

Kondensation unter Bildung von C—C-Bindungen und Abspaltung verschiedener Atome oder Gruppen.

Von

K. HASSE, Karlsruhe.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Kondensation unter Abspaltung von Wasserstoff	493
1. Abspaltung von aliphatisch gebundenem Wasserstoff	493
2. Abspaltung von aromatisch gebundenem Wasserstoff	494
3. Bildung von Oxalaten aus Formiaten	499
II. Kondensation unter Abspaltung von Halogen	499
III. Kondensation unter Abspaltung von Stickstoff	499
1. Kondensation mit aliphatischen Diazoverbindungen	499
a) Zerfall aliphatischer Diazoverbindungen	499
b) Reaktion mit Olefinen	500
c) Reaktion mit Aldehyden und Ketonen	500
d) Reaktion mit Pyrrol und Indol	502
2. Kondensation mit aromatischen Diazoverbindungen	502
a) Arylierung des Cyanrestes	502
b) Arylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe	503
c) Arylierung ungesättigter Aldehyde, Ketone und Säuren	504
IV. Kondensation unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff	506
V. Kondensation unter Abspaltung von Kohlendioxyd (und Wasser oder Alkohol)	506
1. Allgemeines	506
2. Ketone aus Monocarbonsäuren	508
3. Ketone aus Dicarbonsäuren	512
4. Ketone aus Säureanhydriden	512
5. Ketone aus Säureestern	513
6. Aceton aus Acetylen, Äthylalkohol, Diäthyläther, Acetaldehyd oder Äthylacetat mit Wasserdampf	515
7. Aldehyde aus Ameisensäure und Mono-Carbonsäuren	516

I. Kondensation unter Abspaltung von Wasserstoff.

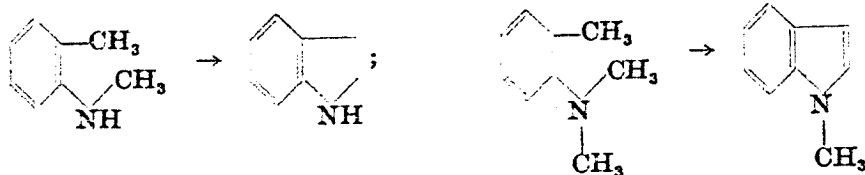
1. Abspaltung von aliphatisch gebundenem Wasserstoff.

Die dehydrierende Kondensation ist ein Vorgang, der in der aliphatischen Reihe selten glatt und ohne viele Nebenreaktionen verläuft. Setzt man niedere Paraffine, etwa bis C₅, bei höheren Temperaturen der Einwirkung von Dehydrierungskatalysatoren aus, dann tritt die Wasserstoffabspaltung intramolekular ein, und man gewinnt die entsprechenden Olefine (siehe Abschnitt „Dehy-

drierung“ Band VII/1). Anders ist der Verlauf bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Nach C. D. NENITZESCU und A. DRAGAN¹ erfolgen bei dessen Einwirkung auf *n*-Paraffine nebeneinander folgende vier Reaktionen: 1. Isomerisierung, 2. Verkrackung zu niederen Paraffinen, 3. dehydrierende Kondensation zu höheren Kohlenwasserstoffen und 4. dehydrierende Cyclisierung zu mono- und bicyclischen Paraffinen. Die Reaktion 4 tritt erst vom Hexan an in Erscheinung, das unter vielen anderen Produkten Cyclohexan liefert. Mehr in den Vordergrund tritt die Dehydrierung, wenn Wasserstoffacceptoren zugegen sind. So wird *n*-Heptan bei Anwesenheit von Halogenalkylen in höher siedende Cycloparaffine und Olefine übergeführt, während das Halogenalkyl glatt durch den dabei abgegebenen Wasserstoff zu Paraffinen reduziert wird. Auch *alicyclische* Kohlenwasserstoffe können ähnliche Umsetzungen erleiden. Während Cyclohexan durch Aluminiumchlorid lediglich zu Methylcyclopentan isomerisiert wird, tritt bei Gegenwart von Wasserstoffacceptoren wie $AsCl_3$, PCl_3 oder S_2Cl_2 darüber hinaus eine dehydrierende Kondensation zu Kohlenwasserstoffen $C_{12}H_{22}$, $C_{18}H_{32}$, $C_{24}H_{42}$ usw. ein; die Acceptoren gehen dabei in As, P oder S über².

Ganz anders verläuft die Reaktion der höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit *oxydischen* Katalysatoren. Außer Ringschluß zu einem Sechsering tritt Dehydrierung zu Benzolderivaten ein. Dieser technisch höchst wichtige Vorgang wird als *Aromatisierung* oder *Kontaktcyclisierung* von Paraffinen bezeichnet. So liefert Heptan — wohl über die Stufe des Heptens und Methylcyclohexans hinweg — Toluol. Als Katalysatoren werden u. a. Cr_2O_3 , ThO_2 , Molybdän-, Uran- und Vanadinoxyde auf Trägern wie Al_2O_3 , MgO usw. angewandt. Da die Reaktion im Abschnitt „Dehydrierung“ bereits abgehandelt ist, seien hier nur einige neuere Arbeiten zitiert³.

Auch aliphatische Seitenketten an aromatischen Ringen können bei Orthostellung mitunter miteinander unter Wasserstoffabspaltung und Ringschluß reagieren. Beim Überleiten von Methyl-*o*-toluidin über Nickel bei $300 \div 230^\circ$ entsteht, allerdings nur mit 6% Ausbeute, Indol; unter gleichen Bedingungen liefert Dimethyl-*o*-toluidin bis zu 24% N-Methylindol⁴:



Über die Bildung von *Thiophen* aus Acetylen und Schwefelwasserstoff siehe Abschnitt SEKA, S. 108.

2. Abspaltung von aromatisch gebundenem Wasserstoff.

Es ist bekannt, daß Komplexbildner, vor allem Aluminiumchlorid, aromatisch gebundenen Wasserstoff lockern, wodurch Umsetzungen wie die FRIEDEL-

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1892 (1933).

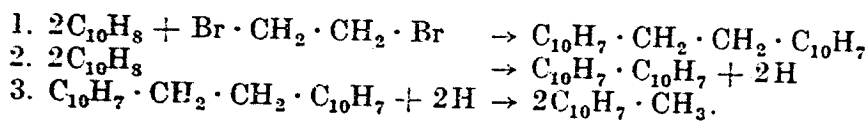
² C. D. NENITZESCU, ISACESCU: Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1391 (1934).

