 1211 (1908); Bull. Soc. chim. France (4) 3, 823 (1908).

unter Bildung von Tetrahydrochinon¹. L. MICHAELIS² erhielt bei 260° neben Äthylen und CO₂ Bernsteinsäureanhydrid. Aus Glutarsäurediäthylester bilden sich nach L. MICHAELIS bei 270° Äthylen, Glutarsäuremonoäthylester und Glutarsäure; aus Adipinsäurediäthylester wird bei 300–320° neben viel CO₂ ein stark saures Destillat erhalten.

Die Spaltung einiger Glyceride ist von F. L. SIMONS³ untersucht worden. Triacetin gibt über Thoriumoxyd, erhalten durch Glühen des Nitrats, bei 460° in der gewonnenen Flüssigkeit 21,0% Acrolein, 27,4% Essigsäure, 24,2% Diacetin und im Gas CO, CO₂, C_nH_{2n} und H₂. Tripropionin ergab ebenso bei 420° in der Flüssigkeit 4% Acrolein, 6,2% Crotonaldehyd, 14,5% Ameisensäure, 17,5% Essigsäure, 47,8% unzersetztes Tripropionin und gasförmige Produkte.

Der spezielle Fall der Esterspaltung durch Nickel ist von J. N. PEACE und C. N. ORT⁴ untersucht worden. Die Ester wurden über den Ni-Katalysator bei Temperaturen zwischen 300 und 725° geleitet, zum Teil unter Zusatz von H₂. Tabelle 9 bringt die Temperaturen des Beginnens der Zersetzung verschiedener Ester. Mit steigender Temperatur nimmt durchweg der Gehalt der Zersetzungsprodukte an CO₂ und CH₄ zu, der Gehalt an CO und H₂ ab. Freie Säuren oder andere flüssige Zersetzungsprodukte entstehen nicht. Zusatz von H₂ zum Esterdampf ändert die Natur und die Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte nicht; dagegen erwies sich das Alter des Katalysators von Einfluß. Für die Zersetzung der Acetate wird von J. N. PEACE und C. N. ORT nachstehendes Schema angenommen:



Außerdem findet Zersetzung des Aldehyds in CO und den nächstniederen Kohlenwasserstoff statt, zugleich kommt es durch Vereinigung von 2(CH₃—) zu Ätherbildung. Analog ist der Mechanismus der Zersetzung des Methylpropionats. Durch Zersetzungsversuche bei niedrigerer Temperatur⁵, es werden HCOOCH₃, HCOOC₂H₅, CH₃COOCH₃, CH₃COOC₂H₅ und Alkohol bei 152°, 200°, 250° und 300° gespalten, wird das gewonnene Reaktionsschema gestützt.

Tabelle 10. Zersetzungstemperatur über Ni.

Ester	Temperatur °C	Ester	Temperatur °C
Methylacetat	310	Propylacetat	330
Äthylacetat	280	Methylpropionat	360

Das Gebiet der Zersetzung von Estern durch wasserfreies Zinkchlorid ist an einer sehr großen Zahl von Verbindungen von H. W. UNDERWOOD jr. und O. L. BARIL⁶ eingehend untersucht worden. Danach kann die Zersetzung der Ester ganz allgemein nach 3 Richtungen hin erfolgen:

1. $\text{R} \cdot \text{CO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \rightarrow \text{R} \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{C}_n\text{H}_{2n}$,
2. $\text{R} \cdot \text{CO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \rightarrow \text{RH} + \text{CO}_2 + \text{C}_n\text{H}_{2n}$,
3. $\text{R} \cdot \text{CO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \rightarrow \text{R} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1} + \text{CO}_2$.

Manche Ester liefern daneben etwas Alkylchlorid.

¹ J.-B. SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4) 5, 480 (1909).

² Bull. Soc. chim. Belgique 27, 227 (1913). ³ J. Amer. chem. Soc. 48, 1991 (1926).

⁴ J. phys. Chem. 28, 1201 (1924); 31, 102 (1927).

⁵ J. N. PEACE, H. J. WING: J. phys. Chem. 36, 703 (1932).

⁶ J. Amer. chem. Soc. 52, 395 (1930); 53, 2200 (1931); 57, 2729 (1935).

Einfache Ester, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylester, einbasischer aliphatischer Säuren werden auch beim mehrstündigen Erhitzen unter Rückfluß durch ZnCl_2 nicht angegriffen, während die Amylester, wenn auch langsam, in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff und die aliphatische Säure gespalten werden. Essigsäure-, Buttersäure- und Benzoesäure-isoamylester lieferten neben der Säure und Isopropyläthylen noch Polymerisationsprodukte. Zimtsäuredimethylester ergab unter den Zerfallsprodukten verschiedene Styrole. Malonsäurediäthylester lieferte unter anderem Essigsäureäthylester und n-Pentan. Die Zersetzungsgeschwindigkeit steigt mit dem Anwachsen der Zahl der C-Atome im Alkoholrest. Die Ester der aliphatischen Dicarbonsäuren werden alle zersetzt, die Säure reagiert mit dem ZnCl_2 unter Salzbildung und HCl-Entwicklung. Das HCl wiederum greift die in Freiheit gesetzten ungesättigten Kohlenwasserstoffe an unter Bildung von Alkylhalogeniden. So ergab Oxalsäurediäthylester beim Erhitzen mit ZnCl_2 Äthylchlorid, Zinkoxalat, CO_2 und einen gesättigten Kohlenwasserstoff; entsprechend wird aus Bernsteinsäurediäthylester erhalten Äthylchlorid, Zinksuccinat und ein gesättigter Kohlenwasserstoff.

Ester einbasischer aromatischer Säuren liefern den Äthylenkohlenwasserstoff und die Säure, die wiederum in CO_2 und den gesättigten Kohlenwasserstoff zerfällt. So ergab Benzoesäureäthylester (30 g) nach Erhitzen mit ZnCl_2 während 2 Stunden Benzoesäure (7,5 g), Benzol (3 g), Äthylen (als Äthylbromid 2 g) und CO_2 . Entsprechend verhält sich Benzoesäuremethylester. Nicht angegriffen wurden Methyl- und Äthyl-m-nitrobenzoat.

Ist die aromatische Säure zweibasisch, so wird ein Anhydrid gebildet. Phthalsäureanhydrid wurde beispielsweise bei der Zersetzung des Phthalsäurediäthylesters und des Dimethyl- und n-Amylesters erhalten.

Alle, sowohl die aliphatischen wie die aromatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe erleiden Polymerisation, die mit wachsender Zahl der C-Atome im Molekül ansteigt.

Während Salicylsäuremethylester o-Kresol und CO_2 ergab, wird beim Salicylsäureäthylester außer o-Äthylphenol und CO_2 auch noch Phenol und Äthylen gebildet.

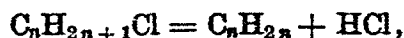
Von der großen Zahl der durch ZnCl_2 von H. W. UNDERWOOD jr. und O. L. BARIL gespaltenen Estern seien noch nachstehende genannt. Es zerfielen nach dem Schema 1 Benzylacetat, -butyrat und -benzoat, nach 1 und 2 iso-Propylbenzoat, Di-n-butylphthalat, nach 2 Dibutylcarbonat, Isoamylsalicylat, Methylmalonsäurediäthylester, nach 2 und 3 Chlorameisensäureäthyl- und -propylester und nach 3 Anthranilsäuremethylester und -äthylester.

Betreffs des Zerfalls des Diacetats des Acetaldehydhydrats, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$, in Aldehyd und Essigsäureanhydrid vgl. Abschnitt KLÄGES, S. 342.

IV. Abspaltung von verschiedenen Atomen oder Molekülen.

a) Halogenwasserstoff.

Die Abspaltung von Halogenwasserstoff, die manche Ähnlichkeit mit der Dehydratation zeigt, kann entweder aus einem Alkylchlorid zu einem Äthylenkohlenwasserstoff führen:



oder aber es werden zwei Moleküle miteinander verknüpft.

Als Katalysatoren sind hauptsächlich die wasserfreien Metallhalogenide¹, wie AlCl_3 , AlBr_3 , AlJ_3 ², FeCl_2 , FeCl_3 , SbCl_3 , und die Chloride von Ba, Ni, Co, Pb,

¹ P. SABATIER, A. MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 141, 238 (1905).

² Vgl. C. KEREZ: Liebigs Ann. Chem. 231, 285 (1885).

Zn und Cd geeignet. Die katalytische Wirksamkeit verschiedener Metalle, wie Al, Ni¹, Cu, Au, Zn, und von Metalloxyden, insbesondere von Al₂O₃², ist auf eine primäre Bildung der entsprechenden Metallhalogenide zurückzuführen. Auch unglasiertes Porzellan läßt sich verwenden³.

Primäre *Alkylchloride* zerfallen schon bei Temperaturen von 260–300° bei Gegenwart eines Katalysators unter Bildung von Äthylenkohlenwasserstoffen; bei den sekundären und tertiären Alkoholen genügt eine noch niedrigere Temperatur. Die Bromide und Jodide erfordern eine etwas höhere Temperatur⁴, bis etwa 320°. Bei der praktischen Ausführung dieser Spaltungsreaktion muß, um eine weitgehende Wiedervereinigung des gebildeten Äthylenkohlenwasserstoffs mit der Halogenwasserstoffsäure zu vermeiden⁵, letztere in möglicher Nähe des mit dem Metallchlorid beschickten Rohres durch Waschen mit Wasser entfernt werden. Bei HBr und HJ ist die Neigung zur Wiedervereinigung eine noch viel größere als beim Vorliegen von HCl.

Von J.-B. SENDERENS⁶ ist die Spaltung verschiedener aliphatischer *Bromide* über Thoriumoxyd, Aluminiumoxyd und Kaolin eingehend untersucht worden. Isobutylbromid gibt über ThO₂ bei etwa 260° Isobutylen; die Rückbildung des Bromids erfolgt leicht. Das gleiche ist bei n-Butylbromid festzustellen, das sich schon in der Kälte aus Butylen und HBr zu bilden vermag. Weniger leichte Zurückbildung wird beim Äthylbromid, Propylbromid und iso-Propylbromid beobachtet. Auch aus diesen Versuchen von SENDERENS folgt, daß die Zerfallstemperatur bei den Bromiden höher liegt als bei den Chloriden. Die HBr-Abspaltung aus iso-Butylenbromid über Metallen (Ni, Zn, Al und Cu) hat N. I. MATUSSEWITSCH⁷ untersucht.

Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Stabilität der aliphatischen Monochlorkohlenwasserstoffe, wie W. F. FARAGHER und F. H. GARNER⁸ zeigen, bis zu Verbindungen mit 7 C-Atomen in der Kette ab. Dichlorverbindungen spalten ihr Chlor langsamer ab und zersetzen sich eher. Um eine Wiedervereinigung des Halogenwasserstoffs mit dem gebildeten Diolefin zu vermeiden, empfiehlt die Badische Anilin- und Soda-Fabrik⁹ das Arbeiten unter vermindertem Druck und Absorption des HCl aus den aus dem Kontaktturm entweichenden Dämpfen mit Lauge und dergleichen. Es wird die Herstellung von Divinyl aus 2,3-Dibrombutan, CH₃·CHBr·CHBr·CH₃, von 1-Methyl-1,3-butadien aus Dichlor-n-pentan und von Isopren aus Trimethylenbromid und -chlorid, aus 2,4-Dibrom-2-methylbutan und anderen Bromderivaten beschrieben.

Monochloride des Cyclopentans und Cyclohexans geben Cyclopenten und Cyclohexen. Cyclohexanderivate spalten Cl leichter ab als nichtcyclische, aliphatische Verbindungen und diese wieder leichter als aromatische¹⁰.

Der Zerfall des Fluorocyclohexans in Cyclohexen und HF kann durch konzentrierte H₂SO₄, P₂O₅ und zahlreiche andere Stoffe katalytisch beschleunigt werden¹¹. Die Spaltung ist noch ausgeprägter als bei den sekundären aliphatischen Fluoriden.

¹ P. SABATIER, A. MAILHE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 138, 407 (1904).

² J.-B. SENDERENS: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 146, 1211 (1908); Bull. Soc. chim. France (4) 3, 823 (1908), S. 827.

³ W. F. FARAGHER, F. H. GARNER: J. Amer. chem. Soc. 43, 1715 (1921).

⁴ P. SABATIER, A. MAILHE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 141, 228 (1905).

⁵ Was in einzelnen Fällen auch zur Bildung von Isomeren des ursprünglichen Alkylchlorides führen kann.

⁶ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200, 2137 (1935).

⁷ Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] 7 (69), 1909 (1937).

⁸ J. Amer. chem. Soc. 43, 1715 (1921).

⁹ DRP. 255 519 (1911).

¹⁰ W. F. FARAGHER, F. H. GARNER: J. Amer. chem. Soc. 43, 1715 (1921).

¹¹ F. SWARTS: Bull. Acad. Roy. Belgique, Cl. Sci. (5) 22, 105 (1936).

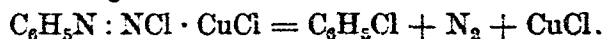
Acetylentetrachlorid gibt mit Chloriden der zweiwertigen Metalle, beispielsweise Bariumchlorid bei 300° reines Trichloräthylen¹; über ThO₂ erfolgt Zerfall bei etwa 390°². Bei der katalytischen Zersetzung des Heptachlorpropans³, CCl₃ · CCl₂ · CCl₂H, bildet sich bei 190—250° neben C₃Cl₆ noch C₂Cl₄ und CHCl₃. Kupferchlorür erweist sich bei dieser Reaktion als bedeutend aktiver als ZnCl₂ und BaCl₂.

Aus Benzylchlorid wird durch Ferrichlorid oder anderen wasserfreien Metallchloriden beim Erwärmen stürmisch HCl entwickelt unter Bildung einer harzigen Masse der Bruttoformel (C₆H₅ · CH)_n⁴. Entsprechend verhalten sich p-Br- und p-Cl-Benzylchlorid⁵.

Nicht unerwähnt darf die Rolle tertiärer Basen zur HCl-Abspaltung bleiben, wenn auch deren katalytische Wirkung durch ihre Rolle zur Bindung des HCl oder ganz allgemein von Halogenwasserstoffsäure überdeckt wird. So ist es in einer Reihe von Fällen gelungen⁶, HCl bzw. HBr durch Erhitzen, eventuell unter Druck, mit Anilin, Pyridin, Chinolin usw. abzuspalten.

b) Stickstoff.

Diazoniumsalze. Die Diazoniumsalze, Ar · N^V · N^{III} · X, ermöglichen durch Abspaltung eines Stickstoffmoleküls N₂ sehr wichtige Reaktionen. Ar bedeutet ein aromatisches oder heterocyclisches Radikal, X einen anorganischen Rest. Die N₂-Abspaltung wird durch Cuprosalze oder Kupferpulver in hervorragendem Maße beschleunigt. Das Benzoldiazoniumhydrat C₆H₅N:NOH in wässriger Lösung zeigt nach A. HANTZSCH⁷ schon bei 0° nach Zugabe von etwas Cu-Pulver lebhaft Stickstoffentwicklung unter Bildung von Phenol. Die große Bedeutung der Diazoniumverbindungen liegt aber in der bei Gegenwart von Cu-Pulver leichten und in der verschiedensten Weise möglichen Austauschbarkeit des Diazoniumrestes unter N₂-Abspaltung gegen andere Gruppen und Elemente. Man kann ausgehend von den aromatischen Aminen über die Diazoniumsalze zu den verschiedensten Substitutionsprodukten gelangen, indem die mit bestimmten anorganischen Resten hergestellten Diazoniumsalze in wässriger Lösung gespalten werden. So gibt Diazoniumchlorid in salzsaurer Lösung, wie T. SANDMEYER⁸ fand, mit einer Cu-Verbindung, am besten CuCl, versetzt, beim Erhitzen in glatter Reaktion Chlorbenzol. Hierbei ist die intermediäre Bildung einer Additionsverbindung anzunehmen, die bei höherer Temperatur zerfällt.



Diese nach SANDMEYER benannte Reaktion ist in der Folgezeit von ihm selbst und anderen Forschern in zahlreichen Fällen zur Anwendung gebracht worden.

Bei der praktischen Ausführung der Reaktion wird im allgemeinen so verfahren, daß die frisch bereitete Diazoniumsalzlösung in eine, je nach der vorliegenden Diazoniumverbindung, kochende oder kalte⁹, 10% Kupferchlorür¹⁰

¹ Chemische Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 263457 (1912).

² Chemische Fabrik Buckau: DRP. 274782 (1912).

³ J. BÖSEKEN, J. VAN DER SCHEER, J. G. DE VOOGT: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 34, 78 (1914).

⁴ Vgl. u. a. Badische Anilin- und Soda-Fabrik: DRP. 280595 (1913).

⁵ J. BÖSEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 23, 98 (1904).

⁶ Vgl. z. B. O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 245, 191 (1888), S. 196. — A. KLAGES, S. HEILMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1447 (1904), S. 1453. — A. W. CROSSLEY: J. chem. Soc. [London] 58, 1403 (1904).

⁷ A. HANTZSCH: Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 340 (1898).

⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 1633 (1884); vgl. weiterhin ebenda 17, 2650 (1884); 18, 1492 (1885); 22, 2178 (1889); 23, 1880 (1890).

⁹ H. ERDMANN: Liebigs Ann. Chem. 272, 141 (1892).

¹⁰ S. FEITLER: Z. physik. Chem., Abt. A 4, 66 (1889).

enthaltende wässrige HCl-Lösung gegossen wird. Entsprechend geben die Diazoniumbromide mit Bromwasserstoffsäure Brombenzole. Diese können nach SANDMEYER auch erhalten werden bei Ersatz des CuCl durch CuBr und von HCl durch H₂SO₄. Im Falle der Darstellung von Chlor- und Brombenzol wie auch in einigen anderen Fällen läßt sich, wie A. KORCZYŃSKI, W. MROZIŃSKI und W. VIELAU¹ zeigen, das CuCl durch die Halogenide des Ni und Co ersetzen. Wird eine wässrige Lösung von Benzoldiazoniumsulfat in Jodwasserstoffsäure eingetragen, so findet lebhaftes N₂-Entwicklung unter Bildung von Jodbenzol statt².

L. GATTERMANN³ konnte zeigen, daß bei den Diazoniumsalzen die N₂-Abspaltung und der Austausch der Diazoniumgruppen bei Gegenwart von Cu-Pulver des öfteren schon in der Kälte vor sich geht. Statt Cu-Pulver wird häufig Kupferbronze verwendet.