³ H. S. TAYLOR, J. TURKEVICH; R. C. PITKETHLY, H. STEINER; H. HOOG, J. VERHEUS, F. J. ZUIDERWEG: Vortragsreferate. Angew. Chem. 52, 529—530 (1939). — N. O. ZELINSKY und Mitarbeiter: Chem. Zbl. 1940 II, 3459, 3460; 1941 I, 759, 760. — A. v. GROSSE, J. C. MORELL, W. J. MATTER: Ebenda 1941 I, 824.

⁴ O. CARRASCO, M. PADOA: Atti R. Accad. Lincei Roma (5) 15 I, 699; II, 729; Chem. Zbl. 1906 II, 683; 1907 I, 571.

CRAFTSSche Reaktion ermöglicht werden. Behandelt man aromatische Verbindungen allein oder bei Gegenwart von Wasserstoffacceptoren mit Aluminiumchlorid, dann wird der gelockerte Wasserstoff entweder als solcher abgegeben oder auf die Acceptoren übertragen, wobei sich die aromatischen Reste miteinander vereinigen. Die Reaktion geht um so glatter vonstatten, je lockerer der Wasserstoff gebunden ist (Benzol < Naphthalin < α -Naphtholmethyläther), je mehr durch festhaftende Substituenten dafür gesorgt ist, daß jeweils nur ein einziges oder nur einzelne H-Atome sich an der Umsetzung beteiligen, und je mehr durch reaktionserschwerende Gruppen, z. B. Ketogruppen, eine unerwünschte Weiterkondensation vermieden wird¹; besonders gut verläuft die als SCHOLLSche Reaktion bezeichnete intramolekulare Ringschließung.

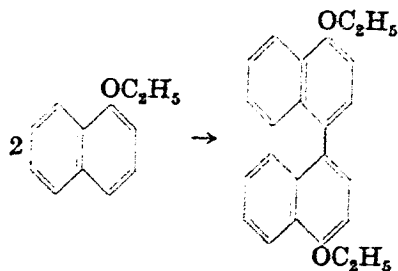
Schon FRIEDEL und CRAFTS² beobachteten, daß unter der Einwirkung von Al aus Benzol bei 180÷200° Diphenyl, aus Naphthalin bei 100÷160° ein Dinaphthyl entsteht. Die sehr schlechten Ausbeuten sind etwas besser, wenn der abgespaltene Wasserstoff, z. B. durch Halogenverbindungen, aufgenommen wird. Nach L. ROUX³ entsteht z. B. bei der Reaktion von Naphthalin mit Äthylenbromid nicht das erwartete Dinaphthyläthan, sondern ein Gemisch von Dinaphthyl und Methylnaphthalin. Das Ergebnis wird durch folgende Stufen erklärt:



Das Dinaphthyläthan wird also durch den bei der Dinaphthylbildung frei gewordenen Wasserstoff zu Methylnaphthalin verkrackt.

Auch bei anderen FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktionen muß man mit dem Auftreten von dimeren Dehydrierungsprodukten als Nebenprodukten rechnen. Erwähnt sei die Bildung von $\beta\beta$ -Dinaphthyl bei der Umsetzung von Naphthalin mit Methylchlorid⁴.

Mit vorzüglicher Ausbeute läßt sich aus α -Naphtholäthyläther das entsprechende Dinaphtholderivat gewinnen, wenn man auf seine Nitrobenzollösung bei Zimmertemperatur Aluminiumchlorid einwirken läßt⁵:



Das Nitrobenzol nimmt dabei den abgespaltenen Wasserstoff auf, so daß es sich eigentlich um eine Oxydoreduktion handelt. β -Naphtholäther und Resorcin-dimethyläther geben schlechtere Ausbeuten.

¹ R. SCHOLL: Chemiker-Ztg. 38, 418 (1914).

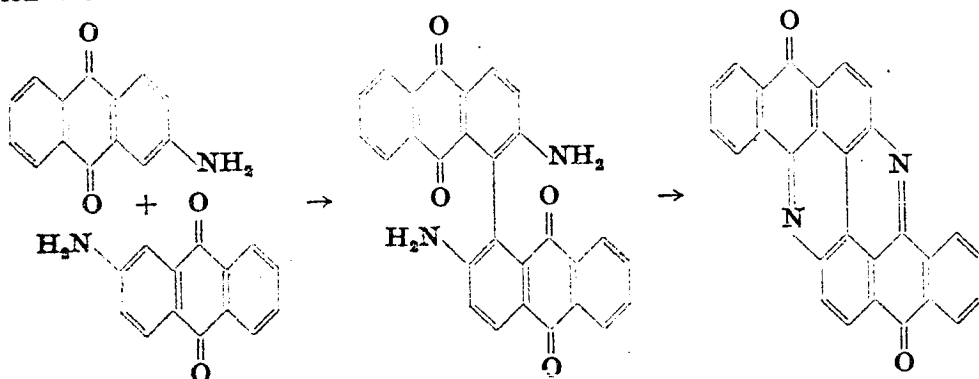
² C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 100, 692 (1885).

³ Ann. Chim. et physique. (6) 12, 289 (1887).

⁴ R. WEGSCHEIDER: Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 3199 (1890). — Vgl. auch A. HOMER: J. chem. Soc. [London] 91, 1103 (1907).

⁵ R. SCHOLL, CHR. SERR: Ber. deutsch. chem. Ges. 55, 330 (1921).

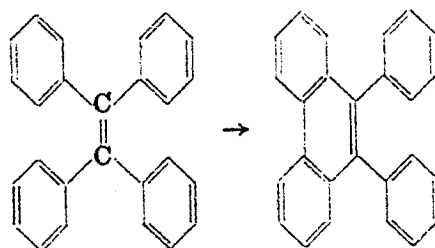
Auch die *Flavanthenschmelze* aus β -Aminoanthrachinon und Aluminiumchlorid¹ ist in ihrer ersten Stufe eine dehydrierende Kondensation:



Bei der Kondensation von α -Oxyanthrachinon zum Dianthrachinoylderivat bewährt sich als Katalysator ein Gemisch von AlCl_3 mit Pyridin².

Die von R. PUMMERER und E. PRELL³ entdeckte Bildung von Diphenylchinon aus Chinon, Benzol und AlCl_3 kann man dagegen nicht zu den dehydrierenden Kondensationen rechnen, da bei ihr Kondensation zu Diphenylhydrochinon (also eine *Additionsreaktion*) und Dehydrierung dieses Zwischenkörpers durch Chinon zum Diphenylchinon zwei voneinander unabhängige Vorgänge sind.

Die erste Beobachtung über einen intramolekularen dehydrierenden Ringschluß dürfte von H. BILTZ⁴ stammen. Nach ihm geht Tetraphenyläthylen beim 3stündigen Kochen mit AlCl_3 in Benzollösung mit 20÷30% Ausbeute in 9,10-Diphenylphenanthren über:



Auf breiter Grundlage wurden solche Reaktionen aber erst von R. SCHOLL untersucht und in ihrer Bedeutung für die Synthese von hochkondensierten Ringsystemen erkannt⁵. In allen Fällen wurde die Kondensation durch Verbacken der Substanz mit der 3÷8fachen Menge AlCl_3 bei Temperaturen, die meist zwischen 100 und 150° liegen, ausgeführt. Auch Eisenchlorid ist brauchbar, liefert aber schlechtere Ausbeuten. Der abgespaltene Wasserstoff wird nur zum geringen Teil in freier Form abgegeben, überwiegend dagegen in Nebenreaktionen verbraucht. Besonders gut verläuft die Synthese ausgehend von aromatischen Ketonen. Im folgenden seien einige einfache Beispiele gegeben; weiteres Material findet sich bei G. KRÄNZLEIN⁶.

¹ BOHN, Bad. Anilin- u. Sodafabr.: DRP. 136015 (1902), Friedlaender 6, 417.

² W. MIEG, I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 485906, Chem. Zbl. 1930 I, 2170.

³ Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 3105 (1922).

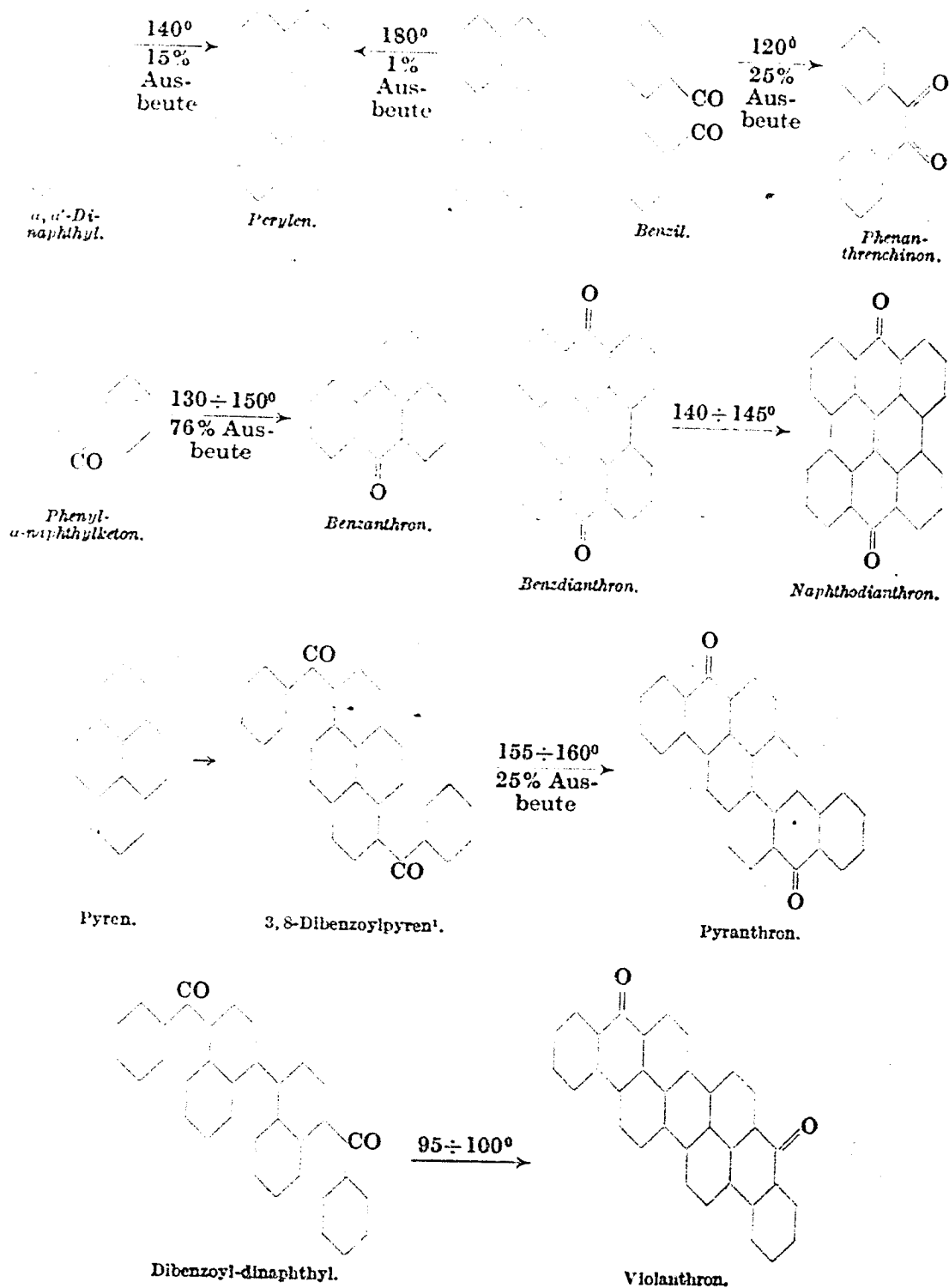
⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 203 (1905).

⁵ R. SCHOLL, J. MANSFELD: Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1734 (1910). — R. SCHOLL, CHR. SERB, R. WEITZENBÖCK: Ebenda 43, 2202 (1910). — R. SCHOLL, CHR. SERB: Liebigs Ann. Chem. 394, 111 (1912). — R. SCHOLL, G. SCHWARZER: Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 324 (1921).

⁶ Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 146ff. 1939.

Kondensation unter Abspaltung von Wasserstoff.