Je nach den vorliegenden Verhältnissen kann nach SANDMEYER oder nach GATTERMANN gearbeitet werden, um die Diazoniumgruppe oder die Amino-Gruppe durch einen anderen Rest auszutauschen. So läßt sich die CN-Gruppe durch Verwendung von *Kaliumkupfercyanür* (siehe Arbeit Hasse S. 493) nach SANDMEYER⁴ in den Benzolkern einführen. Aber auch Cu-Pulver nach GATTERMANN läßt sich hierzu verwenden⁵, wie auch zur Einführung des Isocyansäurerestes —N:C:O⁶. Rhodan, —S·CN, wird unter Verwendung von Cu⁷ oder noch besser mit Hilfe von Co⁸ eingeführt. Um die Aminogruppe durch die Nitrogruppe zu ersetzen, wird das Amin in verdünnter HNO₃ oder H₂SO₄ gelöst, unter Kühlung NaNO₂-Lösung hinzugefügt und das Gemisch aufaufgeschlämmtes Cu₂O gegossen⁹. Auch erhält man Nitroverbindungen in sehr guter Ausbeute durch Kochen der Doppelverbindung von Benzoldiazoniumnitrat und Quecksilberniträt mit Cu-Pulver¹⁰. Der Sulfinsäurerest, —SO₂H, kann unter Verwendung von Cu-Pulver oder Cu-Salz¹¹, die Sulfogruppe, —SO₃H, durch Eintragen von Benzoldiazoniumsulfat in eine erwärmte Suspension von frisch gefälltem Cuprohydroxyd in viel wässriger schwefliger Säure¹² in den Benzolkern eingeführt werden.

Aliphatische Diazoverbindungen. Auch die Abspaltung von N₂ aus aliphatischen Diazoverbindungen wird in einigen Fällen, wie bei den Diazoniumsalzen, durch Cu¹³ erleichtert. So fand A. LOOSE¹⁴, daß Kupferbronze aus Diazoessigester N₂ zu entwickeln vermag. Arbeitet man mit trockener Ligroinlösung, so wird die Reaktion bei 60—70° lebhaft und führt in guter Ausbeute zum Fumarsäureester (siehe Abschnitt Hasse, S. 493):



¹ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 171, 182 (1920).

² P. GRIESS: Liebigs Ann. Chem. 187, 76 (1866).

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 1218 (1890).

⁴ Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2650 (1884); 18, 1492 (1885).

⁵ Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 1218 (1890).

⁶ Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 1218 (1890). — L. GATTERMANN, A. CANTZLER: Ebenda 25, 1086 (1892).

⁷ L. GATTERMANN, W. HAUSKNECHT: Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 738 (1890).

⁸ A. KORCZYŃSKI, W. MROZIŃSKI, W. VIELAU: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 171, 182 (1920).

⁹ T. SANDMEYER: Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1494 (1887).

¹⁰ A. HANTZSCH, J. W. BLADEN: Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 2544 (1900).

¹¹ L. GATTERMANN: Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 1136 (1899). — Baseler Chemische Fabrik: DRP. 130119 (1900).

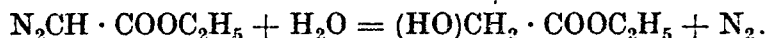
¹² L. LANDSBERG: Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 1454 (1890).

¹³ Vgl. u. a. J. BREDT, W. HOLZ: J. prakt. Chem. (2) 95, 133 (1917). — T. CURTIUS, FB. SCHMIDT: Ebenda (2) 105, 177 (1922).

¹⁴ J. prakt. Chem. (2) 79, 505 (1909).

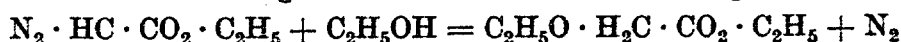
Die Zersetzung verschiedener Diazoessigesterderivate bei Gegenwart von Platin zur Erleichterung der N_2 -Abspaltung haben H. STAUDINGER und H. HIRZEL¹ untersucht.

Aber auch schon bei Gegenwart von verdünnten Säuren zerfällt der Diazoessigester sehr leicht unter Bildung von Glykolsäure²:



G. BREDIG³ und Mitarbeiter konnten zeigen, daß es sich hierbei um eine sehr empfindliche, durch H-Ionen katalysierte Reaktion erster Ordnung handelt. Bei konstanter Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffionenkonzentration proportional, wie an einer großen Zahl starker und schwacher, anorganischer und organischer, ein- und zweibasischer, gesättigter und ungesättigter Säuren nachgewiesen wurde. Es ist $k = k_H \cdot [H^+]$, wobei k_H ein von der Reaktion, von der Temperatur und dem Medium unabhängiger Proportionalitätsfaktor ist. In den untersuchten Konzentrationsgebieten, für starke Säuren der Konzentration 0,00182—0,000364 Mol/l und für schwache Säuren der Konzentration 0,0182—0,00364 Mol/l, ist $k_H = 38,5$. Bei sehr verdünnten Lösungen von Benzoe-, Salicyl-, Bernstein-, Malon-, Wein-, Fumar- und Maleinsäure, bei 0,00025—0,00099 Mol/l, finden jedoch M. DUBOUX und P. MATAVULJ⁴, daß k_H mit abnehmender Säurekonzentration kleiner wird. Neutralsalze stören den regelmäßigen Reaktionsverlauf und bewirken Nebenreaktionen; Alkohol übt einen verzögernden Einfluß aus. Im absolut alkoholischen System sind bereits sehr geringe Mengen Wasser von stark verzögerndem Einfluß⁵. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Reaktion ergab, daß bei Erhöhung der Temperatur um 10° die Reaktionsgeschwindigkeit um ungefähr das 2,5fache steigt. Die Untersuchung der durch Protonen und Deutonen katalysierten Zersetzung des Diazoessigesters durch PH. GROSS, H. STEINER und F. KRAUSS⁶ ergab in reinem D_2O eine dreimal so große Hydrolysegeschwindigkeit wie in reinem Wasser. Die Geschwindigkeitszunahme rührt im wesentlichen von einer kleineren Nullpunktsenergie des reagierenden Komplexes im D_2O her.

Die Diazoesterzersetzung in absolut alkoholischer Lösung:



wird gleichfalls durch Säure katalysiert, wobei anzunehmen ist⁷, daß hierbei nicht nur H-Ionen oder H-Komplexionen als Katalysatoren wirksam sind, sondern auch undissoziierte Säuremoleküle bzw. ihre Alkoholkomplexe. Beispielsweise wirkt ein Molekül undissoziierter Salzsäure zweimal so stark katalytisch als ein H-Ion. Die katalytische Zersetzung des Diazoacetations in wässriger Lösung, die zu Glykolation und N_2 führt, wird, wie C. V. KING und E. D. BOLINGER⁸ zeigen, außerordentlich stark durch H-Ionen katalysiert. Die

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 2522 (1916).

² Vgl. TH. CURTIUS: Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 2230 (1883); J. prakt. Chem. (2) 38, 396 (1888).

³ G. BREDIG, W. FRAENKEL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 11, 525 (1905). — W. FRAENKEL: Z. physik. Chem., Abt. A 60, 202 (1907).

⁴ Helv. chim. Acta 17, 245 (1934).

⁵ G. BREDIG, W. FRAENKEL: Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 1756 (1906). — W. S. MILLAR: Z. physik. Chem., Abt. A 85, 129 (1913). — H. BRAUNE: Ebenda 85, 170 (1913).

⁶ Trans. Faraday Soc. 32, 877 (1936); 34, 351 (1938). — In Mikrochim. Acta [Wien] 1, 87 (1937) wird eine Mikromethode zur Messung der Zerfallsgeschwindigkeit des Diazoessigesters angegeben.

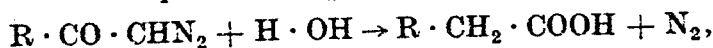
⁷ G. BREDIG: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 18, 535 (1912). — H. C. S. SNETHLAGE: Ebenda 18, 539 (1912).

⁸ J. Amer. chem. Soc. 53, 1533 (1936).

molare Katalysenkonstante des $[\text{H}_2\text{O}]^+$, $3,57 \cdot 10^8$, ist die höchste, welche für irgendeine Reaktion bekannt geworden ist. Vergleichsweise beträgt die Katalysenkonstante des neutralen Diazoessigstermoleküls nur 13,6. Bei der Katalyse durch Phenol, Ammoniumion, Piperidiniumion, sekundäres Phosphation und Essigsäure zeigen sich Anomalien. Die molaren Katalysenkonstanten nehmen mit wachsender Basenkonzentration, aber auch mit wachsender Säurekonzentration zu.

H. STAUDINGER und A. GAULE¹ stellen bei der Untersuchung der N_2 -Abspaltung aus verschiedenen aliphatischen Diazoverbindungen gleichfalls einen starken Einfluß der Säurestärke auf die Zerfallsgeschwindigkeit fest. Hierbei zeigte es sich, daß Diazoverbindungen, die kein Carbonyl der Diazogruppe benachbart enthalten, Säuren gegenüber am unbeständigsten, solche mit einer Carbonylgruppe beständiger und solche mit zwei Carbonylen am beständigsten sind.

Diazoketone, die durch F. ARNDT und Mitarbeiter leicht zugänglich geworden sind, lassen sich bei Gegenwart von fein verteiltem Silber (insbesondere kolloidem Ag), Platin oder Kupfer leicht spalten:

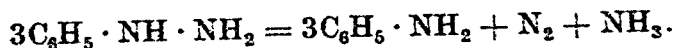


wobei Wanderung des Radikals R und Anlagerung der jeweils vorliegenden Spaltstücke des H_2O , Alkohols, Ammoniaks usw., je nachdem ob die Bildung der nächsthöheren Säure, deren Ester oder Amid gewünscht wird, erfolgt².

Triphenylmethanazobenzol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ fängt bei 110° an, N_2 abzuspalten unter Bildung von Tetraphenylmethan. Wie M. GOMBERG³ fand, kann bei Zugabe von wenig Kupferbronze die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur ausgeführt werden und verläuft dann bei 105° schon sehr stürmisch. Platinmohr wirkt ähnlich.

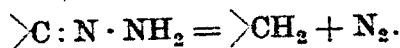
Auch die Zersetzung von Triazenen, beispielsweise von Dimethyltriazen, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, kann durch Metalle, wie fein verteiltes Pt, beschleunigt werden⁴.

Phenylhydrazin wird bei Gegenwart von Kupfer-(I)-halogeniden unter Entwicklung von N_2 und NH_3 gespalten⁵. Hierbei wirkt CuCl stärker als CuBr , und dieses ist wieder stärker als CuJ .

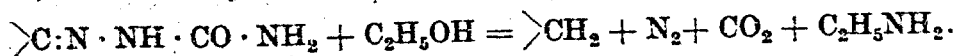


In allen Fällen scheinen Zwischenprodukte zu entstehen, wie solche auch erhalten worden sind bei der Spaltung des Phenylhydrazin mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und auch CuCN ⁶.

Die Zersetzung von Hydrazonen der Aldehyde und Ketone wird durch Natriumäthylat, dessen anzuwendende Menge unwichtig ist, katalytisch beschleunigt.



Zur Umsetzung genügt im allgemeinen 6—8stündiges Erhitzen der Hydrazone, wobei ihre Isolierung nicht einmal notwendig ist, auf 160° . Entsprechend zerfallen auch die Aldehyd- oder Ketonsemicarbazone beim Erhitzen mit Natriumäthylat, wobei die Hydrazone als Zwischenprodukte auftreten.



¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1898 (1917).

² F. ARNDT, B. EISTERT: Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 200 (1935). — Vgl. auch L. WOLFF: Liebigs Ann. Chem. 394, 23 (1912).

³ Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 2043 (1897).

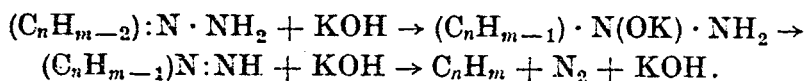
⁴ O. DIMBOTH: Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 3905 (1906).

⁵ A. E. ARBUSOW, W. M. TICHWINSKY: Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2295 (1910); J. russ. physik.-chem. Ges. 45, 69 (1913).

⁶ R. DE JERSEY FLEMING STRUTHERS: Proc. Chem. Soc. 21, 95 (1905).

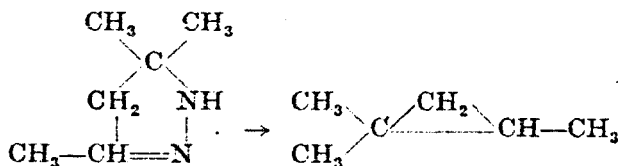
Diese zum Ersatz des Sauerstoffatoms in Ketonen und Aldehyden durch Wasserstoff ausgearbeitete Verfahren sind, wie L. WOLFF¹ zeigen konnte, bei aliphatischen und aromatischen, überhaupt cyclischen Ketonen und Aldehyden, ferner bei Ketonsäuren anwendbar.

Die Umwandlung der Hydrazone von Aldehyden und Ketonen unter N₂-Abspaltung in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe kann nach N. KISHNER² auch durch Erhitzen mit wenig gepulvertem Ätzkali, eventuell unter Zusatz von platinieren Tonstückchen, erreicht werden. Man erhält immer den durch Ersatz des CO des Ketons durch CH₂ gebildeten Kohlenwasserstoff. Die Reaktion ist einer sehr großen Anwendbarkeit fähig. Sie ist von N. KISHNER in einer großen Zahl von Fällen durchgeführt worden; aber auch andere Forscher³ haben sich mehrfach dieser Reaktion bedient. So lassen sich nach N. KISHNER⁴ Hydrazone durch Kochen mit festem KOH in Kohlenwasserstoffe und N₂ spalten, wobei als Reaktionsmechanismus nachstehender Weg angenommen werden kann:



Beispielsweise gibt das Hydraxon des Pinakolins Trimethyläthylmethan⁵, Acetylcyclobutan über die Hydrazinverbindung Äthylcyclobutan⁶. Weiterhin wird erhalten aus 1,3-Methylcyclohexanonhydrazon in einer Ausbeute von 54% Methylcyclohexan, aus Thujonhydrazon Thujan, aus Campherhydrazon Camphan, aus Fenchonhydrazon Fenchan und aus Cyclohexanonhydrazon Cyclohexan. Aus Ionon läßt sich über die Hydrazinverbindung das α -Ionan⁷ gewinnen, wie auch aus dem Pseudoionon das Pseudoionan⁷ oder aus dem Caron das Caran⁸.

Als Beispiel der Spaltung eines Hydrazons mit einer Seitenkette sei Furfurol erwähnt. Furfurol kann über das Hydraxon in das α -Methylfuran⁹ übergeführt werden. *Pyrazoline*, die als cyclische Hydrazone betrachtet werden können, lassen sich durch Erhitzen mit KOH in Gegenwart von Pt-Asbest im Rohr in Cyclopropanderivate überführen¹⁰. So geht beispielsweise Trimethylpyrazolin in 1,1,2-Trimethylcyclopropan über:



¹ Liebigs Ann. Chem. 394, 86 (1912). — Siehe weiterhin L. WOLFF, E. THIELEPAPE: Ebenda 420, 275 (1920). — E. THIELEPAPE: Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 136 (1922). — E. THIELEPAPE, O. SPRECKELSEN: Ebenda 55, 2929 (1922). — F. EISENLOHR, R. POLENSKE: Ebenda 57, 1639 (1924).

² J. russ. physik.-chem. Ges. 42, 1198 (1910).

³ Vgl. u. a. P. RABE, E. JANTZEN: Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 925 (1921). — E. P. KOHLER, L. L. STEELE: J. Amer. chem. Soc. 41, 1093 (1919).

⁴ J. russ. physik.-chem. Ges. 43, 582 (1911). — Vgl. auch A. A. BALANDIN, D. N. WASSKEWITSCH: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. 6 (68), 1878 (1936).

⁵ N. KISHNER: J. russ. physik.-chem. Ges. 47, 1111 (1915).

⁶ N. KISHNER: J. russ. physik.-chem. Ges. 45, 973 (1913).

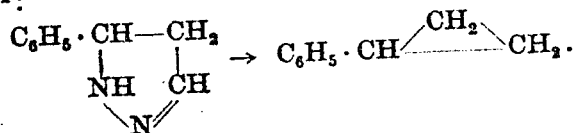
⁷ N. KISHNER: J. russ. physik.-chem. Ges. 43, 1398 (1911).

⁸ N. KISHNER: J. russ. physik.-chem. Ges. 43, 1554 (1911).

⁹ N. KISHNER: J. russ. physik.-chem. Ges. 43, 1563 (1911); Zersetzung weiterer Hydrazone vgl. ebenda 44, 1754 (1912); 45, 1779 (1913).

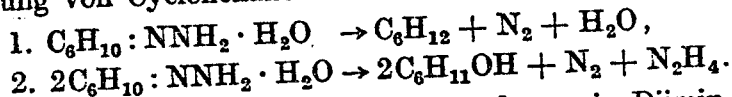
¹⁰ N. KISHNER: J. russ. physik.-chem. Ges. 44, 165, 849 (1912). — Vgl. auch KOHLER, STEELE: J. Amer. chem. Soc. 41, 1093 (1919).

oder das aus Zimtaldehyd und Hydrazinhydrat erhaltene Phenylpyrazolin in Phenylcyclopropan¹:



Ebenso führt das durch Einwirkung von Hydrazin auf Benzalacetophenon erhaltene 3,5-Diphenylpyrazolin zu 1,2-Diphenylcyclopropan².

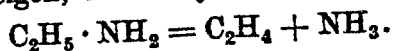
Um einen Einblick in die Kinetik der katalytischen Zersetzung der Hydrazone, wie sie von L. WOLFF und N. KISHNER durchgeführt wird, zu erhalten, untersuchten A. A. BALANDIN und D. N. WASSKEWITSCH³ den Fall der Zersetzung von Cyclohexylidenhydrazinhydrat in Dekalin als Verdünnungsmittel und die Bildung von Cyclohexanol. Summarisch geht die Reaktion nach:



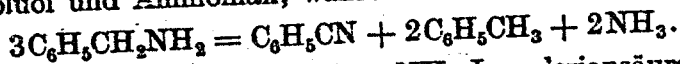
Die Zersetzung erfolgt über eine Zwischenverbindung, ein Diimin, dessen Halbwertszeit 34,5 Sekunden beträgt. Die errechneten Aktivierungswärmen der Zersetzung des Cyclohexylidenhydrazinhydrates betragen bei Gegenwart von reinen Katalysatoren oder deren Gemische für Pt 43500 cal, für KOH 20200 cal, für Pt + KOH (1:10) 18300 cal und für Pt + KOH (1:50) 12400 cal. Bei Abwesenheit des Katalysators geht das Cyclohexylidenhydrazinhydrat langsam in Dicyclohexylenazin über.

c) Ammoniak und Anilin.

Aus primären, sekundären und tertiären Aminen vermag Nickel unter Bildung ungesättigter Verbindungen öfters NH_3 abzuspalten. So konnten P. SABATIER und G. GAUDION⁴ zeigen, daß Äthylamin über Ni Äthylen gibt.

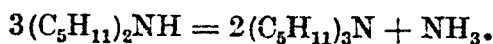


Fast stets treten mehr oder weniger weitere Zersetzungsprodukte auf. So zerfällt auch das Äthylen über Ni bei 300° weiter in C, Methan, H_2 und Äthan. Wird Äthylamindampf bei 500° über Kaolin geleitet, so findet nach F. W. UPSON und L. SANDS⁵ Zersetzung zu NH_3 , HCN, C_2H_2 und wahrscheinlich auch CH_3CN neben kleinen Mengen H_2 und N_2 statt. Bei 700° entsteht mehr C_2H_2 , weniger C und kein HCN. Propylamin liefert bei 700° hauptsächlich Nitril, NH_3 , C und Kohlenwasserstoffe neben kleinen Mengen von HCN und der Elemente. Niedrigere aliphatische Amine werden über Ni gleichzeitig zu Nitrilen dehydriert. Das gleiche ist beim Benzylamin zu beobachten. Dieses zerfällt bei 300–350° zum Teil in Toluol und Ammoniak, während ein anderer Teil Nitril liefert⁶.