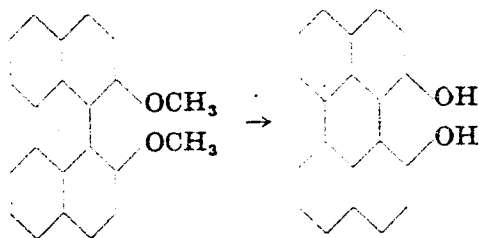
497



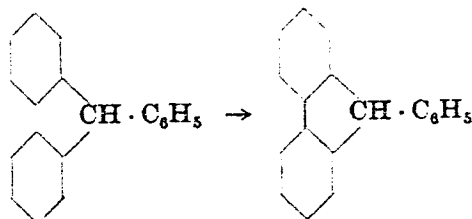
Enthalten die aromatischen Kerne Methoxygruppen, so werden diese im Verlaufe der Synthese verseift. So erhielten A. ZINKE und R. DENGGE² aus Di- β -naphtholäther ein Dioxyperylen:

¹ Vgl. auch H. VOLLMANN und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. 531, 1, bes. S. 37ff.

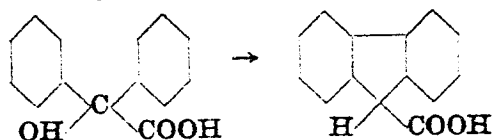
² Mh. Chem. 43, 125 (1921).



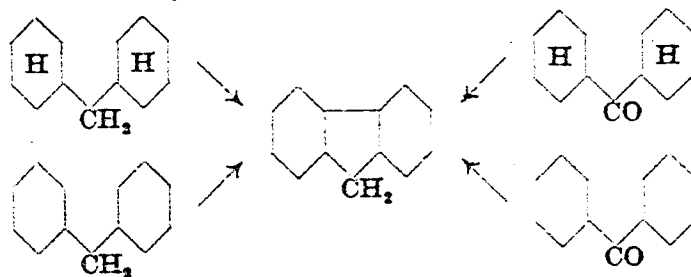
Während bei den bisher besprochenen Ringschlüssen stets Sechsringe erhalten wurden, können sich in anderen Fällen aromatische Ringe unter Bildung von iso- oder heterocyclischen Fünfringen kondensieren. Erhitzt man z. B. bei der Darstellung von Triphenylmethan aus Chloroform, Benzol und AlCl_3 das Reaktionsgemisch länger als eine Stunde auf 100° , dann entsteht als Nebenprodukt 9-Phenylfluoren¹



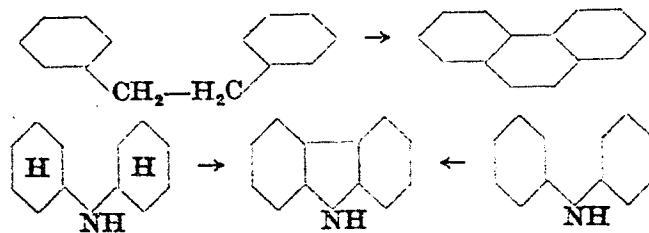
Benzilsäure gibt mit Aluminiumchlorid bei 100° Fluoren-9-carbonsäure²: der bei der Kondensation abgespaltene Wasserstoff reduziert die OH-Gruppe:



Bei Verwendung von Platinkohle können bei 300° , zum Teil mit sehr guter Ausbeute, sowohl Dicyclohexylmethan und Diphenylmethan, wie Dicyclohexylketon und Benzophenon in Fluoren verwandelt werden³. In den beiden letzteren Fällen findet also eine Oxydoreduktion statt:



Ebenso liefert Dibenzyl Phenanthren sowie Dicyclohexylamin und Diphenylamin Carbazol:



¹ H. BILTZ: Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 1960 (1893).

² D. VORLÄNDER, A. PRITZSCHE: Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 1793 (1913).

³ N. D. ZELINSKY, TITZ, GAVERDOWSKAJA: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2590 (1926).

3. Bildung von Oxalaten aus Formiaten.

Die thermische Wasserstoffabspaltung aus Natrium- oder Kaliumformiat, die zur Gewinnung der Oxalate und damit der Oxalsäure technisch wichtig ist, kann durch verschiedene Zusätze erleichtert und in bezug auf ihre Ausbeute gesteigert werden. Genannt werden vor allem Alkalihydroxyde¹ oder Stoffe, die bis 300° Alkali abspalten, in Mengen von 1÷2%, ferner Borax und Borsäure². Auch das Gefäßmaterial ist von Einfluß, denn Schmelzen in Aluminiumgefäßen gibt bessere Ausbeuten als in Eisengefäßen³.

II. Kondensation unter Abspaltung von Halogen.

Die Verknüpfung von zwei Alkylresten bei der WURTZschen Synthese durch Einwirkung von Natrium auf Halogenalkyl ist stark vom Lösungsmittel abhängig⁴. Während Benzol und Petroläther die Reaktion hemmen, übt Äther einen schwach, Essigester einen stark beschleunigenden Einfluß aus: eine ausgesprochene Katalyse wird durch einige Tropfen Acetonitril⁵ erreicht. Sie ermöglichen in fast allen Fällen die Durchführung der Reaktion bei Zimmertemperatur. Ebenso wirkt Propionitril, schwächer Butyronitril, während Benzonitril und Benzylcyanid unwirksam sind.

Über die reduktive Verknüpfung von aromatischen Halogenverbindungen mit Hydrazin bei Gegenwart von Palladium siehe Abschnitt NEUNHOEFFER, I. Bandhälfte, S. 771.

III. Kondensation unter Abspaltung von Stickstoff.

1. Kondensation mit aliphatischen Diazoverbindungen.

a) Zerfall aliphatischer Diazoverbindungen.

Die Beständigkeit der aliphatischen Diazoverbindungen ist sehr verschieden. Zwischen dem explosiven Diazomethan und dem sehr beständigen Diazomalonester gibt es alle Zwischenstufen. Der Zerfall (vgl. Abschnitt ULMANN, S. 150) verläuft stets unter Abspaltung von Stickstoff. Das verbleibende Methylenradikal kann sich di-, tri- oder polymerisieren. Unter Umständen reagiert ein dabei entstehendes Äthylenderivat mit unverbrauchter Diazoverbindung zu stickstoffhaltigen Produkten.

Der Zerfall von *Diazomethan* wird u. a. durch Metallalkoholate wie Aluminiumäthylat oder durch Orthoester wie Borsäureäthylester oder Antimonigsäureäthylester beschleunigt, wobei die Methylenreste sich zu Polymethylen $(CH_2)_n$ vereinigen⁶.