Isoamylamin gibt über Ni bei 300° neben NH_3 Isovaleriansäurenitril und Isopentan. Diisoamylamin bei 320–330° über fein verteiltes Ni geleitet gibt Isoamylen, Isovaleronitril und Triisoamylamin bei gleichzeitiger NH_3 -Abspaltung⁷.

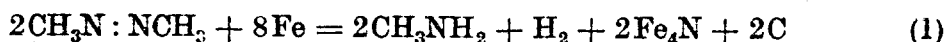
- ¹ N. KISHNER: J. russ. physik.-chem. Ges. 45, 949 (1913); vgl. weiter ebenda 45, 957, 987 (1913); 47, 1819 (1915); 50, 1 (1918).
² N. KISHNER: J. russ. physik.-chem. Ges. 47, 1102 (1915).
³ Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. 6 (68), 1878 (1936).
⁴ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 165, 309 (1917).
⁵ J. Amer. chem. Soc. 44, 2306 (1922).
⁶ P. SABATIER, G. GAUDION: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 165, 224 (1917).
⁷ A. MAILHE, F. DE GODON: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 165, 557 (1917); Bull. Soc. chim. France (4) 21, 288 (1917).



Diese Reaktion der Bildung von Nitril derselben Kohlenstoffzahl, wie das Amin sie besitzt, läßt sich ganz allgemein bei sekundären und tertiären aliphatischen Aminen durchführen¹.

Aromatische Amine, wie Anilin und Toluidin, sind bis 350° in Gegenwart von Ni noch beständig. Erst gegen 500° tritt NH₃-Entwicklung ein bei gleichzeitiger vollständiger Zerstörung des Moleküls².

In einigen Fällen läßt sich eine NH₃-Abspaltung durch Eisen-Katalysatoren beschleunigen. So zeigen P. H. EMMETT und R. W. HARKNESS³, daß die Zersetzung von Azomethan durch Ag und Pt nicht beeinflußt wird, dagegen wirkte ein Fe-Katalysator bei 280° beschleunigend. Die Zersetzungsgase bestehen aus NH₃ und H₂ neben kleinen Mengen von CH₄, C₂H₆ und N₂. Der Reaktionsverlauf kann durch nachstehende Gleichungen wiedergegeben werden:

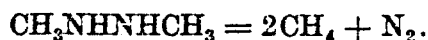


Reaktion (1) läuft im Gegensatz zu (2) und (3) sehr rasch ab. Die katalytische Zersetzung des Monomethylamins erfolgt bei Gegenwart des Fe-Katalysators bei 250° im Sinne der Gleichung (2). Ohne Katalysator ist das Amin noch bis 350° beständig.

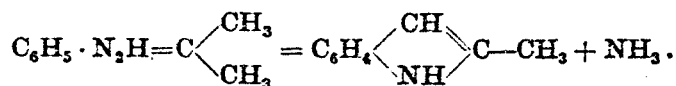
Die katalytische Zersetzung von Dimethylhydrazin ähnelt der von CH₃N:NCH₃. Als Primärreaktion nehmen P. H. EMMETT und R. W. HARKNESS an:



Die rein thermische Zersetzung bei 320—350°, die als homogene Reaktion erster Ordnung abläuft, verläuft zu 60% nach:



Eine Reaktion weiterer Anwendbarkeit ist die von E. FISCHER⁴ aufgefundene Bildung von Indolderivaten aus *Phenylhydrazonen* unter Abspaltung von NH₃ durch Schmelzen derselben mit ZnCl₂. Die Methode ist brauchbar für die primären und sekundären aromatischen Hydrazine, ferner für alle gesättigten Ketone und Ketonensäuren, welche neben dem Carbonyl ein Methyl oder Methylen enthalten, und endlich für die Mehrzahl der Aldehyde:



Entsprechend wird aus Phenylhydrazonen anderer aliphatischen Aldehyde und Ketone mit niedrigem C-Gehalt über CuCl, CuBr oder auch PtCl₂ und ZnCl₂ NH₃ abgespalten unter Bildung substituierter Indole⁵. So liefert das Methyläthylketon im Laufe von 2—3 Stunden bei 180—230° bei Gegenwart von etwas CuCl (0,1 g auf 50 g Hydrazon) unter NH₃-Entwicklung 2,3-Dimethylindol; Aus-

¹ A. MAILHE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 166, 996 (1918).

² P. SABATIER, G. GAUDION: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 165, 309 (1917).

³ J. Amer. chem. Soc. 54, 538 (1932).

⁴ E. FISCHER, FR. JOURDAN: Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 559 (1884). — E. FISCHER: Ebenda 19, 1563 (1886); Liebigs Ann. Chem. 236, 116, 126 (1886).

⁵ A. ARBUSOW, W. TICHWINSKI: J. russ. physik.-chem. Ges. 45, 69, 70 (1913). — A. ARBUSOW, A. FRÜHAUF: Ebenda 45, 694 (1913). — A. ARBUSOW, P. WAGNER: Ebenda 45, 697 (1913). — A. ARBUSOW, N. CHRUTZKI: Ebenda 45, 699 (1913).

beute 60%. Tabelle 8 bringt eine Reihe von Spaltungsreaktionen verschiedener Phenylhydrazone:

Tabelle 11. Spaltung von Phenylhydrazonen.

Phenylhydrazon des	Temperatur °C	Spaltungsprodukt
Methyläthylketon	180—230	2,3-Dimethylindol
Propionaldehyd	180	3-Methylindol
Methylpropylketon	185—210	Propylindol
Dipropylketon	159—160	Äthylpropylindol
Acetonylaceton (Bisphenylhydrazon)	180—190	1-Anilino, 2,3-dimethyl pyrrol. + Anilin

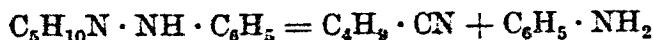
Das p-Tolylhydrazon des Propionsäurealdehyds gibt bei 170—180° im Laufe von 2—3 Stunden 3,5-Dimethylindol.

Von H. INOUE und K. ISHIMURA¹ ist die Wirkung japanischer saurer Erde auf Cyclohexylamin und dessen Derivate untersucht worden. Bei 350° wird aus dem Amin bzw. seinem Methylderivat zunächst ein Molekül NH₃ abgespalten unter Bildung von Cyclohexen, bzw. des Methylderivates. Aus ersterem bildet sich unter Isomerisation zum Fünfring Methylcyclopentan, aus den Methylcyclohexenen Dimethyl- und Äthylcyclopentan, welches teilweise weiter zum Methylcyclopentan abgebaut wird. Die japanische Erde wirkte also auch in anderen hydrierend.

Säureamide aliphatischer und aromatischer Amine, deren katalytischer Zerfall von A. MAILHE untersucht worden ist, geben gleichfalls NH₃ neben CO und anderen Zersetzungsprodukten².

In gleicher Weise wie aus aliphatischen Aminen durch Ni Ammoniak abgespalten wird, kann aus alkylierten Anilinen das Anilin durch Nickel abgespalten werden. So erhielten P. SABATIER und G. GAUDION³ aus Methylanilin und Dimethylanilin über Ni bei 350° Anilin, Methan und Kohle, aus Äthylanilin Anilin, Äthan, Methan, Kohle und H₂. Das im letzteren Falle zu erwartende Äthylen wird unter der Einwirkung des Ni vollständig zerstört. Diäthylanilin verhält sich ebenso.

Unter Anilinabspaltung verläuft auch die Bildung von Nitrilen aus den Phenylhydrazonen der höheren aliphatischen Aldehyde bei Gegenwart von Salzen, wie CuCl, PtCl₂, ZnCl₂ u. a. Wie ARBUSOW⁴ fand, gibt die nach



verlaufende Reaktion bei den niederen Fettderivaten nur geringe Ausbeuten, sehr gute Ausbeuten hingegen bei den höheren. Beispielsweise liefert das Hydrazon des Önanthol mit etwas CuCl (0,1 g auf 19 g Hydrazon) bei 180—210° neben Anilin Önanthsäurenitril in einer Ausbeute von 60%. Weniger gut war die Ausbeute bei der katalytischen Gewinnung von Isovaleriansäurenitril und von Isobuttersäurenitril. Die gleichzeitige Indolbildung ist gering.

d) Schwefelwasserstoff.

In entsprechender Weise, wie es möglich ist, aus primären Alkoholen Wasser unter Bildung von Äthern und Äthylenkohlenwasserstoffen abzuspalten, gelingt es, Mercaptane katalytisch zu zersetzen. P. SABATIER und A. MAILHE⁵ konnten

¹ Bull. chem. Soc. Japan 9, 423 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 1225.

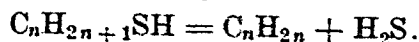
² Vgl. die Abspaltung von CO S. 212.

³ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 165, 309 (1917).

⁴ J. russ. physik.-chem. Ges. 45, 74 (1913).

⁵ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 150, 1569 (1910).

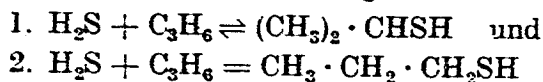
zeigen, daß Mercaptane, beispielsweise über Cadmiumsulfid, bei niedrigerer Temperatur unter Kondensation zweier Mercaptanmoleküle alkylierte Sulfide geben, bei höherer Temperatur jedoch in Äthylenkohlenwasserstoff und H_2S zerfallen.



Während bei 320° aus Äthylmercaptan Äthylsulfid gebildet wird, tritt bei 380° vollständige Spaltung in Äthylen und H_2S ein. Als Zwischenprodukte sind unbeständige Cadmiumthiolate anzunehmen, welche in Abhängigkeit von der Temperatur in Alkylsulfide oder Äthylenkohlenwasserstoffe unter Rückbildung des CdS zerfallen. Die Bildung von Cadmiumthiolaten läßt sich an der Farbänderung des CdS erkennen.

Sekundäre Mercaptane liefern ebenfalls Alkylsulfide; ihre Tendenz zur Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist ausgeprägter. Isoamylmercaptan gibt bei $360\text{--}380^\circ$ über CdS Isoamylsulfid und H_2S , bei höherer Temperatur als 400° entsteht bei der Zersetzung hauptsächlich Amylen. Aus Cyclohexylmercaptan, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SH}$, bildet sich gegen 300° 12—15% Cyclohexylsulfid und H_2S ; bei höherer Temperatur entsteht ausschließlich Cyclohexen.

Von FR. T. BARR und D. B. KEYES¹ sind die Gleichgewichte im System Schwefelwasserstoff-Propylen-Isopropylmercaptan-n-Propylmercaptan untersucht worden. Es wurden bei 250 , 275 und 300° über Nickelsulfid auf Kieselgur als Katalysator im strömenden System die Gleichgewichte



von der H_2S -Seite her bestimmt.

Nickelkatalysatoren haben vielfach technisches Interesse zur Entfernung von S aus schwefelhaltigen Verbindungen in Form von H_2S gefunden. Von diesem Gesichtspunkt aus untersucht J. C. ELGIN² die Wirkung von Ni auf reine Schwefelverbindungen in Kohlenwasserstofflösungen. Es wurde das Verhalten von Butylmercaptan, Isobutylmercaptan, Propylsulfid, Isobutylsulfid und Thiophen in ihren Lösungen in Naphtha gegenüber Ni-Katalysatoren geprüft. Der verwandte Ni-Katalysator befand sich in einem sogenannten stationären Zustande, d. h. er hatte schon eine bestimmte Menge S aufgenommen, wodurch er wohl an Wirksamkeit verliert, jedoch in der Folgezeit konstant bleibt. Es zeigt sich, daß Mercaptane und Sulfide bei Gegenwart von Ni unter Freiwerden von H_2S reagieren, nicht dagegen Thiophen. Bei den eingehaltenen Bedingungen wurden Mercaptane leichter als Sulfide entfernt. Thiophen wurde erst nach Zuführen von H_2 angegriffen. Thiophen-S wird zwar durch einen schwefelfreien Katalysator zu Anfang entfernt, doch verliert der Katalysator seine Wirkung sehr schnell. Fe erwies sich viel weniger wirksam als Ni. Eisensulfid mit einem Zusatz von Oxyden und Sulfiden der Metalle der 3. und 6. Gruppe des Periodischen Systems ist für die Überführung organischer S-Verbindungen in H_2S bei Temperaturen von vorzugsweise $370\text{--}480^\circ$ von der Standard Oil Development Co.³ patentiert worden.

e) Sauerstoff.

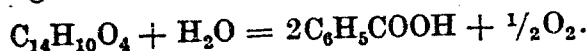
Aus verschiedenen organischen Peroxyden und Hydroperoxyden kann katalytisch Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden. Derartige Reaktionen sind von

¹ Ind. Engng. Chem. 26, 1111 (1934).

² J. C. ELGIN, G. H. WILDER, H. S. TAYLOR: Ind. Engng. Chem. 22, 1284 (1930). — J. C. ELGIN: Ebenda 22, 1290 (1930).

³ F. P. 741372 (1932). — Vgl. auch I. J. POSTOWSKI, W. G. PLJUSNIN: Neftjanoe Chosjaistwo 19, 561 (1930).

F. I. BERESOWSKAJA und O. N. SSEMICCHATOWA¹ untersucht worden. Es zeigte sich, daß die Katalyse organischer Peroxyde über platinisiertem Platin oder Braunstein entweder unter O₂-Abspaltung verläuft oder auch ohne eine solche Abspaltung, wobei dann höher oxydierte Produkte entstehen. Der ersten Reaktionsweise folgt die katalytische Zersetzung von Benzoylperoxyd durch Pt in wässrig-ätherischer Lösung. MnO₂ ist hier unwirksam². Gegenwart von Wasser ist notwendig. Es bildet sich Benzoesäure:

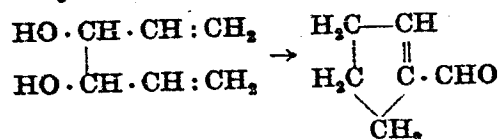


Der Zerfall von Acetylbenzoylperoxyd wird dagegen sowohl durch Pt in ätherisch-wässriger und in absolut ätherischer Lösung als auch durch MnO₂ in ätherisch-wässriger Lösung katalysiert. Aceton- und Benzaldehydperoxyde entwickeln bei der katalytischen Zersetzung kein O₂. Die katalytische Wirkung von MnO₂ kann durch Zusatz von Elektrolyten, wie HCl, H₂SO₄, Na₂SO₄ und NaOH, stark gesteigert werden, Pt wird nur wenig beeinflusst. Bestrahlung mit der Quarzlampe wirkt hemmend auf die Katalyse.

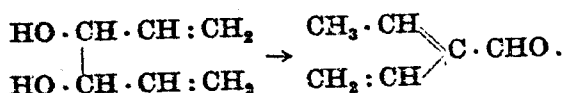
B. Zerfallsreaktionen unter Umlagerung des C-Gerüsts.

I. Einfache Glykole und Hydrobenzoine.

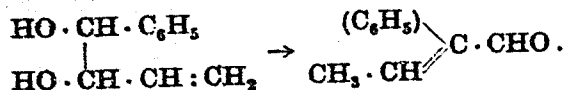
Verschiedene Glykole zeigen bei der katalytischen Wasserabspaltung Änderungen im Bau des C-Skeletes. Beispielsweise geht, wie E. URION³ findet, Divinylglykol in Dampfform bei etwa 280° über Al₂O₃ geleitet, in 1-Methylalicyclopenten (Cyclopentenylformaldehyd) über; Ausbeute 60%.



Arbeitet man bei niedrigerer Temperatur, unter 200°, so bildet sich α-Vinylcrotonaldehyd⁴.



Die gleiche Umlagerung war vorher M. TIFFENEAU und P. WEILL⁵ durch Behandeln des Divinylglykols mit 50proz. H₂SO₄ bei 100–120° gelungen. Dieser Umlagerung mit Wanderung des Radikals Vinyl entspricht der mit einer Umlagerung verbundenen Dehydratisierung des Phenyläthenylglykols unter Wanderung des Äthenyls. M. TIFFENEAU und P. WEILL⁶ führten diese Reaktion, die zum α-Phenylcrotonaldehyd führt, durch 5 Minuten langes Kochen des Phenyläthenylglykols mit reiner Ameisensäure oder 50proz. H₂SO₄ aus.



¹ Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. 6, 114 (1935); 7, 939, 952 (1936); Iswestija Akademii Nauk SSSR. (7) 1934, 1583.

² Das gleiche MnO₂-Pulver ist gegenüber H₂O₂ aktiv.

³ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 190, 1512 (1930).

⁴ E. URION, E. BAUM: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 209, 595 (1937).

⁵ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204, 590 (1937).

⁶ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200, 1217 (1935). — Vgl. auch M. TIFFENEAU, J. LÉVY: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 190, 1510 (1930).

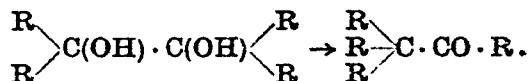
Es handelt sich hier um Reaktionen, die der sogenannten „Hydrobenzoinumlagerung“ entsprechen. Hydrobenzoin spaltet bei Gegenwart von H-Ionen H_2O ab unter Bildung von Diphenylacetaldehyd:



Diese von TH. ZINCKE und BREUER¹ aufgefundene Reaktion ist allgemeiner Anwendbarkeit fähig. Ersatz einer oder beider Arylgruppen durch Alkylgruppen bewirkt in verschiedenen Fällen Umlagerung im Sinne der „Vinyldehydratation“, wie insbesondere von M. TIFFENEAU und Mitarbeitern² gezeigt worden ist.

II. Die Pinakolinumlagerung.

Aliphatische Pinakone. Die Verbindungen der Gruppe der ditertiären α -Glykole, die nach dem einfachsten Produkt dieser Stoffklasse dem Tetramethyläthylenglykol, $(CH_3)_2C(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$, dem Pinakon, ganz allgemein als Pinakone bezeichnet werden, zeigen unter der Einwirkung von Säuren und anderen Stoffen bei gleichzeitigem Austritt von H_2O Änderungen in der Struktur des Kohlenstoffgerüsts. Diese Umlagerung, die zu Ketonen führt, deren Carbonyl einerseits an ein tertiäres Alkyl gebunden ist, führt im Falle des Pinakons zum Pinakolin und wird als Pinakolinumlagerung bezeichnet:



Diese Pinakoline, auch β -Pinakoline genannt, sind oft nicht das einzige Reaktionsprodukt beim Austritt von einem Molekül Wasser aus dem Pinakon. Es können sich auch ohne Radikalwanderung Derivate des Äthylenoxydes bilden, die als α -Pinakoline bezeichnet werden³.

Der Pinakolinumlagerung kommt auch noch insoweit eine besondere Bedeutung zu, als im Gebiet der Terpene vollkommen analog verlaufende Umwandlungen beobachtet werden.

Die Überführung des Pinakons in das Pinakolin kann auf verschiedenem Wege erfolgen, am besten mit Hilfe von H_2SO_4 . Aber auch mannigfaltige andere Stoffe, die wasserentziehende Eigenschaften aufweisen, sind vorgeschlagen worden. So arbeiten W. THÖRNER und TH. ZINCKE⁴ mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid und mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure bei 170–180° oder erhitzen mit konzentrierter HCl auf 200° oder mit Eisessig auf 180–200°. Schon früher hatte C. FRIEDEL⁵ Pinakon mit Hilfe von HCl in Pinakolin umgewandelt. Auch PCl_5 oder $Zn + HCl$ kann verwandt werden oder auch eine alkoholische $ZnCl_2$ -Lösung. D. VORLÄNDER⁶ gibt an 12stündiges Erhitzen von z. B. 5 g Pinakon mit 10 ccm Wasser und 0,5 g Oxalsäure oder 3–4stündiges Kochen mit 50proz. Lösungen von Weinsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure. Nach A. H. RICHARD und P. LANGLAIS⁷ wird bei 3stündigem Erhitzen von Pinakonhydrat mit der dreifachen Menge 30proz. H_2SO_4 im Autoklaven auf 150° Pinakolin in einer Ausbeute von 90% erhalten; beim Destillieren gleicher Mengen

¹ TH. ZINCKE: Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 1761 (1876), S. 1769.

² Vgl. die Zusammenfassung von M. TIFFENEAU: Helv. chim. Acta 21, 404 (1938).

³ Vgl. u. a. W. THÖRNER, TH. ZINCKE: Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 65, 1396 (1878).

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 1473 (1877).

⁵ Liebigs Ann. Chem. 124, 324 (1862). — Über die Einwirkung von HBr vgl.

G. W. AYERS: J. Amer. chem. Soc. 60, 2957 (1938).

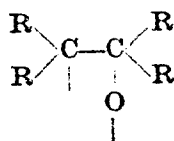
⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 2261 (1897), S. 2266.

⁷ Bull. Soc. chim. France (4) 7, 459 (1910).

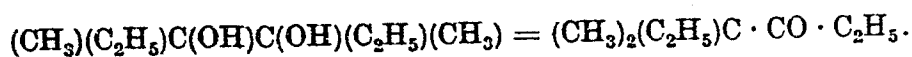
von Pinakonhydrat und krystallisierter Oxalsäure im CaCl_2 -Bade ergaben sich Ausbeuten von 75%.

Aus Versuchen über die quantitative Ausführung der Pinakolinumlagerung schließt M. DELACRE¹, daß das ursprüngliche Verfahren von BOUVEAULT, Arbeiten mit konzentrierter H_2SO_4 unter Druck oder mit Oxalsäure, keinen Vorteil vor dem Arbeiten mit verdünnter H_2SO_4 nach FRIEDEL mit sich bringt. Auch ist vorgeschlagen worden, wasserfreies Pinakon bei 0° mit konzentrierter H_2SO_4 zu behandeln².

Was den Mechanismus der Pinakolinumlagerung anbelangt, so sei auf den Abschnitt H^+ - und OH^- -Ionenkatalyse von SCHMID (1. Hälfte, S. 1) verwiesen. Am geeignetsten erscheint es bei der formelmäßigen Darstellung der Pinakolinumlagerung das von M. TIFFENEAU als Reaktionsstufe vorgeschlagene Formelbild zu benutzen, für das auch H. MEERWEIN auf Grund seiner ausgedehnten Untersuchungen eingetreten ist:

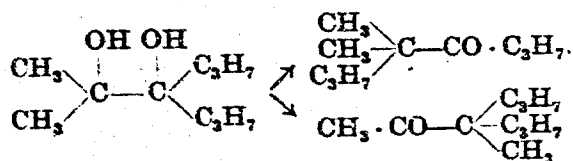


Von den Homologen des Tetramethylpinakons verhält sich das symmetrische Dimethyl-diäthyl-glykol analog, indem es unter Wanderung einer Methylgruppe das betreffende Pinakolin gibt³. Die Darstellung des Pinakolins geschieht nach B. BRAUN und H. KITTTEL⁴ durch 4stündiges Erhitzen des Pinakons mit der 3—4fachen Menge 10proz. H_2SO_4 am Rückfluß.



Das as-Dimethyldiäthylglykol geht bei der Pinakolinumlagerung ebenfalls in das Äthyltertiärämylketon über. H. MEERWEIN und R. SPLITTEGARB⁵ führen die Umlagerung durch, indem sie 70 g des Glykols unter kräftigem Turbinieren in 560 g auf 0° abgekühlte konzentrierte H_2SO_4 eintropfen ließen. Man läßt die Lösung noch etwa 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, gießt dann auf Eis und destilliert das gebildete Pinakolin mit Wasserdampf ab. Auf gleiche Art und Weise ließ sich das Trimethyläthylglykol umlagern, man gelangt zum Methyltertiärämylketon.

Das as-Dimethyldi-n-propylglykol liefert bei der Wasserabspaltung durch Eintropfenlassen in kalte konzentrierte H_2SO_4 ein Gemisch beider theoretisch möglichen Pinakoline⁶, das Propyl-tertiärhexylketon und das 1,1,1-Methyldipropylaceton in einem Mengenverhältnis von 10:8. Auch das as-Dimethyldi-n-butylglykol gibt 2 Isomere⁶, Butyl-tertiärheptylketon und 1,1,1-Methyldibutylaceton. Das Mengenverhältnis beträgt hier 2:1.



¹ Bull. Soc. chim. France (4) 9, 240 (1911).

² R. SCHOLL, SCHIBIG bei R. SCHOLL, G. BORN: Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 1361 (1895), S. 1364 Anm. 1.

³ G. LAWRIKOWITSCH: Liebigs Ann. Chem. 185, 123 (1877). — P. HERSCHMANN: Mh. Chem. 14, 233 (1893).

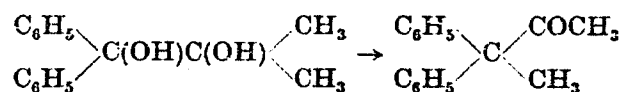
⁴ Mh. Chem. 27, 803 (1906).

⁵ Liebigs Ann. Chem. 396, 200 (1913), S. 250.

⁶ H. MEERWEIN, A. SCHWEINHEIM: Liebigs Ann. Chem. 419, 121 (1919), S. 136.

Während A. LIEBEN¹ und Mitarbeiter bei methyolfreien Pinakonen (untersucht wurden Propionpinakon, Butyronpinakon u. a.) nach der H_2SO_4 -Behandlung kein Pinakolin, sondern nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe und alkylendioxyartige Verbindungen nachweisen konnten, zeigen H. MEERWEIN und A. SCHWEINHEIM², daß das Tetraäthylglykol in das Äthyl-tertiärheptyl-keton (3,3-Diäthyl-4-ketohexan) übergeht, Ausbeute etwa 38%.

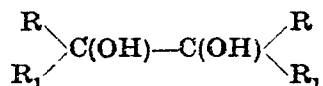
Auch verschiedene Pinakone, die den Phenylrest enthalten, sind untersucht worden. Glatt läßt sich das *as*-Dimethyldiphenylglykol durch Eintragen in kalte konzentrierte H_2SO_4 umlagern unter Bildung von 1,1,1-Diphenylmethylacetone³.



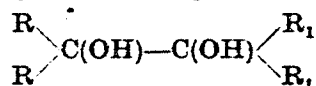
Dieses Diphenylmethylacetone ist schon früher von W. THÖRNER und TH. ZINCKE⁴ durch Umlagerung des sym-Dimethyl-diphenylglykols erhalten worden. Das 1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykol gibt 1,1,1-Diphenyläthylacetone⁵.

Das Tetraphenylglykol ist schon von ED. LINNEMANN⁵ in das entsprechende Pinakolin übergeführt worden. Die Umwandlung wird von W. THÖRNER und TH. ZINCKE⁶ wiederholt und auch das Tolyphenylpinakon in das entsprechende Pinakolin übergeführt. Das symmetrische Dimethoxybenzpinakon gibt nach M. TIFFENEAU und A. ORECHOW⁷ mit 50proz. H_2SO_4 oder Acetylchlorid 1,1-Dip-anisyl-1,2-diphenyläthanon. Die Umlagerungsverhältnisse einer ganzen Reihe weiterer aromatischer Pinakone ist von W. E. BACHMANN und Mitarbeitern⁸ untersucht worden.

Nach H. MEERWEIN⁹ wird der Verlauf der Pinakolinumlagerung je nach dem Bau der Pinakone von verschiedenen Faktoren bestimmt. Derselbe hängt bei den symmetrischen Pinakonen vom allgemeinen Typus



ausschließlich ab von der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der Radikale R und R₁. Bei den unsymmetrisch gebauten Pinakonen der Formel



ist der Reaktionsverlauf dagegen bedingt durch die verschiedene Haftfestigkeit der beiden Hydroxylgruppen. Die Reaktionsfähigkeit der OH-Gruppen ist aber wiederum in erster Linie bedingt durch die verschiedenartige Beeinflussung der Basizität des C-Atoms durch die mit ihm verbundenen Radikale. H. MEERWEIN stellt fest, daß mit wachsender Kohlenstoffzahl die Valenzbeanspruchung

¹ Mh. Chem. 26, 35 (1905). — K. ZUMPF: Ebenda 25, 124 (1904). — S. KOHN: Ebenda 26, 111 (1905). — F. GOLDBERGER, R. TANDLER: Ebenda 26, 1473 (1905). — M. SAMEC: Ebenda 28, 739 (1907).

² Siehe Anm. 6, S. 200.

³ Siehe Anm. 5, S. 200.

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 1988 (1878).

⁵ Liebigs Ann. Chem. 183, 1 (1865).

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 1472 (1877); 11, 65 (1878).

⁷ Bull. Soc. chim. France (4) 37, 430 (1925); vgl. auch ebenda (4) 35, 1639 (1924).

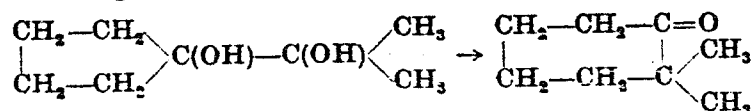
⁸ W. E. BACHMANN, F. H. MOSER: J. Amer. chem. Soc. 54, 1124, 1969 (1932). — W. E. BACHMANN, H. R. STERNBERGER: Ebenda 55, 3819 (1933); 56, 170 (1934). — W. E. BACHMANN, J. W. FERGUSON: Ebenda 56, 5081 (1934). — W. E. BACHMANN, E. JU-HWA CHU: Ebenda 58, 1118 (1936). — Vgl. auch O. NEUNHOFFER, F. NERDEL: Liebigs Ann. Chem. 526, 47 (1936).

⁹ Liebigs Ann. Chem. 396, 200 (1913); 419, 121 (1919).

der normalen Alkyle abnimmt; diese Abnahme ist jedoch keine kontinuierliche, sondern eine periodisch wechselnde, in dem Sinne, daß den Alkylen mit ungerader Kohlenstoffatomzahl eine größere Affinitätsbeanspruchung zukommt, als denjenigen mit gerader Kohlenstoffatomzahl¹.

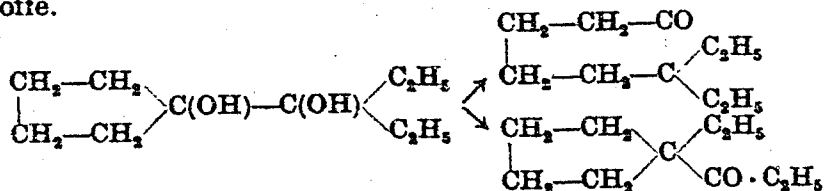
Cyclische Pinakone. Das Verhalten der cyclischen Pinakone bei Operationen, die die normale Pinakolinumlagerung hervorrufen, ist insofern von Interesse, als hier Zusammenhänge existieren dürften mit Umlagerungserscheinungen, wie sie bei den Terpenen häufig beobachtet werden. Daß es sich hier um völlig analog verlaufende Reaktionen handelt, ist von E. E. BLAISE und G. BLANC² begründend gezeigt worden. Bei dem komplizierten Bau der meisten Terpene und Campher kann bei diesen Stoffen nicht mit übersichtlichen Verhältnissen gerechnet werden. Es war daher von Wichtigkeit, daß von H. MEERWEIN und Mitarbeitern Pinakone untersucht worden sind, die, wie das normale Pinakon, zwei Methylgruppen enthalten, bei denen jedoch die beiden anderen Methyle durch einen Ring ersetzt sind.

Von Pinakonen der Cyclopentanreihe wurde das Isopropylcyclopentanpinakon, d. h. das *as*-Dimethyltetramethylenglykol und das *as*-Diäthyl- und das *as*-Diphenyltetramethylenglykol, in bezug auf die Pinakolinumlagerung untersucht. Schon durch 1–2proz. H_2SO_4 gelingt es, das *as*-Dimethyltetramethylenglykol unter Bildung von 2,2-Dimethylcyclohexanon umzulagern³.



Bessere Ausbeuten werden jedoch erhalten beim Destillieren im Ölbad von 20 g Pinakon mit 20 g Oxalsäure in 200 ccm Wasser. Diese Umwandlung des fünfgliedrigen Ringes in den sechsgliedrigen Ring hatte seinerzeit auch W. MEISER⁴ bei der Umlagerung des Dicyclopentylpinakons in das 1,1-Tetramethylencyclohexanon-2 mittels verdünnter H_2SO_4 gefunden.

Das *as*-Diäthyltetramethylenglykol zeigt bei der Pinakolinumlagerung ein von der Dimethylverbindung abweichendes Verhalten, als hier nebeneinander die beiden theoretisch möglichen isomeren Pinakone, das 2,2-Diäthylcyclohexanon und das 1,1-Äthylpropionylcyclopentan, entstehen⁵. Die Pinakolinumlagerung wurde ausgeführt durch Eintropfenlassen von 90 g vorher verflüssigtes Glykol unter Turbinieren in 720 g auf -10° abgekühlte konzentrierte H_2SO_4 . Beim Arbeiten mit verdünnten Säuren bilden sich in überwiegender Menge durch Abspaltung von 2 Molekülen H_2O zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoffe.



¹ Vgl. auch M. TIFFENEAU, A. ORECHOW: Bull. Soc. chim. France (4) 35, 1639 (1924) und H. MEERWEIN, R. WORTMANN: Liebigs Ann. Chem. 435, 190 (1924). — Vgl. hierzu W. MADELUNG, M. OBERWEGNER: Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2469 (1927), S. 2478. — Zum Reaktionsmechanismus vgl. auch E. BERGMANN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58, 863 (1939).

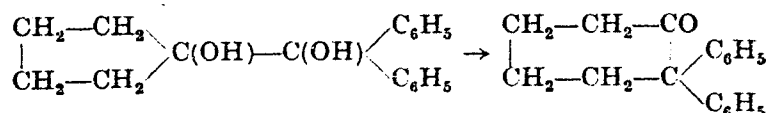
² Bull. Soc. chim. France (3) 23, 164 (1900), S. 167 u. G. BLANC: Ebenda (3) 25, 73 (1901).

³ H. MEERWEIN, W. UNKEL: Liebigs Ann. Chem. 376, 152 (1910).

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 2049 (1899).

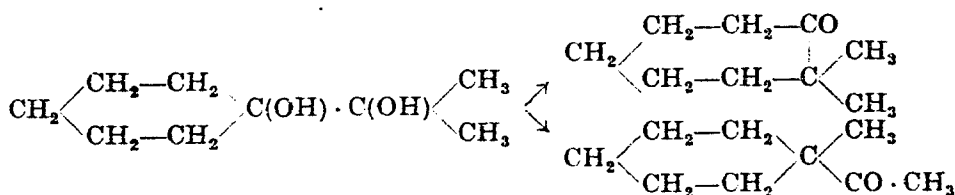
⁵ H. MEERWEIN, H. PROBST: Liebigs Ann. Chem. 396, 200 (1913), S. 225

as-Di-n-propyltetramethylenglykol gibt zu 64% unter Ringerweiterung das 2,2-Dipropylcyclohexanon und zu 10% unter Wanderung einer C_3H_7 -Gruppe das 1,1-Propylbutyrylcyclopentan¹. Beim as-Diphenyltetramethylenglykol entsteht in fast theoretischer Ausbeute unter Ringerweiterung zum Sechsring das 2,2-Diphenylcyclohexanon.



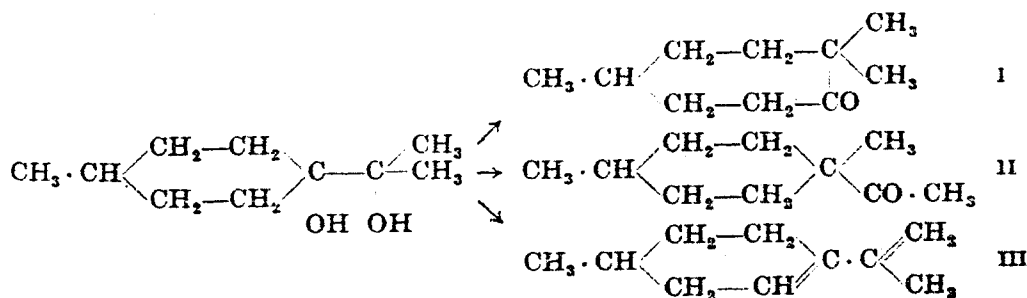
Die Umlagerung kann entweder durch Lösen des Pinakons in heißem Eisessig und tropfenweisem Hinzufügen von rauchender HCl oder konzentrierter H_2SO_4 zur siedenden Lösung vollzogen werden, oder es wird fein gepulvertes Glykol in die zehnfache Menge kalter konzentrierter H_2SO_4 eingetragen.

Von den Pinakonen der Cyclohexanreihe ist durch P. J. TARBOURIECH², wie auch durch H. MEERWEIN und F. KREMERS³, das as-Dimethyl-pentamethylenglykol auf seine Fähigkeit zur Pinakolinumlagerung untersucht worden. Übereinstimmend wird gefunden, daß aus dem Glykol auch hier ein Gemisch beider möglichen Pinakoline gebildet wird.



Es entsteht sowohl das 1,1-Methylacetylcyclohexan wie auch das 2,2-Dimethylcycloheptanon. Das Mengenverhältnis, in dem beide Verbindungen sich bilden, hängt von den Versuchsbedingungen ab.

Von M. GODCHOT und G. CAUQUIL⁴ ist das [4-Methylcyclo-hexyl]-isopropylpinakon durch Erhitzen mit Oxalsäure in wässriger Lösung auf 100° dehydriert worden.



Von III wurden 60%, von I und II 40% erhalten, wobei die Menge von I recht gering ist.

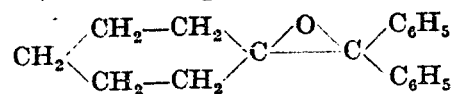
¹ H. MEERWEIN, F. KREMERS: Liebigs Ann. Chem. 419, 121 (1919), S. 159.