Diazoessigester zerfällt bei der thermischen Zersetzung für sich allein oder in Ligroinlösung unter Bildung von Pyrazolin-tricarbonsäureester: aus den durch Stickstoffabspaltung gebildeten Methylenresten entsteht Fumarester, an den sich unverbrauchter Diazoessigester addiert⁷. Diese Stickstoffabspaltung wird durch Kupfer beschleunigt. Beim Eintropfen von Diazoessigester in eine kochende Suspension von Kupferbronze in Ligroin erfolgt jedesmal heftige Gasentwicklung: es entsteht fast ausschließlich Fumarsäureester⁸. Unwirksam sind

¹ R. Koepp & Co.: DRP. 161512 (1905), Friedlaender 8, 72. — C. MATIGNON, G. MARCHAL: Bull. Soc. chim. France (4) 31, 789 (1922); Chem. Zbl. 1923 I, 229.

² C. F. Boehringer & Söhne: DRP. 229853 (1910), Friedlaender 10, 74.

³ W. DOMINIK, JANCZAK: Chem. Zbl. 1932 I, 1077. — E. HENE: DRP. 560905, ebenda 1932 II, 3473.

⁴ K. ELBS: Synthetische Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen Bd. 2, S. 59. 1889. ⁵ A. MICHAEL: Amer. chem. J. 25, 419 (1901).

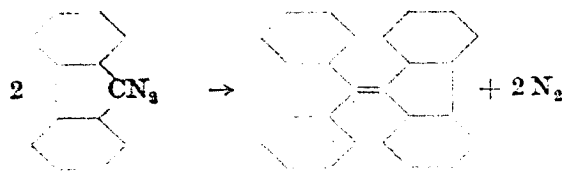
⁶ MEERWEIN, BURNELEIT: Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1840 (1928), Anm. 9.

⁷ DARAPSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 1117 (1910).

⁸ LOOSE: J. prakt. Chem. (2) 79, 505 (1909).

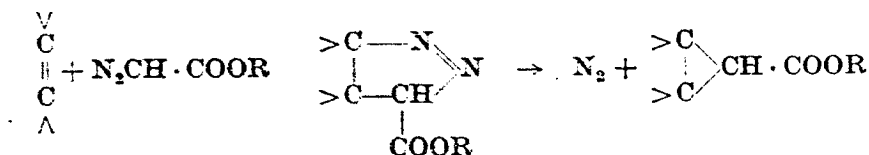
die Metalle Platin, Quecksilber und Aluminium. Auch hier bildet sich wie bei der langsamen thermischen Zersetzung daneben Pyrazolin-tricarbonsäureester.

Auch *Diazofluoren* spaltet Stickstoff ab, wenn es in Benzollösung im Bombenrohr auf $130 \div 140^\circ$ erhitzt wird; dabei bildet sich unter Dimerisierung des Molekülrestes Dibiphenylenäthyl. Durch Zusatz von Jod zur alkoholischen Lösung kann die gleiche Reaktion schon in der Kälte erzielt werden¹.



b) Reaktion mit Olefinen.

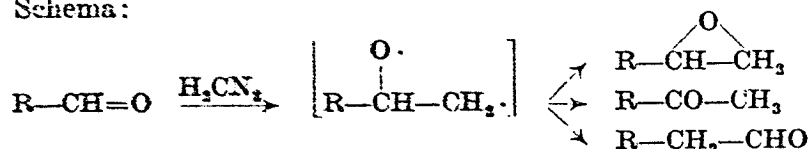
Diazoessigester reagiert mit verschiedener Leichtigkeit mit ungesättigten Verbindungen, die eine C=C-Doppelbindung enthalten. Dabei können unter Addition Pyrazolinderivate entstehen, oder es bilden sich unter Abspaltung von Stickstoff Abkömmlinge des Cyclopropan:



Daß deren Bildung auch durch Zerfall der Pyrazolinkörper stattfinden kann, ist im Abschnitt ULMANN (S. 150) gezeigt worden. Im allgemeinen stellt man aber das Cyclopropanderivat direkt dar, indem man Diazoessigester und Olefin bei geeigneter Temperatur und Gegenwart von etwas Kupferbronze zusammenbringt. Auf diese Weise ließen sich z. B. *Pinen*^{2, 3}, *Camphen*⁴, *Bornylen*⁵, ferner *Methylheptenon* und ein *Hexensäureester*⁶ mit dem $>\text{CH} \cdot \text{COOR}$ -Rest kondensieren. Die Bildung des Norcardiencarbon säureesters aus Benzol² läßt sich bei Gegenwart des gleichen Katalysators bei wesentlich tieferer Temperatur ausführen als ohne ihn. Dagegen versagte er im Falle des *m*-Xylols⁴.

c) Reaktion mit Aldehyden und Ketonen.

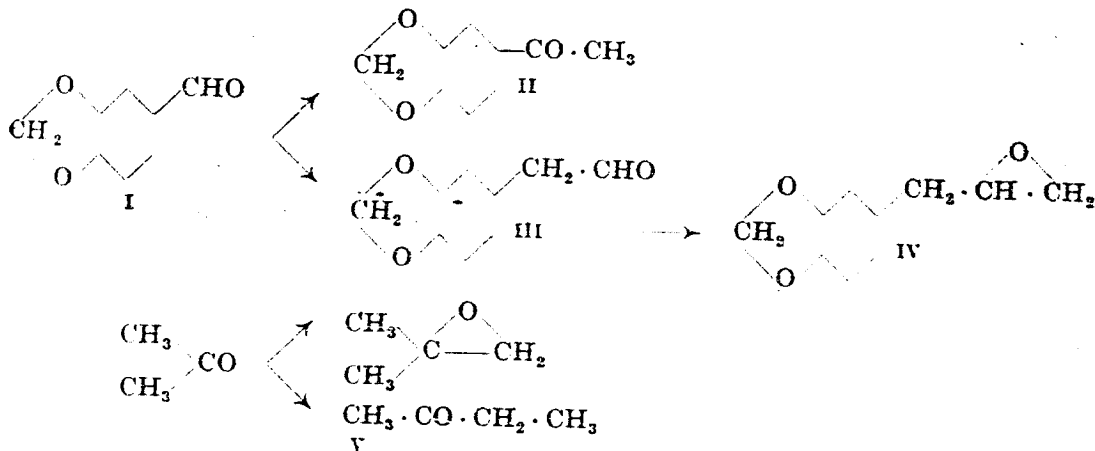
Die von H. MEYER⁷ und von SCHLOTTERBECK⁸ aufgefundene Reaktion von Aldehyden mit Diazomethan verläuft nach ARNDT und Mitarbeitern⁹ nach folgendem Schema:



- ¹ STAUDINGER, KUPFER: Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2197 (1911).
² LOOSE: J. prakt. Chem. (2) 79, 505 (1908).
³ BUCHNER, REHORST: Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2680 (1913).
⁴ BUCHNER, WEIGAND: Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 759 (1913).
⁵ BUCHNER, WEIGAND: Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2108 (1913).
⁶ OWEN, SIMONSEN: J. chem. Soc. [London] 1932, 1424; 1933, 1225.
⁷ Mh. Chem. 26, 1300 (1905); Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 847 (1907).
⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 479 (1907); 42, 2559 (1909).
⁹ Z. angew. Chem. 40, 1099 (1927). — ARNDT, PARTALE: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 446 (1927). — ARNDT, EISTERT, PARTALE: Ebenda 61, 1107 (1928). — ARNDT, EISTERT: Ebenda 61, 1118 (1928). — ARNDT, EISTERT, AMENDE: Ebenda 61, 1952 (1928).

unter Bildung von dem homologen Keton, dem homologen Aldehyd und einem Äthylenoxyd, wobei die beiden ersten Reaktionsprodukte mit überschüssigem Diazomethan weiter reagieren können. Wie MOSETTIG¹ fand, tritt bei einzelnen Aldehyden, vor allem reinem *Piperonal* (I) keine Reaktion ein. Sie kann aber durch Zugabe einer kleinen Menge Methanol ausgelöst werden und führt in der Hauptsache zu *Acetopiperon* (II). Bei Gegenwart von mehr Methanol wird außer einer Beschleunigung der Reaktion auch eine Richtungsänderung erzielt, indem nunmehr über den homologen Aldehyd III hinweg *Safroloxyd* (IV) als Hauptprodukt entsteht. Auch bei anderen Aldehyden wirkt Methanol beschleunigend.

Ketone reagieren, von Ausnahmen abgesehen, ohne Katalysator nicht mit Diazomethan. Es genügt jedoch, wie MEERWEIN² fand, eine Spur Wasser oder Alkohol, um die Reaktion zu ermöglichen. Es entstehen analog der Reaktion mit Aldehyden höhere Ketone und Äthylenoxyde. Fügt man zu einer Aceton-Diazomethan-Lösung 10 ÷ 15% Wasser, so setzt eine lebhaftere Stickstoffentwicklung ein. Als Hauptprodukt entsteht α, α -Dimethyläthyloxyd (V) neben Methyläthylketon und höheren Ketonen.



Eine Methylierung des zugesetzten Wassers tritt nicht ein; Methanol ließ sich nicht nachweisen. Das Wasser wirkt lediglich katalytisch. Nicht das Wasserstoffion, sondern das undissoziierte Wasser übt die katalytische Wirkung aus, denn eine $n/10$ NaOH-Lösung ruft annähernd die gleiche Wirkung hervor wie reines Wasser.

Ähnlich wie Wasser wirken Alkohole. Methanol hat die stärkste Wirkung; mit Zunahme des Molekulargewichts und mit Übergang vom primären zum sekundären und tertiären Alkohol verringert sich die Wirksamkeit. Die Reaktionsprodukte in Gegenwart von Wasser oder von Alkohol sind die gleichen. Auch Metallsalze vermögen die Reaktion der Ketone mit Diazomethan zu katalysieren. Während Zinkchlorid, Zinntetrachlorid und Antimonpentachlorid wegen ihrer kondensierenden Wirkung unbrauchbar sind, Quecksilberchlorid durch Diazomethan reduziert wird, zeigt sich wasserfreies Lithiumchlorid als wirksamer Katalysator. Eine $n/10$ Aceton-Lithiumchlorid-Lösung zeigt gegenüber Diazomethan etwa das gleiche Verhalten wie eine mit 10% Wasser verdünnte Acetonlösung.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1391 (1928); 62, 1271 (1929). — MOSETTIG, JOVANOVIĆ: Mh. Chem. 53, 427 (1929). — MOSETTIG, CZADEK: Ebenda 57, 291 (1931).

² MEERWEIN, BURNELETT: Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1840 (1928). — MEERWEIN, BERSIN, BURNELETT: Ebenda 62, 999 (1929).

Ob Säuren, wie zu erwarten, die Diazomethanmethylierung der Ketone katalysieren, läßt sich experimentell nicht entscheiden. MEERWEIN glaubt es einem Versuch qualitativ schließen zu können.

Die wirksamen Katalysatoren sind einmal Elektrolyte, d. h. ausgesprochen heteropolare Substanzen oder Verbindungen mit starkem Dipolmoment, wie Wasser, Alkohole oder Formamid. Die Wirkungsweise beruht nach MEERWEIN auf der Bildung von Komplexen durch Anlagerung dieser Substanzen an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe. Infolge intermolekularer Induktionswirkung des an die betreffende Gruppe herantretenden polaren Moleküls tritt eine Steigerung des polaren Charakters und damit eine Erhöhung der Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe ein (vgl. auch Abschnitt HESSE).

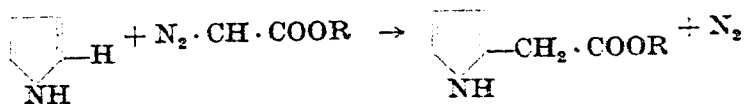
In gleicher Weise reagieren *cyclische* Ketone¹. Nur tritt hier Ringerweiterung ein. Cyclohexanon reagiert mit Diazomethan nur in Gegenwart von Methanol unter Bildung von Cycloheptanon neben Cyclooctanon und einem dem Cycloheptanon isomeren Oxyd.

Im Gegensatz hierzu benötigt der Umsatz von Cyclohexanon mit *Diazoäthan* keinen Katalysator; die Reaktion ist in kurzer Zeit beendet².

Phenanthrenchinon reagiert mit Diazomethan in Gegenwart einer Spur Methanol unter Bildung des Äthylenoxyds; dagegen entsteht ein cyclisches Acetal, wenn viel Methanol verwendet wird³.

d) Reaktion mit Pyrrol und Indol.