² C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 149, 604, 862 (1909); 150, 1606 (1910); 156, 75 (1913).

³ Liebigs Ann. Chem. 396, 200 (1913), S. 233. — H. MEERWEIN, J. SCHÄFER: J. prakt. Chem. 104, 289 (1922).

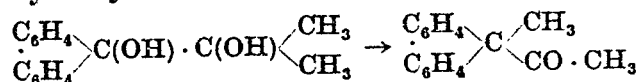
⁴ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204, 733 (1937).

Das as-Diäthylpentamethylenglykol liefert ausschließlich 1,1-Äthylpropionylcyclohexan¹. Versuche, das as-Diphenylpentamethylenglykol umzulagern, führten nur zu einem α -Pinakolin, dem as-Diphenylpentamethylenäthylenoxyd:



Erst Destillation des α -Pinakolins mit ZnCl_2 führt zum β -Pinakolin, dem 1,1-Phenylbenzoylcyclohexan².

Von den Pinakonen der Fluorenreihe lassen sich nach H. MEERWEIN, F. KREMERS und R. SPLITTEGARB³ das as-Dimethyldiphenylenglykol und das as-Diäthyldiphenylenglykol bei glatt verlaufender Umwandlung durch Eintragen in die zehnfache Menge kalter konzentrierter H_2SO_4 in die entsprechenden Pinakoline, das 9,9-Methylacetyl- und 9,9-Äthylpropionylfluoren überführen.



Dagegen entsteht bei der Umlagerung des as-Diphenylendiphenylglykols unter Erweiterung des fünfgliedrigen Ringes zum sechsgliedrigen, d. h. unter Umwandlung des Fluorenringes in den Phenantrenring, das 9,9-Diphenylphenanthron.

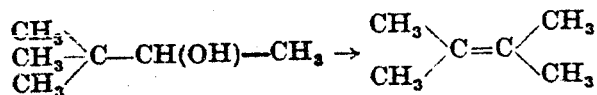
Auch bei dem 1-Methyl- und 1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-1,2 läßt sich die Pinakolinumlagerung durchführen⁴.

Cyclische Pinakone, die ein N im Ring enthalten, wie die Pinakone der Piperidinreihe, zeigen nach L. ORTHNER⁵ bei der H_2O -Abspaltung keine Pinakolinumlagerung.

Zur Geschwindigkeit der Umlagerung cis-trans-isomerer Pinakone vgl. P. D. BARTLETT und A. BARLEY⁶ und R. CRIGEE⁷.

III. Die Retropinakolinumlagerung.

Unter Retropinakolinumlagerung wird nach M. TIFFENEAU⁸ die mit einer Wasserabspaltung aus den Pinakolinalkoholen, d. h. aus den Pinakolinen entsprechenden sekundären Alkoholen, verbundene Wanderung einer Gruppe bezeichnet. Sie hat insofern ganz besonderes Interesse, als, wie es schon G. WAGNER⁹ tat, der Übergang von Borneol in Camphen mit der Umwandlung des Pinakolinalkohols in das Tetramethyläthylen in Parallele gesetzt werden kann.



Der einfachste Pinakolinalkohol, das 2,2-Dimethylbutanol-(3), geht, wie schon N. ZELINSKY und J. ZELIKOW¹⁰ zeigen konnten, durch Erhitzen mit Oxalsäure (es kann auch wasserhaltige verwandt werden) unter Umlagerung des C-Gerüsts in den Äthylenkohlenwasserstoff über. Von N. ZELINSKY und

¹ H. MEERWEIN, F. KREMERS: Liebigs Ann. Chem. 419, 121 (1919), S. 159.

² H. MEERWEIN, F. KREMERS: Liebigs Ann. Chem. 396, 200 (1913), S. 233. — H. MEERWEIN, J. SCHÄFER: J. prakt. Chem. 104, 289 (1922).

³ Liebigs Ann. Chem. 396, 200 (1913), S. 241.

⁴ P. D. BARTLETT, I. PÖCKEL: J. Amer. chem. Soc. 59, 820 (1937). — H. MEERWEIN: Liebigs Ann. Chem. 542, 123 (1939).

⁵ Liebigs Ann. Chem. 459, 217 (1927).

⁶ J. Amer. chem. Soc. 60, 2416 (1938).

⁷ R. CRIGEE, K.-H. PLATE: Ber. deutsch. chem. Ges. 72, 178 (1939). — Ferner P. D. BARTLETT, R. F. BROWN: J. Amer. chem. Soc. 62, 2927 (1940).

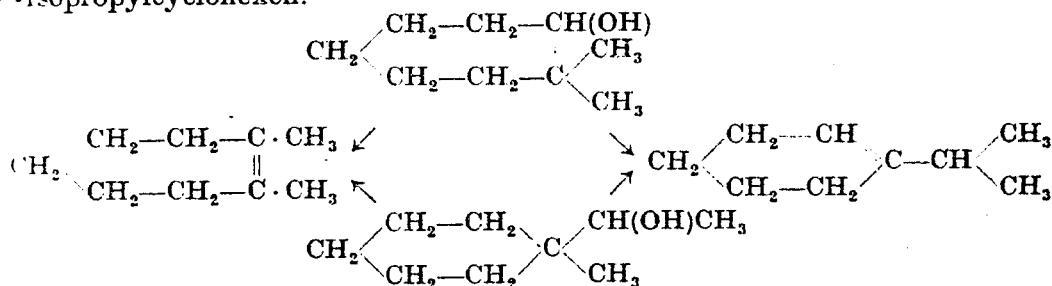
⁸ Rev. gén. Sci. pures appl. 18, 583 (1907).

⁹ J. russ. physik.-chem. Ges. 81, 680 (1899).

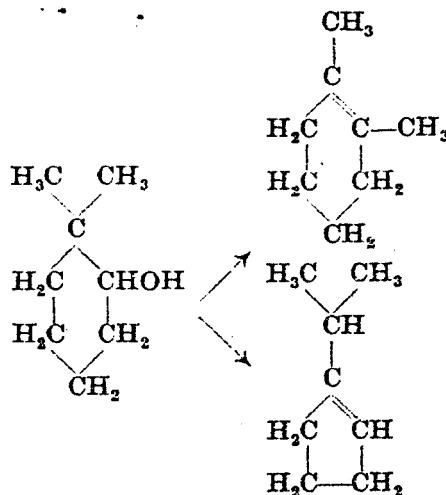
¹⁰ Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 3249 (1901).

J. ZELIKOW ist auch durch Erhitzen von Borneol mit einem Überschuß von krystallisierter Oxalsäure auf ungefähr 120—130° Camphen erhalten worden. Man hat überhaupt in der Oxalsäure ein vorteilhaftes Mittel, um aus Terpenalkoholen Wasser abzuspalten.

In gleicher Weise von H. MEERWEIN und J. SCHÄFER¹ durchgeführte Wasserabspaltung aus den Alkoholen 2,2-Dimethylcycloheptanol und 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan ergab nebeneinander 1,2-Dimethyl- Δ^1 -cyclohepten und Δ^1 -Isopropylcyclohexen.



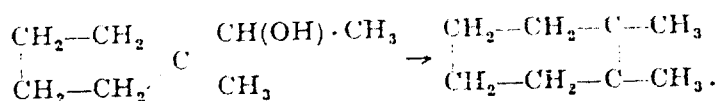
Insbesondere im Hinblick auf die Struktur des Borneols ist von H. MEERWEIN, H. PROBST und C. FLEISCHHAUER² die Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 und dem 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclopentan untersucht worden. Die Umwandlung des Cyclohexanols führt, ganz gleich, ob sie mit KHSO_4 , wässriger oder wasserfreier Oxalsäure, Al_2O_3 oder am besten mit ZnCl_2 vorgenommen wurde, zu einem Gemisch von etwa 75% 1,2-Dimethyl- Δ^1 -cyclohexen und etwa 25% Δ^1 -Isopropylcyclopenten und nicht zu normalen Dehydrationsprodukten. Im ersten Fall ist neben der H_2O -Abspaltung eine CH_3 -Gruppe gewandert, im zweiten Fall ist der sechsgliedrige Ring in den fünfgliedrigen übergegangen. Zur Ausführung der Reaktion wird das Cyclohexanol mit der doppelten Menge gepulvertem ZnCl_2 am Rückflußkühler im Paraffinbade auf etwa 190° erhitzt, kurze Zeit im Sieden erhalten und dann über frisch zugegebenem ZnCl_2 abdestilliert. Ausbeute an Gemisch etwa 85% der Theorie.



Die Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl- α -oxäthylcyclopentan mit Hilfe von ZnCl_2 führte ausschließlich unter Übergang des Fünfringes in den Sechsring zum 1,2-Dimethyl- Δ^1 -cyclohexen.

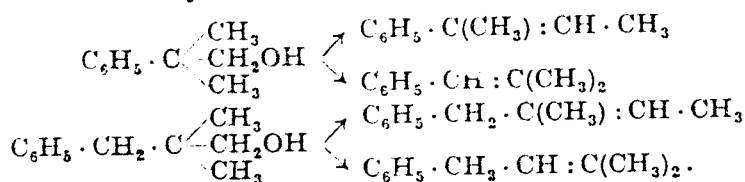
¹ J. prakt. Chem. (2) 104, 289 (1922).

² Vgl. H. MEERWEIN: Liebigs Ann. Chem. 405, 129 (1914), S. 142; 417, 255 (1918), S. 263.



Weiterhin wurde auch aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl- α -oxäthyl-cyclopentan und dem 1,2,2,3-Tetramethyl-1, α -oxäthylcyclopentan 1 Molekül H_2O abgespalten. Es wird nicht das normale Dehydratationsprodukt erhalten, sondern zwei Verbindungen, die teils unter Ringverweiterung, teils unter Wanderung eines Methyls gebildet worden sind.

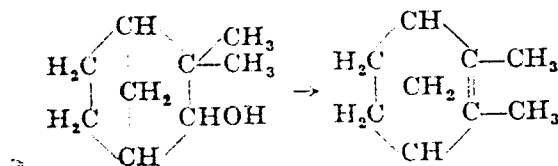
Unter der Einwirkung von Katalysatoren erleiden auch verschiedene primäre α, α -disubstituierte Phenyläthylalkohole unter Wasserabspaltung molekulare Umwandlungen. A. HALLER und P. RAMART¹ untersuchten die Wasserabspaltung aus 2-Methyl-2-phenylpropanol und 2-Dimethyl-3-phenylpropanol; erstens durch Leiten der Alkoholdämpfe über Infusorienerde bei 300–400°, zweitens durch Einwirkenlassen von SOCl_2 mit und ohne Pyridin und drittens durch Erhitzen der entsprechenden Chloride mit Pyridin auf 120°. In allen Fällen wurden Gemische der isomeren Phenylbutene bzw. Phenylpentene erhalten.



Auch andere Alkohole der allgemeinen Form $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CR}_1\text{R}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ergeben bei der Dehydratation den Kohlenwasserstoff $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{R}_1\text{R}_2$ und in kleinen Mengen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CR}_1 : \text{CH} \cdot \text{R}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CR}_2 : \text{CH} \cdot \text{R}_1$. Untersucht wurden² 2-Phenyl-2-methyl-1-butanol, 2-Phenyl-2-äthyl-1-butanol und 2-Phenyl-2-benzyl-1-butanol.

IV. Terpenverbindungen.

Interessante Umlagerungen bei häufig gleichzeitiger Wasserabspaltung sind vielfach in der Gruppe der polycyclischen Terpene beobachtet worden. Diese Umlagerungen wurden der exakten Bearbeitung zugänglich, als einerseits G. WAGNER³ und andererseits E. E. BLAISE und G. BLANC⁴ auf die Ähnlichkeit vieler dieser Reaktionen mit Reaktionen der Gruppe der Pinakoline aufmerksam machten. Der Retropinakolinumlagerung entspricht beispielsweise die Umwandlung der Verbindungen der α -Campholensäurereihe unter der Einwirkung von konzentrierten Säuren in solche der β -Campholensäurereihe oder der Übergang von α - in β -Campholytsäure. Hierher gehört auch der Übergang von Camphenilol in Santen oder die Bildung von Bornylchlorid aus Pinen über das Pinenhydrochlorid oder von Isobornylchlorid aus Camphen über das Camphenhydrochlorid.



Eine andere Gruppe von Umlagerungen entspricht der Pinakolinumlagerung.

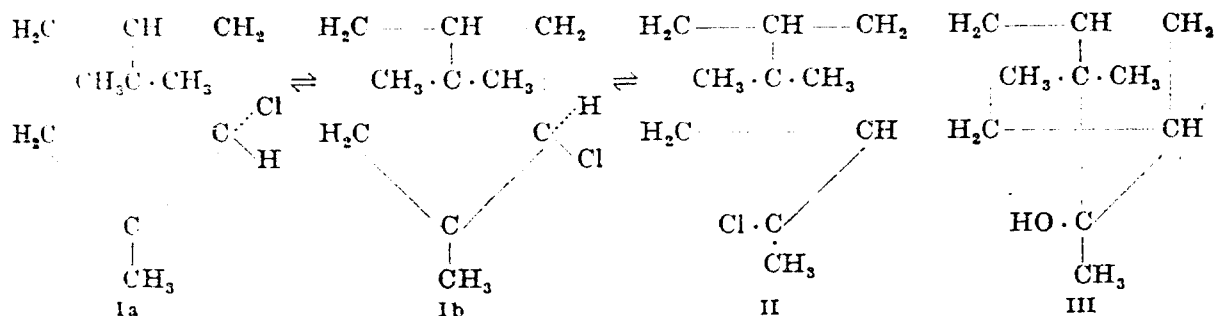
¹ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 174, 1211 (1922).

² P. RAMART, J. BLONDEAU: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 176, 1320 (1923).

³ J. russ. physik.-chem. Ges. 31, 680 (1899). — G. WAGNER, K. SLAWINSKI: Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 2064 (1899), S. 2082.

⁴ G. BLANC: Bull. Soc. chim. France (3) 19, 350 (1898). — E. E. BLAISE, G. BLANC: Ebenda (3) 23, 164 (1900). — G. BLANC: Ebenda (3) 25, 70 (1901).

In ausgedehnten Untersuchungen über die intramolekularen Atomverschiebungen in der Campherreihe konnten von H. MEERWEIN und Mitarbeitern¹ für die drei isomeren Chloride: Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat das Bestehen einer Gleichgewichtsisomerie in Lösung und im Schmelzfluß nachgewiesen werden. Wie die Ester der Chlorwasserstoffsäuren verhalten sich auch die Ester der Bromwasserstoffsäuren oder aromatischen Sulfonsäuren, der Trichloressigsäure und m-Nitrobenzoesäure. Es bestehen keine prinzipiellen, sondern nur graduelle Unterschiede.



Bornylchlorid und Isobornylchlorid (I) gehen bei der Behandlung mit wässrigen Alkalien, d. h. unter Bedingungen, welche eine Wiedieranlagerung von HCl und eine H₂O-Anlagerung an Camphen ausschließen, in das tertiäre Camphenhydrat (III) über. Diese Reaktion kann nur durch eine primäre Umlagerung der beiden sekundären Chloride in das tertiäre Camphenchlorhydrat (II) und darauf folgende Hydrolyse erklärt werden. Zusammenfassend ergibt sich nach H. MEERWEIN: „Zwischen den Estern des Borneols, Isoborneols und Camphenhydrats besteht Gleichgewichtsisomerie. Der Umlagerungsvorgang wird durch die Ionisation der Säureester ausgelöst. Die Ionisationsneigung und damit die Umlagerungsgeschwindigkeit wächst mit der Stärke der veresterten Säure. Als Katalysatoren wirken alle diejenigen Stoffe, welche durch Komplexbildung die Stärke der veresterten Säure vergrößern. Die Fähigkeit zur Ionenbildung kann außerdem durch Lösungsmittel von hoher Dielektrizitätskonstante gesteigert werden.“

Als Katalysatoren für die Umwandlungen in der Terpenreihe sind hauptsächlich alle gebräuchlichen wasserabspaltenden Mittel angewandt worden. Erhitzen von Terpeneolen und Terpinen mit sauren wasserabspaltenden Katalysatoren auf Temperaturen unter 500° in flüssigem Medium oder in Dampfform zur Gewinnung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie Dipenten u. a., empfiehlt die Badische Anilin- und Soda-Fabrik². Zur Umwandlung von Terpenen geeignete Katalysatoren sind auch Wo-, Mo-, Va-Phosphorwolframsäuren bei Zugabe bestimmter Mengen einer Base. Beispielsweise sollen eine Wolframsäure, die nur 1–1,5% NH₃ gebunden enthält, oder eine aus Natriumwolframat bereitete Wolframsäure mit 0,3% Na hochaktive Katalysatoren darstellen³.

Durch Erhitzen mit japanischer saurer Erde auf etwa 200° läßt sich nach K. Ono⁴ Terpinhydrat in Dipenten und etwas α -Terpineol überführen; flüssiges

¹ H. MEERWEIN, K. VAN EMSTER: Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1815 (1920); 55, 2500 (1922). — H. MEERWEIN und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. 435, 174 (1924); 453, 16 (1927).

² DRP. 254665 (1911), vgl. auch DRP. 256717 (1912).

³ Schering-Kahlbaum AG. (Erfinder H. MEERWEIN): DRP. 570957 (1931); F. P. 739770 (1932).

⁴ Bull. chem. Soc. Japan 1, 248 (1926). — Vgl. weiterhin K. ONO, Z. TAKEDA: Ebenda 2, 16 (1927). — K. ONO, S. MIYAZAKI: Ebenda 2, 207 (1927).

Terpineol geht ebenfalls in Dipenten über, l-Menthol in l-Menthen, d-Borneol in d-Camphen.

Beim Überleiten von Pinenhydrochlorid über auf 220° erhitztes CuO wird Camphen gebildet¹; desgleichen beim Überleiten von Isoborneol über reduziertes Cu bei 135—140° neben 10—15% Campher². Erhöhung der Temperatur bewirkt Zurückgehen der Camphermenge, bei 210—220° wird ausschließlich Camphen erhalten.

Die Einwirkung von aktiver Kohle auf Terpene und verwandte Verbindungen ist von S. KIMURA³ eingehend untersucht worden. Beispielsweise geht d- α -Terpineol bei 200° in 5 Stunden fast vollständig in Dipenten über. Auf 100 g Terpeneol werden 20 g Kohle genommen. d-Borneol mit gleichen Teilen aktiver Kohle erhitzt gibt größtenteils Camphen. Aus den Versuchen ergibt sich, daß die Dehydratisierungsfähigkeit von aktiver Kohle der von saurer Erde ähnlich, wenn auch schwächer in der Wirkung ist. Bei acyclischen Terpenalkoholen wie auch Aldehyden besitzt aktive Kohle die Fähigkeit zur Dehydratisierung, Ringschließung und Polymerisation. Bei anderen Terpenen wird Auftreten von Wasserstoff und Demethylierung beobachtet.

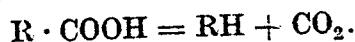
C. Zerfallsreaktionen unter Verkleinerung des C-Skelets.