Nach einer grundlegenden Arbeit von NENTZESCU und SOLOMONICA⁴ reagiert Pyrrol mit Diazoessigester bei Gegenwart von Kupferbronze in der Weise, daß es sich als R—H an den CH·COOR-Rest anlagert:



In erster Linie reagieren die α -, erst wenn diese besetzt sind, auch die β -Wasserstoffatome. Reaktion der NH-Gruppe oder Ringerweiterungen wurden nicht beobachtet. Die Reaktion ist zur Herstellung von Pyrrolderivaten wertvoll. *Diazokohlenwasserstoffe* reagieren unter den gleichen Bedingungen nicht mit Pyrrol, wohl aber Diazoketone und -ketosäureester.

Im Gegensatz zum Pyrrol verläuft die Substitution am Indol vorwiegend in der 3-Stellung, so daß auf diesem Weg die 3-Indoylessigsäure (Heteroauxin) leicht zugänglich ist⁵. Außer mit Kupferbronze kann die Reaktion bei Gegenwart von Kupferoxyd oder Kupfer(I)-chlorid ausgeführt werden⁶.

2. Kondensation mit aromatischen Diazoverbindungen.

a) Arylierung des Cyanrestes.

Wenn aromatische Diazoverbindungen unter Stickstoffabspaltung auf andere Körper einwirken, so werden diese *aryliert*. Eine Arylierung von Halogenionen enthält die „SANDMEYERSche Reaktion“ (vgl. Abschnitt ULMANN).

¹ MOSETTIG, BURGER: J. Amer. chem. Soc. 52, 3456 (1930).

² GIRAITIS, BULLOCK: J. Amer. chem. Soc. 59, 951 (1937).

³ ARNDT, AMENDE, ENDER: Mh. Chem. 59, 202 (1932).

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1924 (1931). — Vgl. ferner SOHL, SHRINER: J. Amer. chem. Soc. 55, 3828 (1933).

⁵ JACKSON, MANSKE: Canad. J. Res., Sect. B, 13, 170 (1935); Chem. Zbl. 1936 I. 4005.

⁶ MANSKE: Amer. P. 2079416, Chem. Zbl. 1937 II, 473.

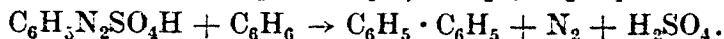
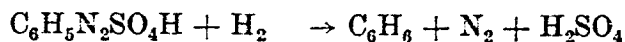
S. 150). Eine Kondensation bedeutet die Arylierung des Cyanrestes, da hierbei eine C—C-Bindung entsteht. Sie stellt aber keine wahre katalytische Reaktion dar, da das verwendete *Kaliumkupfercyanid*¹ oder *Kaliumnickelcyanid*² in äquivalenter Menge angewendet werden müssen. Dagegen ist die Zersetzung der Normaldiazocyanide unter der Einwirkung von **Kupferpulver** nach GATTERMANN³, die zu Nitrilen führt, ein rein katalytischer Vorgang: $R-N=N-CN \xrightarrow{Cu} R-CN + N_2$. Mit Zunahme der Beständigkeit der „*syn*“-Diazocyanide durch Halogenierung des Benzolkerns nimmt die Tendenz zum intermolekularen Zerfall in Stickstoff und Nitril ab. Kupferpulver wirkt bei gewöhnlicher Temperatur fast explosionsartig auf *p*-Chlorphenyl-„*syn*“-diazocyanid ein, mäßig auf *p*-Brom-„*syn*“-diazocyanid, schwach auf die Dibrom- und kaum merklich auf die Tribromverbindung.

SANDMEYER⁴ war der Meinung, daß bei den von GATTERMANN angewendeten Versuchsbedingungen nicht das metallische Kupfer, sondern oberflächlich gebildetes Kupferoxydul das wirksame Agens ist, daß also die Reaktion im wesentlichen der von ihm gefundenen entspräche. GATTERMANN⁵ zeigte, daß diese Ansicht nicht zutreffen kann, da die entsprechende Darstellung von Isocyanaten in schwefelsaurer Lösung ausgeführt wird, worin Kupferoxydul nicht beständig ist. Die Reaktionsfähigkeit der „*syn*“-Diazocyanide mit Kupferpulver gegenüber der Indifferenz gegen Cuprohaloide weist darauf hin, daß bei der Reaktion nach GATTERMANN eine direkt katalytische Wirkung vor sich geht, während andererseits die SANDMEYERSche Reaktion keine katalytische ist, da sich hier äquivalente Mengen der Diazoniumverbindung mit Kupfercyanür zu zersetzlichen Doppelverbindungen umsetzen, deren Bildung die Umlagerung in die gegen Kupfercyanür beständigen Diazocyanide verhindert.

Statt des von GATTERMANN verwendeten aus Kupfersulfat mit Zinkstaub dargestellten leicht oxydierbaren Kupferpulvers wurde von ULLMANN⁶ die Anwendung von käuflicher, gut haltbarer **Kupferbronze** vorgeschlagen.

b) Arylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Werden aromatische Diazoverbindungen mit einem Reduktionsmittel versetzt, so können Biaryle entstehen. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich so, daß zunächst durch die Reduktionswirkung intermediär der Kohlenwasserstoff entsteht, der sich dann mit unveränderter Diazoniumverbindung kondensiert.



Die Reaktion zwischen aromatischen Diazohydroxyden (oder Diazoanhydriden) und Benzol führt direkt zu Biarylen unter Stickstoffentwicklung, wenn eine mäßig konzentrierte wässrige Lösung des Natriumdiazotats ohne Zusatz heftig mit Benzol in der Kälte gerührt wird. Der Erfolg beruht nach GOMBERG darauf, daß das durch Hydrolyse gebildete Diazohydroxyd in Benzol gelöst wird⁷. Als Reduktionsmittel kann auch Zinnchlorür⁸ und Alkohol⁹ Verwendung finden.

¹ SANDMEYER: Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 1633, 2650 (1884); 18, 1492, 1496 (1885).

² KORCZYŃSKI, VITAN: Roczniki Chem. 1921, 1, 1406. — KORCZYŃSKI, FENDRICH: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 183, 421 (1926).

³ GATTERMANN, EHRHARDT: Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 1218 (1890).

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 1880 (1890).

⁵ GATTERMANN, CRANTZLER: Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 1086 (1892).

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1876 (1896); Liebigs Ann. Chem. 332, 38 (1904).

⁷ GOMBERG, BACHMANN: J. Amer. chem. Soc. 46, 2339 (1924); 48, 1372 (1926).

⁸ CULEMANN, GASIOROWSKY: J. prakt. Chem. (2) 40, 17 (1889).