I. Spaltung von Carbonsäuren.

1. Spaltung mit anorganischen Katalysatoren.

a) Einbasische aliphatische und aromatische Säuren. Abspaltung von CO₂ bzw. CO₂ und H₂O.

Der bei höherer Temperatur sich vollziehende Zerfall von Carbonsäuren in Kohlenwasserstoff und CO₂ unter Verkleinerung des ursprünglichen C-Skeletes läßt sich durch Gegenwart fein verteilter Metalle schon bei niedriger Temperatur einleiten, so daß die sich bildenden Kohlenwasserstoffe geschont werden und keiner weiteren Zersetzung anheimfallen.



Fast stets tritt aber gleichzeitig auch eine Spaltung der Säuren in anderer Richtung ein, indem 2 Säuremoleküle gleichzeitig CO₂ und H₂O unter Bildung symmetrischer Ketone abgeben. Von A. MAILHE⁴ und J.-B. SENDERENS⁵ sind diese Fälle mit einer großen Zahl von Katalysatoren unter Verwendung der verschiedensten Säuren untersucht worden. Vgl. den Abschnitt über Kondensation von HASSE (S. 493).

Aus der Gruppe der Metalle gehört fein verteiltes Nickel zu den energischsten Katalysatoren. Ameisensäure wird über Ni bei 100° in CO₂ und H₂ gespalten. Essigsäure bei 300° in CO₂ und Methan. Entsprechend gibt Propionsäure über auf 250° erhitztes Ni geleitet CO₂ und Äthan. Gleichzeitig wird aber auf dem Katalysator C abgeschieden, auch etwas Aldehyd ist nachzuweisen, was zeigt, daß der Propionsäurezerfall ein komplizierter sein muß. Es ist anzunehmen, daß das Ni die Säure zuerst zu Aldehyd reduziert, von dem eine kleine Menge

¹ B. MASUMOTO: Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., Ser. A 10, 175 (1927).

² T. IKEDA: Sci. Pap. physico. chem. Res. 7 (1927). — Vgl. auch T. HIRADZUMI: Ebenda 10, 255 (1927).

³ Bull. chem. Soc. Japan 10, 330 (1935).

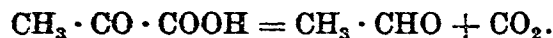
⁴ Chemiker-Ztg. 83, 242, 253 (1909); Bull. Soc. chim. France (4) 5, 616 (1909).

⁵ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 146, 1211 (1908); 148, 927 (1909); 149, 213 (1909).

der weiteren Reaktion entzweit, während ein anderer Teil zu CO und Äthan zersetzt wird. Das Kohlenoxyd gibt dann CO₂ und C. Das Verhalten der Buttersäure bei 270—280° gleicht dem der Propionsäure. Von B. M. MARKS und H. C. HOWARD jr.¹ ist eingehend die Wirkung von Ni auf Ölsäuren in einem Temperaturgebiet von 200—490° untersucht worden. Als Zersetzungsprodukte treten neben Kohlenwasserstoffen CO₂, CO und H₂O auf, dabei beträgt die Menge des gebildeten CO immer ein Vielfaches von der des CO₂ im Gegensatz zur Zersetzung ohne Ni. Kupfer ist, wie auch in anderen Fällen, von geringerer Wirkung auf die einbasischen Säuren als Ni. So sind zur Zersetzung der Essigsäure Temperaturen von 390—400° notwendig, außerdem wird auch Aceton gebildet.

Zu einer anderen Gruppe von Katalysatoren gehört Zink, mit dessen Hilfe schon V. N. IPATIEW und G. SCHULMANN² Aceton erhielten und Cadmium. Zn gibt bei einer 250° nicht überschreitenden Temperatur bei den aliphatischen Säuren zu drei verschiedenen Reaktionen Veranlassung; es wird ein Zinksalz der Säure gebildet, ein Aldehyd mit der gleichen Anzahl von C-Atomen wie die Säure und ein Keton durch teilweise Zersetzung des Zinksalzes. Da das Zn selbst während der Reaktion in ZnO übergeht, schließt A. MAILHE, daß es sich hier nicht um katalytische Reaktionen handelt. Dagegen wirkt ZnO bei 430° katalytisch auf die Zersetzung von Essigsäure, indem unter CO₂- und H₂O-Abspaltung Aceton gebildet wird. J.-B. SENDERENS gibt 340° an. Cd verhält sich ähnlich wie Zn und ZnO, jedoch bildet es nur Aldehyd und Keton³, auch Fe, Al und Pb gehören hierher⁴. FeO und Fe₂O₃ katalysieren am besten bei 430—490° unter Bildung von Keton⁵.

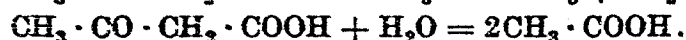
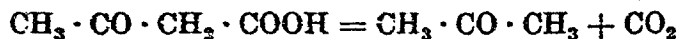
Von Interesse ist das Verhalten einiger Ketosäuren. E. MÜLLER und FR. MÜLLER⁶ fanden, daß Brenztraubensäure in wässriger Lösung unter der Einwirkung hochdisperser Platinmetalle unter Aldehydbildung CO₂ abspaltet.



Es genügt, die wässrige Lösung nach Zugabe von Os, Pd oder Ru im Sieden zu halten, nach 7 Stunden ist etwa 20% der Säure zerfallen. Pulverisierte Tonscherben haben geringere Wirkung. Acetessigsäure zerfällt leicht in Aceton und CO₂, während ihre Salze viel stabiler sind.

Entsprechend verhalten sich auch die übrigen β-Ketocarbonsäuren. Durch geeignete Wahl der Ausgangsstoffe gelingt es, mit Hilfe dieser Reaktion jedes beliebige Keton zu gewinnen. Beständiger als die freien β-Ketocarbonsäuren sind ihre Salze und vor allen Dingen ihre Ester. Man bewirkt die „Ketonspaltung“ der alkylierten Acetessigester im allgemeinen durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge, Barytwasser sowie verdünnter H₂SO₄ oder HCl.

Die Spaltung der Säure wie auch der Salze wird sowohl in saurer wie auch in alkalischer Lösung katalysiert. Die Aciditätsfunktion dieser Spaltung unterscheidet sich von derjenigen der Ester in wesentlichen Punkten; sie ist von H. v. EULER und A. ÖLANDER⁷ einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden. In saurer wie in extrem alkalischer Lösung nimmt die Spaltung einen verschiedenen Verlauf.



¹ J. physic. Chem. 32, 1940 (1928).

² J. russ. physik.-chem. Ges. 36, 764 (1904).

³ Vgl. auch A. MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4) 13, 666 (1913).

⁴ A. MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4) 5, 616 (1909).

⁵ A. MAILHE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 157, 219 (1913).

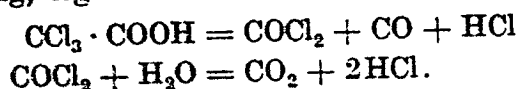
⁶ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 31, 45 (1925).

⁷ Z. anorg. allg. Chem. 147, 295 (1925).

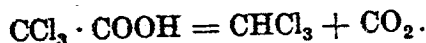
Ferner stellt die Spaltung der Acetessigsäure insofern einen Sondertypus katalytischer Reaktionen dar, als in weiten Aciditätsgebieten die Spaltungsgeschwindigkeit von der Wasserstoffionen- bzw. Hydroxylionen-Konzentration unabhängig oder jedenfalls mit ihr nicht proportional ist.

Nach W. E. BACHMANN, W. COLE und A. L. WILDS¹ läßt sich aus verschiedenen Glyoxysäurederivaten durch Glaspulver leicht CO abspalten und dadurch zu der um CO ärmeren Säure gelangen.

Die Beeinflussung der Zersetzung der verschiedenen dreifach halogenierten Essigsäuren im gasförmigen² wie im flüssigen System³ durch Katalysatoren ist von J.-B. SENDERENS eingehend untersucht worden. Chloressigsäure wird über ThO₂ von 220° an in CO₂, CO, C und HCl zersetzt. Trichloressigsäure zerfällt über ThO₂ oberhalb 210° in Tetrachloräthylen, Hexachloräthan, Chloroform, CO₂, CO und HCl; über Tierkohle fast ausschließlich in Chloroform und CO₂⁴. Im flüssigen System (es gelangten jeweils auf 60 g Säure 10 g Katalysator zur Anwendung) ergab Bimstein bei etwa 180° Zerfall nach:



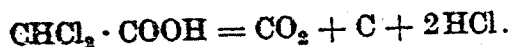
Über ThO₂ erhält man bei 160–165° ebenfalls fast gleiche Teile CO₂ und CO. Ein Gemisch von Bimsstein und ThO₂ zersetzt schon bei 145°, Ca₃P₂O₈ zersetzt gegen 135°. Über aktiver Kohle erhält man gegen 135° ziemlich glatt⁵ in Chloroform und CO₂.



Analog zersetzt sich Tribromessigsäure gegen 136° zu CHBr₃, CO₂ und wenig Br; bei Gegenwart von Tierkohle erhält man ein Gemisch von 86% CO₂ und 14% CO. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt nicht als Katalysator, sondern als chemisches Agens.

Von H. W. UNDERWOOD jr. und O. L. BARIL⁶ ist die Zersetzung der Trichloressigsäure durch ZnCl₂ untersucht worden. Erhalten wurden unter CO-Entwicklung Phosgen und HCl. Monochloressigsäure ergab Formaldehyd, CO und HCl.

Dichloressigsäure wird im flüssigen System von ThO₂ auch bei Siedetemperatur nicht angegriffen, dagegen über einem Gemisch von Bimsstein und ThO₂ bei 175° in ein Gemisch von 71% CO₂ und 29% CO zersetzt. Aktive Kohle spaltet gegen 135° nach



Aromatische Säuren werden unter der Einwirkung fein verteilter Metalle leicht in Kohlenwasserstoff und CO₂ zerlegt. Von P. SABATIER und A. MAILHE⁷ ist die Wirkung einer größeren Zahl von Metallen und Oxyden bei etwa 550° auf Benzoesäure untersucht worden. Benzoesäure wird leicht von Cu, Cd, CdO, TiO₂ und ZnO in Benzol und CO₂ gespalten, ebenso durch MnO⁸. In gleichem Sinne, aber viel langsamer, verläuft die Spaltung durch Thorerde, Cr₂O₃ und Al₂O₃. Entsprechend verhalten sich auch andere substituierte aromatische

¹ J. Amer. chem. Soc. 62, 824 (1940).

² J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 172, 155 (1921).

³ J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204, 209 (1937).

⁴ Chloral zerfällt unter den gleichen Bedingungen nicht in Chloroform und CO.

⁵ Chloressigsäure wird von aktiver Kohle auch bei Siedetemperatur nicht angegriffen.

⁶ J. Amer. chem. Soc. 57, 2729 (1935).

⁷ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 159, 217 (1914).

⁸ P. SABATIER, A. MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 158, 830 (1914).

Säuren, bei denen die Carboxylgruppe am Kern sitzt, beispielsweise die Tolyssäuren. Auch aus den Naphthoesäuren wird CO_2 abgespalten. Anders liegen die Verhältnisse, wenn es sich um aromatische Säuren mit dem Carboxyl in der Seitenkette handelt, wie Phenylelessigsäure, Phenylpropionsäure; hier bilden sich bei 430—470° die entsprechenden symmetrischen Ketone¹. Die Oxyde des Ce und Zr, blaues Wolframoxyd, blaues Molybdänoxid und BaO sind gegenüber aromatischen Säuren wirkungslos.

Unter der Einwirkung von Li_2CO_3 , CaCO_3 und Mangan(II)-oxyd bei 550° wird aus Benzoesäure neben der Spaltung in Benzol und CO_2 als Hauptreaktion die Bildung von Benzophenon neben CO_2 und H_2O beobachtet. Ni, NiO, Cu, Fe, Fe_2O_3 wirken ebenso, zerstören aber außerdem den Benzolkern. Bei Gegenwart von Fe wird auch Diphenyl beobachtet. In einzelnen Fällen kann aber auch Fe die CO_2 -Abspaltung ohne weitere Zerstörung des Moleküls katalysieren. E. HEUSER und A. WINSVOLD² zeigen, daß die CO_2 -Abspaltung aus der Protocatechusäure während der Kalischmelze, die zum Brenzcatechin führt, durch Gegenwart von Fe um das Sechsfache gesteigert wird.

Eine Decarboxylierungsmethode weiterer Anwendbarkeit ist von H. GILMANN und M. B. LOUSINIAN³ aufgefunden worden. Danach gelingt die pyrolytische CO_2 -Abspaltung bei der Furansäure bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (170—220°), wenn die Säure in einem basischen Medium (z. B. über 250° siedende Rohbasen) mit CuSO_4 oder CuO erhitzt wird. Ebenso gibt 2-Furylfuran-3-carbonsäure in Chinolin bei Gegenwart von Cu-chromit bei 160—200° Difuryl⁴. Das Cu-chromit, eigentlich ein Hydrierungskatalysator, läßt sich durch thermische Zersetzung von Cupriammoniumchromat gewinnen⁵. Aus α -Äthylcrotonsäure wird über Cu-chromit in Chinolin bei 210—230° die cis-Form des Penten-(2) erhalten⁶.

Bemerkenswert ist die von M. GOMBERG⁷ aufgefundene Abspaltung von CO_2 aus Triphenylmethylcarbonat beim Erhitzen mit Cu auf 140°, es wird Triphenylmethyloxyd erhalten.

Auch aus Säureanhydriden kann vermittle geeigneter Katalysatoren CO_2 abgespalten werden, es hinterbleiben Ketone (vgl. den Abschnitt über Kondensation von HASSE, S. 493).

b) Säurechloride und Säureamide.

Verschiedene Säurechloride sind von A. MAILHE⁸ auf ihr Verhalten gegenüber schwach aktivem Nickel bei 420° untersucht worden. Dabei wurde bei den aliphatischen Säurechloriden in dem die Zerfallsprodukte enthaltenden Gas stets (außer beim Acetylchlorid) reichlich HCl gefunden, außerdem etwa 1% CO_2 , 40—50% CO, 36% C_nH_{2n} , 10—17% CH_4 und 3—4% H_2 . An Olefinen lieferte i-Valerylchlorid hauptsächlich i-Butylen, daneben wenig Propylen; i-Butyrylchlorid nur Propylen; Propionylchlorid nur Äthylen. Acetylchlorid ergab ein aus 62% CO und 32% H_2 bestehendes Gasgemisch. Beim Benzoylchlorid enthielt das Gasgemisch 97% CO, 1% CO_2 und 2% H_2 . Die kondensierte Flüssigkeit bestand aus 50% Chlorbenzol, 40% unverändertes Säure-

¹ Vgl. auch J.-B. SENDERENS: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 150, 702 (1909).

² Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 902 (1923).

³ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 (4), 156 (1933).

⁴ T. REICHSTEIN, A. GRÜSSNER, H. ZSCHOKKE: Helv. chim. Acta 15, 1066 (1932). — Vgl. auch I. J. RINKES: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57 (4), 390 (1938), S. 393.

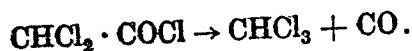
⁵ H. ADKINS, R. CONNOR: J. Amer. chem. Soc. 53, 1091 (1931), S. 1092.

⁶ M. L. SHERBILL, E. S. MATLACK: J. Amer. chem. Soc. 59, 2134 (1937).

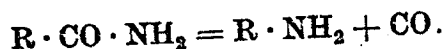
⁷ Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 225 (1913).

⁸ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 180, 1111 (1925).

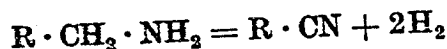
chlorid und geringen Mengen von Benzol und Benzil. Die Säurechloride verhalten sich demnach bei der Zersetzung wie die Aldehyde, wo auch nur die aromatischen das Cl nicht als HCl verlieren. Wasserfreies AlCl_3 spaltet Säurechloride gleichfalls auf, so erhält man nach J. BÖESEKEN¹ beispielsweise aus Dichloracetylchlorid, Chloroform und CO:



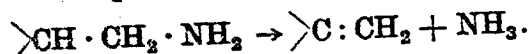
Säureamide werden, wie die Untersuchungen von A. MAILHE² zeigen, unter dem Einfluß von metallischen Katalysatoren, beispielsweise Nickel, bei höherer Temperatur analog wie die Säurechloride gespalten:



Auch im Fall der Säureamide bleibt die Reaktion jedoch nur dann bei dieser Stufe stehen, wenn $\text{R} = \text{Aryl}$ ist. Es erfolgt ein Abbau des Säureamids zum nächstniederen Amin. Ist dagegen $\text{R} = \text{Alkyl}$, so findet im Falle der Bildung eines primärenamins weiterer Abbau im Sinne der Reaktion



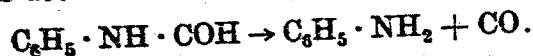
statt. Ein kleiner Teil des primärenamins erleidet Zerfall nach



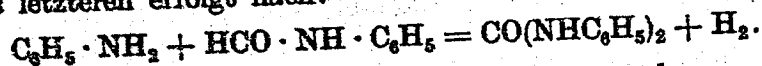
Höhere Olefine zerfallen dabei weiter nach C, H_2 und einfache Olefine. Benzamid ergab bei 420° viel Anilin, und im Gasgemisch fanden sich 30% CO_2 , 25% CO und 35% H_2 . Acetamid gab im Gasgemisch, bei 440° über den Katalysator geleitet, NH_3 , 5% CO_2 und 15% CO und in der Flüssigkeit größere Mengen $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, außerdem war hier HCN nachweisbar. Weiterhin wurden noch Propionamid und l-Valeramid bei 430° über Ni zersetzt.

c) Formamide und Anilide.

Aromatische Formamide werden, wie A. MAILHE³ zeigt, durch dehydratisierende Katalysatoren unter Rückbildung desamins und Abspaltung von CO zersetzt, während sich gleichzeitig ein wenig Nitril bildet. So zerfällt Formanilid über Al_2O_3 bei 400° nach



Das gleichzeitig gebildete Benzonitril, wie auch unzersetztes Formanilid, geben mit dem abgespaltenen Wasser weiteres Anilin. Über Nickel entwickelten sich bei $340\text{--}350^\circ$ CO, bei $400\text{--}410^\circ$ jedoch ein Gemisch von 26% CO_2 , 48% CO und 26% H_2 , gleichzeitig wird Anilin und s-Diphenylharnstoff gebildet. Die Bildung des letzteren erfolgt nach:



Die Formamide der 3 Toluidine verhalten sich völlig analog, man erhält die s-Ditolylharnstoffe. Nach dem gleichen Verfahren stellt A. MAILHE⁴ s-Di-oxylharnstoff, Dimethylphenylharnstoff (bei $380\text{--}400^\circ$ über Ni) und Dimethyläthylphenylharnstoff her. Tetrasubstituierte Harnstoffe lassen sich gewinnen, wenn von den Formamiden sekundärer aromatischer Amine ausgegangen wird.

¹ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 29, 85 (1910). — Vgl. auch H. J. PRINS: J. prak. Chem. 89, 414 (1914).

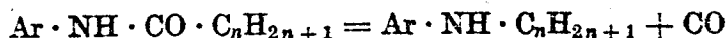
² Bull. Soc. chim. France (4) 37, 1394 (1925).

³ C. R. heb. Séances Acad. Sci. 176, 689 (1923).

⁴ C. R. heb. Séances Acad. Sci. 176, 903 (1923).

Die Formamide der aliphatischen Amine verhalten sich Al_2O_3 gegenüber ganz wie die aromatischen, dagegen werden sie durch Ni bei 360° weitgehend gespalten, wie A. MAILHE¹ am Beispiel des Isoamylformamids zeigt. Die höheren Homologen des Formamids werden durch Ni unter H_2O -Abspaltung in die Nitrile verwandelt².

Die höheren Anilide lassen sich nach den Untersuchungen von A. MAILHE³ durch Katalysatoren zunächst auch nach



spalten, das sekundäre Amin zerfällt jedoch in ArNH_2 und C_nH_{2n} , so daß als Endprodukt das primäre Amin erhalten wird. Versuche mit Acetanilid über Ni bei 400° und dem sich ähnlich verhaltenden Kupfer lieferten in der Hauptsache Anilin, daneben ein Gas, enthaltend 14% CO_2 , 36% CO , 3% CH_4 , 47% H_2 und etwas NH_3 . Auch bei Verwendung von Aluminium als Katalysator wurde kein Methylanilin erhalten. Die homologen Anilide: o-Acettoluid (über Ni), m-Acettoluid (über Cu) und o-Propiitoluid (über Ni) verhalten sich entsprechend.

Zu erwähnen ist noch die Beobachtung von A. MAILHE und F. DE GODON⁴, daß bei der Dehydratation von *Ketoximen* über Tonerde oder ThO_2 bei 350 bis 380° Aufspaltung des Moleküls unter Bildung eines C-ärmeren Nitrils stattfindet, gleichzeitig werden Olefine, NH_3 und weitere Zersetzungsprodukte gefunden. So wurde aus Diisopropylketoxim neben Propylen Isobuttersäurenitril erhalten, ferner $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ aus $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2$.

d) Zweibasische Säuren.

Wird Oxalsäure⁵ mit Tonerde versetzt, so entweicht beim Erhitzen ein Gasgemisch von CO_2 , CO und H_2O . In Glycerin eingebrachte krystallisierte Oxalsäure liefert beim Erhitzen auf 100 — 110° einen CO_2 -Strom unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure⁶. Bei dieser Reaktion wirkt das Glycerin wie ein Katalysator, indem sich zuerst ein Monooxalat des Glycerins bildet, das bei höherer Temperatur unter Bildung des Monoformiates CO_2 verliert. Dieses erleidet durch das vorhandene Wasser Verseifung, wodurch das Glycerin zurückgebildet wird.

2. Spaltung mit organischen Basen als Katalysatoren.

Bei einer ganzen Reihe von *Ketocarbonsäuren* kann die CO_2 -Abspaltung durch geringe Mengen organischer Basen katalytisch eingeleitet werden. So kann, wie A. WOHL⁷ fand, aus der Oxalessigsäure, und zwar aus ihren beiden Formen, die in alkoholischer Lösung ohne Zersetzung fast bis zum Siedepunkt erhitzt werden kann, durch Zusatz von Anilin schon bei 10° CO_2 abgespalten werden. Entsprechend kann aus der Oxalessiganilsäure CO_2 durch Anilin entwickelt werden; Pyridin wirkt ebenso.

Acetondicarbonsäure gibt mit einem Tropfen Anilin unter starkem Aufbrausen Aceton⁸:



¹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 176, 1159 (1923).

² A. MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4) 35, 363 (1924).

³ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 176, 1716 (1923).

⁴ J. Pharm. et Chim. (7) 18, 367 (1917); Bull. Soc. chim. France (4) 23, 18 (1917).

⁵ J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 146, 1211 (1908); Bull. Soc. chim. France (4) 8, 823 (1908).

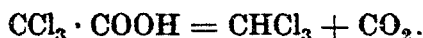
⁶ P. SABATIER: Die Katalyse in der organischen Chemie, S. 258. Leipzig 1927.

⁷ Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2282 (1907).

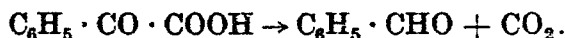
⁸ R. WILLSTÄTTER, A. PFANNENSTIEL: Liebigs Ann. Chem. 422, 1 (1921).

Ebenso verhält sich Succinyldiessigsäure, die unter CO_2 -Entwicklung Acetonyl-aceton gibt. Die Spaltung der Acetondicarbonsäure ist von E. O. WING¹ in verschiedenen Lösungsmitteln, hauptsächlich Alkoholen, mit verschiedenen Katalysatoren näher untersucht worden. Die Reaktion ist monomolekular. Verwendung einer Reihe von organischen N-Basen in wässriger oder alkoholischer Lösung ließ keine Beziehungen zwischen der Stärke der Base und ihrer katalytischen Wirksamkeit erkennen. Von Salzen wirken nur solche katalytisch, die alkalische Reaktion hervorrufen. Von Kolloiden wirken nur die Proteine, vermutlich infolge ihrer Aminogruppen. Was den Reaktionsmechanismus der Spaltung betrifft, so wird die Bildung einer Additionsverbindung zwischen Säure und Katalysator angenommen.

Trichloressigsäure spaltet mit Anilin oder anderen Basen erhitzt ebenfalls CO_2 ab²:



Phenylglyoxylsäure, die sich gegen 200° in Benzaldehyd und CO_2 oder Benzoessäure und CO zersetzt, kann, wie W. LANGENBECK und R. HUTSCHENREUTER³ zeigen, bei Gegenwart von primären Aminen und Aminosäuren schon bei 137° katalytisch in Benzaldehyd und CO_2 gespalten werden. Als Zwischenstoffe entstehen dabei Iminoderivate der Phenylglyoxylsäure:



In gleicher Weise und mit annähernd der gleichen Geschwindigkeit wird Brenztraubensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, durch Aminosäuren decarboxyliert. Es wird ein Ansteigen der Katalysatoraktivität in nachstehender Reihenfolge festgestellt: Äthylamin, Anilin, β -Aminobuttersäure, Sarcosin, α -Aminoisobuttersäure, Glycin, Alanin und Phenylaminoessigsäure. Von weiter untersuchten Stoffen⁴ erwies sich die Phenylaminoessigsäure am aktivsten, insbesondere das o-Aminoderivat bzw. sein inneres Anhydrid, das β -Aminooxindol. Hiervon spalten schon $5 \cdot 10^{-6}$ Mole bei 100° in 15 Minuten die 100fach molare Menge von Phenylglyoxylsäure. Zu erwähnen ist der Befund von G. LJUNGREN⁵, daß der Acetessigsäurezerfall ebenfalls durch Aminoverbindungen katalytisch beschleunigt werden kann.

p-Oxyphenylalanin (Tyrosin) spaltet leicht CO_2 beim Erhitzen auf 210 bis 230° mit Diphenylamin oder Chinolin ab. Man erhält in guter Ausbeute p-Oxyphenyläthylamin (Tyramin)⁶.

Zu erwähnen ist noch die von T. ENKVIST⁷ behandelte Abspaltung von CO aus Formamid durch Salze solcher Basen, die den Pyridinring enthalten, Chinolinium- und Isochinoliniumgruppe mitgerechnet: $\text{HCO} \cdot \text{NH}_2 = \text{CO} + \text{NH}_3$.

Daß auch aus Phenolcarbonsäuren beim Erhitzen in Anilin CO_2 abgespalten werden kann, ist schon von CAZENEUVE⁸ gezeigt worden. Ergänzt werden diese Befunde durch Untersuchungen von F. v. HEMMELMAYR⁹ über die beschleunigende

¹ J. phys. Chem. 32, 961 (1928).

² H. SILBERSTEIN: Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 2664 (1884). — H. GOLDSCHMIDT, R. BRÄUER: Ebenda 39, 109 (1906). — R. STOLLÉ: Ber. dtsch. pharm. Ges. 20, 371 (1910).

³ Z. anorg. allg. Chem. 188, 1 (1930).

⁴ W. LANGENBECK, R. HUTSCHENREUTER, R. JÜTTEMANN: Liebigs Ann. Chem. 485, 53 (1931).

⁵ XII. Internat. Physiologenkongreß in Stockholm 1936, 97.

⁶ G. ZEMPLÉN: DRP. 389881 (1922).

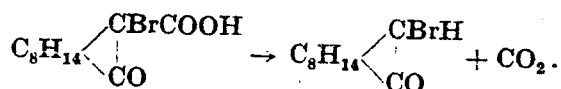
⁷ Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 878 (1939).

⁸ Bull. Soc. chim. France (3) 7, 550 (1892); 15, 72 (1896).

⁹ Mh. Chem. 34, 365 (1913).

Wirkung des Anilins auf die CO_2 -Abspaltung an einer großen Zahl von substituierten Phenolcarbonsäuren. Weiterhin zeigte L. CLAISEN¹, daß ganz allgemein Kochen mit tertiären Basen, wie Pyridin, Chinolin und insbesondere mit Dimethylanilin, ein vorzügliches Mittel ist, um aus allylierten und nichtallylierten Phenolcarbonsäuren (mit Ausnahme der sehr beständigen m-Oxybenzoesäure) glatt CO_2 abzuspalten. In gleicher Weise ist auch die Carboxylgruppe aus 1-Oxy-4-chlor-2-naphthoesäure nach Suspendierung der Säure in Naphthalin oder Nitrobenzol nach Zusatz einer kleinen Menge Anilin bei 170—180° abgespalten worden².

K. FAJANS³ zeigte, daß verhältnismäßig geringe Mengen organischer Basen, beispielsweise auch verschiedener Alkaloide, zu einer Lösung von Bromcamphocarbonsäure in organischen Lösungsmitteln zugesetzt, den Zerfall derselben in Bromcampher und CO_2 außerordentlich zu beschleunigen vermögen⁴:



Bei der Camphocarbonsäure selbst ist die Wirkung nicht annähernd so stark.

Die katalytische Beschleunigung durch Basen hängt mit der Bildung von Zwischenverbindungen zusammen, die viel weniger beständig sind als die Säure selbst und die leicht in CO_2 , Bromcampher und freie Base wieder zerfällt.

Von größtem Interesse war der Befund, daß die katalytische Wirkung einer optisch aktiven Base auf die beiden Antipoden der Säure verschieden stark ist. Es liegt hier eine Analogie zur Spezifität der Enzyme vor. Es wurden Unterschiede in der Zersetzungsgeschwindigkeit der Antipoden bis zu 30—50% beobachtet. Somit gelingt es, durch rechtzeitig unterbrochene Katalyse sowohl optisch aktive Säure als auch optisch aktiven Campher zu erhalten. Die hier vorliegenden Verhältnisse sind von H. J. CREIGHTON⁵ und G. BREDIG und R. A. JOYNER⁶ einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden. Dabei sind beispielsweise als Katalysatoren bei 40° in Acetophenonlösung verwandt worden: Anilin, Chinidin, Chinin, Chinidin, Nicotin, Benzylamin, Tributylamin, Diisobutylamin, Isoamylamin, Tripropylamin, Coniin und Piperidin. Weiterhin wurden geprüft: Chinolin, α -Picolin, s-Kollidin, Pyridin, Dimethylanilin, Tribenzylamin, Diäthylbenzylamin, Allylamin, Triisobutylamin und Diäthylamin. Bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel, wie Acetophenon, o-Nitrotoluol, m-Xylol, Wasser und Alkohol, für die Spaltung der Camphocarbonsäure durch Basen zeigte es sich, daß Spaltung nur in denjenigen Lösungsmitteln möglich ist, in welchen Bildung saurer Salzkomplexe zwischen den Basen und der Camphocarbonsäure stattfindet.

Nach Untersuchungen von W. PASTANOGOFF⁷ erfolgt die Reaktion der Zersetzung der Camphocarbonsäure wie ihres Br-Derivates bei Abwesenheit überschüssiger Säure in Gegenwart schwacher oder starker Basen streng nach dem Gesetz erster Ordnung. Nur bei einem Überschuß vorhandener Säure tritt während der Reaktion eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit auf.

¹ Liebigs Ann. Chem. 418, 69 (1919).

² A. REISSEBT: Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 865 (1911).

³ Z. physik. Chem., Abt. A 78, 25 (1910), S. 54.

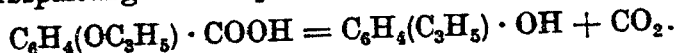
⁴ Vgl. G. BREDIG, R. W. BALCOM: Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 740 (1908). — G. BREDIG, K. FAJANS: Ebenda 41, 752 (1908). — G. BREDIG, P. S. FISKE: Biochem. Z. 46, 7 (1912).

⁵ Z. physik. Chem., Abt. A 81, 543 (1913).

⁶ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 24, 285 (1918).

⁷ Z. physik. Chem., Abt. A 112, 448 (1924).

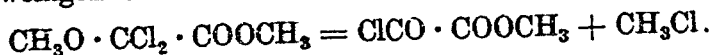
Es sind auch einige Fälle bekannt, wo unter dem Einfluß von Katalysatoren CO_2 -Abspaltung erfolgt unter gleichzeitiger Umlagerung des C-Gerüsts. So erhielt L. CLAISEN¹ aus Allyläthersalicylsäure beim Kochen mit tertiären Basen unter Abspaltung von CO_2 etwa 50% der Theorie an Allylphenol:



II. Weitere Spaltungsreaktionen.

1. Abspaltung von Chloralkyl.

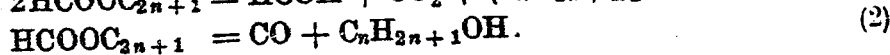
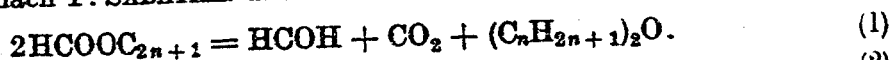
Zu erwähnen ist die katalytische Abspaltbarkeit von Chloralkyl aus chlorierten Glykolsäureestern. Während zur Abspaltung von CH_3Cl aus Methylchlorglykolsäuremethylester 15stündiges Erhitzen im Rohr bei 220—230° notwendig ist, gelingt es nach R. SCHOLL und W. EGERER², durch Zugabe einer geringen Menge von Pt-Mohr die Abspaltung schon beim Siedepunkt des Esters bei etwa 180° in wenigen Stunden durchzuführen.



Nach H. MEERWEIN³ besitzt AlCl_3 die gleiche Eigenschaft.

2. Die Ameisensäureester,

An sich sind die Ester der Ameisensäure gegen Temperaturerhöhung recht beständig, so beginnt Äthylformiat im Dampfzustand sich erst gegen 400° zu zersetzen. Bei Gegenwart von Katalysatoren jedoch tritt Zersetzung leicht ein, und zwar nach P. SABATIER und A. MAILHE⁴ nach zwei Richtungen hin.



Die erste Reaktion entspricht der Spaltung auch der übrigen Fettsäureester, die zweite ist die stets vorherrschende. Der gebildete Alkohol wird je nach dem Katalysator oder der Höhe der Temperatur mehr oder weniger zum Aldehyd dehydriert und weiter zersetzt. Über fein verteiltem Ni werden die Ameisensäureester oberhalb 220°, über Pt oberhalb 270° und über Cu oberhalb 350° nach Gleichung (2) gespalten. So gibt beispielsweise Isoamylformiat in Gegenwart von Ni bei 240° Amylen, Isoamylalkohol, Formaldehyd, Isovaleraldehyd, CO , CO_2 , H_2 , Methan und Methankohlenwasserstoffe. Letztere bilden sich durch Zersetzung des Aldehyds, während CH_4 durch teilweise Hydrierung des CO entsteht.

Von oxydischen Katalysatoren leitet TiO_2 die Spaltung fast ganz nach Reaktion 2. Methylformiat liefert Methylalkohol und CO , daneben Methyläther als Dehydratationsprodukt des Alkohols. ZnO entspricht dem TiO_2 , abgespaltenes Wasser kann Ameisensäure frei machen, die bei Gegenwart von ZnO in CO_2 und H_2 zerfällt. ThO_2 katalysiert beide Reaktionen, Methylformiat zersetzt sich bei 300°, Äthylformiat bei 290°. Die Zersetzung des Ameisensäuremethylesters im Platinrohr bei etwa 1500° ergibt nach Versuchen von J. A. MÜLLER und E. PEYTRAL⁵ im Kondensat hauptsächlich $\text{H} \cdot \text{CHO}$ und wenig CH_3OH , im Gas 1,8 Vol.% CO_2 , 0,6% $\text{H} \cdot \text{CHO}$, 53,0% CO , 43,1% H_2 und 1,5% CH_4 .

¹ Liebigs Ann. Chem. 418, 69 (1919), S. 76.

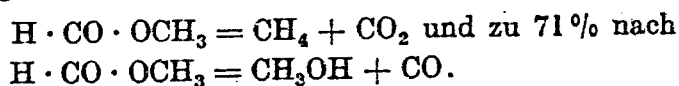
² Liebigs Ann. Chem. 397, 301 (1913), S. 327.

³ In J. Houbert: Die Methoden der organischen Chemie Bd. 2, S. 571. Leipzig 1925.

⁴ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 154, 49 (1912).

⁵ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 179, 831 (1924). — E. PEYTRAL: Bull. Soc. chim. France (4) 87, 562 (1925).

Nicht unerwähnt darf ein Befund von S. BEBESTOW und C. N. HINSHELWOOD¹ bleiben, wonach Jod einen starken katalytischen Einfluß auf die Zersetzung auch von Methylformiat im Gaszustande ausübt. So zerfällt Methylformiat bei Gegenwart von J bei 451° zu 29% nach

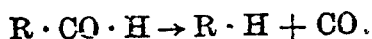


Der Methylalkohol wird weiter zu CH_4 , CO , H_2O und H_2 gespalten.

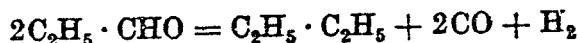
Chlorkohlensäureester wird durch ZnCl_2 stürmisch in Chloräthyl und CO_2 gespalten².

3. Spaltung von Aldehyden und Ketonen.

Aldehyde werden, wie auch die Ketone beim Überleiten bei höherer Temperatur, über fein verteilte Metalle oder über verschiedene Oxyde mehr oder weniger weitgehend gespalten³.



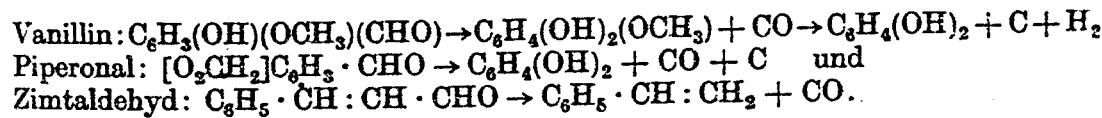
Von den Metallen wirkt Ni am energischsten, Cu am schwächsten. Propionaldehyd zerfällt über Ni bei oberhalb 200°, über Cu erst bei 350° in Äthan und CO . Bei Gegenwart von Pt-Schwamm tritt zwischen 225—275° auch teilweise Spaltung nach



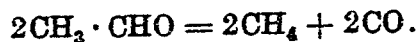
ein.

Untersuchungen von N. S. EBERT⁴ über die katalytische Zersetzung von Acetaldehyd über Ni, Cu, Fe und Co ergaben als besten Katalysator ein Ni-Präparat, das durch Fällen von Ni-Nitrat mit überschüssiger NaOH und anschließender Reduktion bei 400° gewonnen worden war.

Benzaldehyd zerfällt über Ni in Benzol und CO ⁵; Furfural gibt Furan⁵. Von komplizierter gebauten Aldehyden sind von A. MAILHE⁶ über fein verteiltem Ni bei 370—390° zersetzt worden:



Die Spaltung des Acetaldehyds an elektrisch geheizten Drähten aus Pt, Au, Pt-Rh-Legierung und W ergab nach P. C. ALLEN und C. N. HINSHELWOOD⁷, daß die Oberflächenzersetzung bei Anfangsdrucken über 150 mm Hg bimolekular verläuft:



Infolge Sättigung der Oberfläche der Metalldrähte mit adsorbierten Molekülen wird die Reaktion bei mehr als 150 mm Anfangsdruck unimolekular. Zersetzung von Propionaldehyd⁸ an einem auf 820—935° erhitzten Pt-Draht ergab für die monomolekular verlaufende Reaktion eine Aktivierungswärme von 96500 cal, ein Wert, der fast doppelt so groß ist wie bei der homogenen Reaktion: 55000 cal.

¹ J. chem. Soc. [London] 1933, 1147.

² K. ULSCH: Liebigs Ann. Chem. 226, 281 (1884).

³ P. SABATIER, J.-B. SENDERENS: Ann. Chim. physique (8) 4, 433 (1905).

⁴ J. phys. Chem. 39, 421 (1935).

⁵ M. PADOA, U. PONT: Atti R. Accad. Lincei [Roma] (5) 15 II, 610 (1906).

⁶ Bull. Soc. chim. France (4) 39, 922 (1926).

⁷ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 121, 141 (1928).

⁸ E. W. R. STEADIE, R. MORTON: Canad. J. Res. 4, 582 (1931).

Bemerkenswert ist, daß die thermische Zersetzung des Acetaldehyds bei 477° bei Gegenwart von $\frac{1}{100}$ O_2 um rund 10% gesteigert wird. Auch von der Gefäßwandbehandlung hängt die Reaktion stark ab¹. Einen beschleunigenden Einfluß von Äthylenoxyd auf die Acetaldehydzersetzung ist von C. J. M. FLETCHER² nachgewiesen worden.

Wie der Zerfall der Äther wird auch derjenige der Aldehyde durch Jod katalytisch beschleunigt. Für die korrigierte Aktivierungswärme des Aldehyds geben C. N. HINSHELWOOD, K. CLUSIUS und G. HADMANN³ 32500 cal an. Propionaldehyd zerfällt bei Gegenwart von J glatt nach



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Katalysatorkonzentration proportional⁴.

Um einen näheren Einblick in die Aktivierungsarten der Aldehydmoleküle bei Zersetzungsreaktionen zu erhalten, vergleichen C. N. HINSHELWOOD und Mitarbeiter⁵ die Zersetzung von $HCHO$, $CH_3 \cdot CHO$, $C_2H_5 \cdot CHO$ und $CCl_3 \cdot CHO$. In Abb. 11 sind die reziproken Halbwertszeiten der unimolekularen Zersetzung

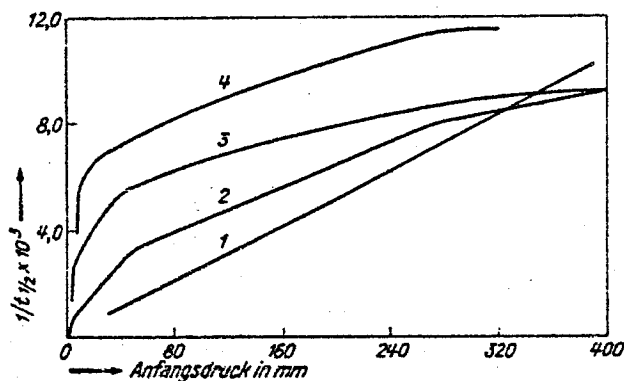


Abb. 11. Durch J katalysierte Zersetzung: 1 = $HCHO$, 2 = $CH_3 \cdot CHO$, 3 = $C_2H_5 \cdot CHO$, 4 = $CCl_3 \cdot CHO$ (bei niedrigerer Temperatur).

dieser Verbindungen als Funktion des Anfangsdruckes aufgetragen. Der Verlauf der Kurven zeigt, daß die Reaktionen kinetisch zusammengesetzt sind. Der unterste Teil der Aldehydkurve wird der Aktivierung der Alkylgruppe, der oberste Teil wird der Aktivierung des maßgeblichen Teiles des Moleküls zugeordnet. Aber wie H. FROMHERZ⁶ zeigt, wird der Aldehydzerfall nicht nur durch J, sondern auch durch Br, schwächer durch HCl und H_2S katalysiert. Als unwirksam erwiesen

sich NH_3 , Pyridin, CN , HCN und SO_2 . Gegen die Ansicht, daß Br als Katalysator anzusprechen ist, haben sich W. BRENSCHEDE und H.-J. SCHUMACHER⁷ auf Grund ihrer Versuche mit Acetaldehyd bei Temperaturen zwischen 320 und 350° gewandt.

Acrolein zerfällt nach H. W. THOMPSON und J. J. FREWING⁸ bei 530° entsprechend anderen Aldehyden in CH_4 , CO , H_2 , Äthan, Äthylen und Butylen. Bei niederen Drucken ist der Gehalt an CH_4 , Äthan und H_2 größer als bei höheren Drucken. Bei Gegenwart von J verläuft die Zersetzungsreaktion des Acroleins

¹ M. LETORT: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197, 1042 (1933); 200, 312 (1935); J. Chim. physique 34, 428 (1937). — Vgl. auch F. H. VERHOEK: Trans. Faraday Soc. 81, 1527, 1533 (1935). — Auch NO soll katalytisch wirksam sein, dagegen wird von L. A. STAVELEY und C. N. HINSHELWOOD (J. chem. Soc. [London] 1936, 812) ein hemmender Einfluß des NO festgestellt. — Vgl. auch P. F. GAY, M. W. TRAVERS: Nature 138, 546 (1936).

² J. Amer. chem. Soc. 58, 534 (1936).

³ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 142, 77 (1933).

⁴ S. BEIRSTOW, C. N. HINSHELWOOD: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 142, 77 (1933).

⁵ C. N. HINSHELWOOD, C. J. M. FLETCHER, F. H. VERHOEK, C. A. WINKLER: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 146, 327 (1934).

⁶ Z. physik. Chem., Abt. B 25, 301 (1904).

⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 452 (1937).

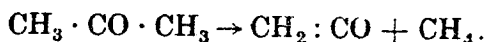
⁸ J. chem. Soc. [London] 1935, 1443.

bei etwa 100° niedriger als ohne J¹. Es handelt sich annähernd um eine Reaktion erster Ordnung. Die Zersetzungsprodukte und deren Mengenverhältnisse sind im wesentlichen dieselben wie bei der unkatalysierten Reaktion.

Zu erwähnen ist noch, daß Chloral unter der Einwirkung von Alkalien leicht in Chloroform und Ameisensäure zerfällt.

Die *Ketone* zeigen naturgemäß viel Ähnlichkeit in ihren Zersetzungsreaktionen mit den Aldehyden. Über Ni beginnt der Zerfall des Acetons bei 240°, er verläuft schnell bei 270°². Neben CO läßt sich CH₄, C₂H₄, C₂H₆, H₂ und C nachweisen. Cu zersetzt erst über 400°.

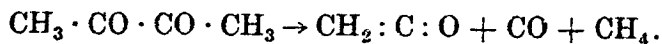
Wird Aceton durch glühende Glasrohre geleitet, die mit Tonstücken gefüllt sind, so bildet sich, wie J. SCHMIDLIN und M. BERGMANN³ finden, in einer Ausbeute von 10—14% Keten:



Erhitzt man zu hoch, so zerfällt das Keten nach



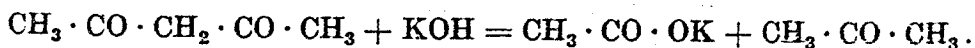
Nach CH. D. HURD und W. H. TALLYN⁴ werden die besten Ketenausbeuten, durchschnittlich 35%, bei 695—705° erhalten. Ersetzt man das Glasrohr durch ein Fe-Rohr, so tritt stets auch C-Abscheidung auf. Acetylaceton gibt gleichfalls Keten neben Methan, aus Diacetyl erhält man Keten⁵ in einer Ausbeute von 10—15%.



Metallsulfate, insbesondere Al₂(SO₄)₃, zersetzen bei etwa 635° Aceton unter Bildung von Keten⁶. Auch bei der Zersetzung des Acetons durch einen glühenden Pt-Draht bildet sich Keten⁷. Es muß aber dahingestellt bleiben, ob glühendes Pt als Katalysator wirkt oder nur als Wärmequelle⁸.

Auch durch Jod wird der Zerfall des Acetons beschleunigt⁹.

In eine besondere Gruppe gehören die β -Diketone, die wie auch andere Verbindungen, welche ein Methylen zwischen zwei Carbonylen enthalten (vgl. die β -Ketocarbonsäuren), leicht in Keton und Säure zerfallen.



Schon Kochen mit verdünnten Alkalien genügt, um die Spaltung zu bewirken. Auch die hydrolytische Spaltung der ungesättigten α, β -Ketone gehört hierher.

4. Der Crackprozeß.

Höhere Kohlenwasserstoffe, wie Paraffine, schwere Öle und dergleichen, lassen sich durch Erhitzen auf höhere Temperaturen zu leichter siedenden Produkten aufspalten bzw. abbauen. Bei diesen als Crackverfahren bezeichneten Prozessen sucht man Kohlenwasserstoffe mit langer Kohlenstoffkette in solche mit kürzerer zu spalten. Beispielsweise läßt sich aus einem Kohlen-

¹ H. W. THOMPSON, J. J. FREWING: Trans. Faraday Soc. 31, 1660 (1935).

² P. SABATIER, J.-B. SENDERENS: Ann. Chim. physique (8) 4, 433 (1905).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2821 (1910).

⁴ J. Amer. chem. Soc. 47, 1427 (1925).

⁵ CH. D. HURD, W. H. TALLYN: J. Amer. chem. Soc. 47, 1779 (1925).

⁶ Ketoid Co.: E. P. 237573 (1925), übertr. v. D. A. NIGHTINGALE.

⁷ N. T. M. WILSHORE: J. chem. Soc. [London] 91, 1938 (1907). — N. T. M. WILSHORE, A. W. STEWART: Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 1025 (1908).

⁸ Vgl. H. A. TAYLOR: J. physic. Chem. 33, 1793 (1929).

⁹ G. M. GANTZ, W. D. WALTERS: J. Amer. chem. Soc. 62, 996 (1940). — Vgl. dazu S. BEIRSTOW, C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] 1933, 1147.

wasserstoff $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$ ein Gemisch von $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ erhalten, wobei vorausgesetzt ist, daß die Spaltung in der Mitte des Moleküls erfolgt. Man erhält demnach neben dem gesättigten Kohlenwasserstoff auch ungesättigte Produkte. In der Praxis hat man aber in den seltensten Fällen übersichtliche Verhältnisse; stets treten auch sehr niedrigmolare Spaltprodukte auf, was bis zur Abscheidung von Kohlenstoff gehen kann.

Weiterhin ist zu beachten, daß es sich bei den Crackverfahren in der Regel jedoch nicht um reine Spaltungsreaktionen handelt, sondern es findet gleichzeitig Bildung von Polymerisations- und Kondensationsprodukten statt. Bei der großen Mannigfaltigkeit der Ausgangsmaterialien und den verschiedensten Zielen der einzelnen Crackverfahren und damit verschiedenen Arbeitsbedingungen ist ein übersichtlicher Vergleich der sich während der Durchführung der Prozesse abspielenden chemischen Reaktionen zur Zeit nicht möglich. Durch Zusatz geeigneter Katalysatoren gelingt es nun in einigen Fällen, nicht nur die Spaltung bei niedriger Temperatur durchzuführen, sondern auch den Gang des Gesamtprozesses günstig zu beeinflussen.

Die Crackverfahren können sowohl zur Gewinnung flüssiger Kohlenwasserstoffe (Crackdestillate) wie auch zur Gewinnung von Gasen (Ölgaserzeugung) herangezogen werden. Es ist hauptsächlich eine Funktion von Temperatur und Zeit, ob man mehr flüssige oder mehr gasförmige Produkte erhält. Die Crackung läßt sich sowohl in flüssiger Phase, bei Temperaturen von etwa 50° mit und ohne Druck, wie auch in der Gasphase bei etwa 600° ohne Druck durchführen. In beiden Fällen können Katalysatoren zur Erleichterung und Verbesserung der Prozesse mit herangezogen werden, wobei dieselben für die verschiedensten Funktionen innerhalb des Gesamtprozesses ausgewählt werden können. Dabei muß aber betont werden, daß die Anwendung von Katalysatoren in der Regel den Crackprozeß komplizieren, so daß die gebräuchlichen Verfahren meistens ohne Katalysatoren arbeiten. In der Praxis haben sich die einfachsten Verfahren als die rentabelsten erwiesen.

Eine Modellapparatur zur Untersuchung von höheren Kohlenwasserstoffen auf Spaltbarkeit ist von H. HERBST¹ beschrieben worden.

Zu den am frühesten angewandten Katalysatoren zur Spaltung von Erdölen dürfte das von FRIEDEL und CRAFTS² 1877 in Vorschlag gebrachte AlCl_3 gehören. Aber erst MOAFEE³ gelang es, dieses Crackverfahren, das von der *Gulf Rfg. Co.* durchgeführt wird, für den Großbetrieb auszubauen. Das zu spaltende Öl wird bis zu 48 Stunden bei $260-280^\circ$ mit 8–10% AlCl_3 in Rührwerkesseln behandelt. Auch die Verwendung anderer Metallchloride ist vorgeschlagen worden⁴.

Zur Begünstigung der Spaltung der höheren Kohlenwasserstoffe dienen vor allem Oxyde und aktivierte Erden, die öfters gleichzeitig dehydrierend wirken. Beim sogenannten *Gyro-Prozeß*⁵, nach welchem die *Pure Oil Co.* arbeitet, wird ein Gemisch von Öl- und Wasserdämpfen bei etwa 760° über Fe_2O_3 als Katalysator geleitet. Hierbei zersetzt sich auch das Wasser, und der sich bildende Wasserstoff verbindet sich mit den entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen. PORGES, STRANSKY und STRACHE⁶ spalten hochsiedende Kohlenwasser-

¹ Angew. Chem. 39, 194 (1926).

² E. P. 4769 (1877).

³ Vgl. z. B. Amer. P. 1099096, 1127465, 1144304, 1202081, 1206874, 1217471 und folgende. — Gulf Rfg. Co.: DRP. 394443 (1914).

⁴ Gulf Rfg. Co.: Amer. P. 1381098 (1916).

⁵ A. S. RAMAGE, Gyro Process Corp.: Amer. P. 1687890 (1925). — J. B. WEAVER, Gyro Process Corp.: Amer. P. 1708247 (1925).

⁶ Ö. P. 76302.

stoffe in niedrigsiedende durch Überleiten der zu zerlegenden Öle mit Wasserdampf über Metalloxyde, wie Fe_2O_3 und Nickeloxyd bei Temperaturen unter 600° . Von H. HERBST¹ wird auf die gute katalytische Wirkung von Kohle aufmerksam gemacht. Crackversuche unter Verwendung von Hartparaffin ergaben erhebliche Ausbeuten an Leicht- und Schwerbenzin. Bemerkenswert ist, daß bei diesem Prozeß keinerlei Verkokung auftritt.

Wasserabspaltung und wirken die wasserfreien Oxyde des Al, Th, Zr, W und Ti. Die Hydrierung der gewonnenen Spaltprodukte, wobei es in vielen Fällen nicht notwendig ist, Wasserstoff zuzuführen, läßt sich in flüssiger Phase durch Pt- oder Pd-Schwarz, Pt-Oxyd, Cu-Chromit oder Ni-Hydrid, in gasförmiger Phase durch reduziertes Ni, Co, Pt, Fe und Cu begünstigen. Von der I.G. Farbenindustrie AG. sind Verfahren der hydrierenden Crackung zur Überführung von Teer oder Erdölen in niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe unter gleichzeitiger Zuführung von H_2 bei Verwendung von Mo bzw. dessen Verbindungen² mit und ohne weitere Metalloxyde patentiert worden. Auch Wolfram und dessen Salze unter gleichzeitigem Zusatz von Cr_2O_3 ³ oder S-Verbindungen⁴ sollen wirksam sein. Von anderer Seite⁵ wird hydriertes Anthracen vorgeschlagen.

Das Verfahren von E. BLÜMER⁶ sucht ohne besondere Zuführung von H_2 auszukommen, indem der zur Bildung leicht siedender Produkte notwendige Wasserstoff aus den Ölen selbst entnommen wird. Das zu crackende Öl wird von unten in den Zersetzungsautoklaven eingespritzt und mit einer Metallschmelze (Pb) in innige Berührung gebracht. Wesentlich ist, daß das Öl mit einer großen wärmeübertragenden Oberfläche in Berührung kommt, so daß die Spaltung der einzelnen Moleküle ohne erheblichen Temperatursprung vor sich geht. Die Frage bleibt offen, ob es sich hier überhaupt um einen katalytischen Vorgang handelt. Noch eine ganze Reihe weiterer Verfahren arbeiten mit Metallschmelzen, z. B. mit Sn, Bi, so die Verfahren nach BARBET⁷ und MELAMID⁸. Außer Metallschmelzen (auch Legierungen sind vorgeschlagen worden) lassen sich auch Salzschmelzen verwenden⁹.

¹ Angew. Chem. 39, 194 (1926).

² I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 247586 (1925), 249501 (1925), 272830 (1925), 272833 (1925), 274401 (1925).

³ I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 251264 (1925).

⁴ I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 247584 (1925), 272831 (1925).

⁵ M. HORSÄSS: Amer. P. 1711499 (1926). — Soc. Int. des Comb. Liqu.: F. P. 618490 (1926).

⁶ DRP. 338846, 340991, 431516, 439044, 439712; Amer. P. 1573370. — Vgl. auch W. FREY, A. FABER: Chemiker-Ztg. 46, 377 (1922).

⁷ F. P. 399722 (1908).

⁸ F. P. 539715 (1921); Amer. P. 1602310 (1923); E. P. 221559 (1923).

⁹ Vgl. u. a. FRASH: Amer. P. 1212620 (1915). — DANCKWART: Amer. P. 1141529 (1914), 1594666 (1924). — JANSEN: DRP. 456312 (1927); E. P. 278235 (1927); Amer. P. 1672459 (1925). — CLANCY: Amer. P. 1658116 (1922), 1721728 (1926).