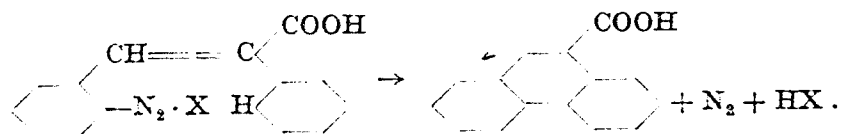
⁹ P. GRIESS: Liebigs Ann. Chem. 127, 79 (1866).

Werden aromatische Diazoverbindungen in schwefelsaurer Lösung mit **Kupferpulver** unter starkem Zusatz von Alkohol erhitzt, so spalten sich Stickstoff und der Mineralsäurerest ab, und es entsteht Diphenyl¹. Die Bildung erfolgt nur dann, wenn genügend Alkohol zur Lösung des gebildeten Benzols vorhanden ist. Löst man den Diazokörper in möglichst wenig Essigsäureanhydrid und versetzt mit Kupferpulver, so wird eine Ausbeute von 50% an Diphenyl erhalten².

Diphenyl entsteht gleichfalls beim Zersetzen von Benzoldiazoniumsalzen mit **Kupferbronze** in wässriger *Ameisensäure* oder einem Gemisch von Eisessig-Eisameisensäure als Reduktionsmittel³. Hier bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe des Biaryls stehen, sondern führt darüber hinaus unter „Paraverkettung“ zu höheren Gliedern (Terphenyl, Quater- und Quinquiphenyl).

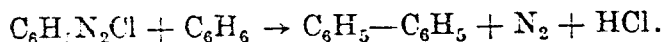
Auch durch Anwendung von Zinkstaub oder Eisenpulver kann Diphenyl gebildet werden. Die Ausbeute wird verbessert, wenn man **Kupfersulfatlösung** hinzufügt. Das durch Zink ausgefällte *Kupfer* wirkt in begünstigender Weise auf den Reaktionsverlauf⁴.

Ein spezieller Fall ist die von PSCHORB aufgefundene intermolekulare Ringschlußreaktion⁵. Diazotierte α -Phenyl-*o*-amino-zimtsäure spaltet beim Schütteln mit **Kupferpulver** in schwefelsaurer Lösung Stickstoff und Mineralsäure ab und kondensiert sich zu Phenanthren-9-carbonsäure.



Diese Synthese hat allgemeine Anwendbarkeit. Sie hat häufig auch ohne Zusatz von Kupferpulver zum Ziel geführt. GRAEBE⁶ erhielt aus 5 g *o*-Aminobenzophenon über die Diazoverbindung in wässriger Lösung 4 g Fluorenon und 0,3 g *o*-Oxy-benzophenon.

Wird eine Suspension eines festen Diazoniumchlorids in einem Überschuß eines aromatischen Kohlenwasserstoffs oder mit verschiedenen heterocyclischen Verbindungen erwärmt, so entwickelt sich Stickstoff unter Bildung einer arylierten Verbindung⁷. So können Benzol, Toluol, Naphthalin und Diphenyl erfolgreich umgesetzt werden. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe reagieren sehr träge; die Reaktion wird jedoch lebhaft und zugleich die Ausbeute günstig beeinflusst, wenn dem Gemisch **Aluminiumchlorid** hinzugefügt wird. Auch Thiophen konnte zusammen mit Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht werden. hingegen reagieren Pyridin und Chinolin leichter, so daß hier ein Zusatz überflüssig ist.



c) Arylierung ungesättigter Aldehyde, Ketone und Säuren.

α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen (ungesättigte Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren und ihre Derivate) reagieren nach MEERWEIN⁸ unter geeigneten

¹ GATTERMANN, EHRHARDT: Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 1218 (1890).

² KNOEVENAGEL: Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 2049 (1895).

³ GERNGROSS, DUNKEL: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 740 (1924). — GERNGROSS, SCHAKOW, JONAS: Ebenda 57, 747 (1924).

⁴ GATTERMANN, EHRHARDT: Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 1218 (1890).

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 496 (1896); 33, 176 (1900); 39, 3106 (1906). — PSCHORB, WOLFES: Ebenda 33, 162 (1900). — PSCHORR, JACKEL: Ebenda 33, 1826 (1900).

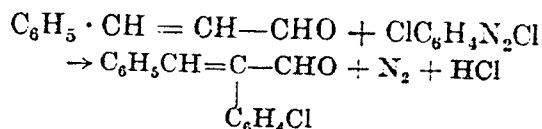
⁶ GRAEBE, ULLMANN: Liebigs Ann. Chem. 291, 16 (1896).

⁷ NOCHLAN, BERGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 1994 (1893).

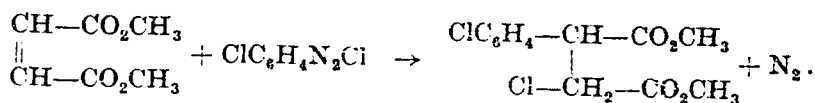
⁸ MEERWEIN, BÜCKNER, VAN EMSTER: J. prakt. Chem. (2) 152, 237 (1939).

Bedingungen mit aromatischen Diazoverbindungen. Es entstehen keine Azofarbstoffe, vielmehr wird im Laufe der Reaktion der Diazostickstoff quantitativ abgespalten und in der Mehrzahl der Fälle das am α -ständigen Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoffatom durch die der angewandten Diazoverbindung zugrunde liegende Arylgruppe ersetzt.

Aus Zimtaldehyd und *p*-Chlordiazoniumchlorid entsteht z. B. α -(*p*-Chlorphenyl)zimtaldehyd.



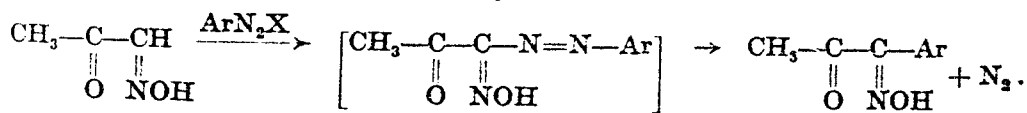
In anderen Fällen entstehen neben den α -arylierten Carbonylverbindungen oder an ihrer Stelle die Anlagerungsprodukte der beim Zerfall der Diazohaloide auftretenden Reste: der Arylrest und das Halogen werden an die Kohlenstoffdoppelbindung addiert. Malein- und Fumarsäure liefern mit *p*-Chlorbenzoldiazoniumchlorid die stereoisomeren Formen des α -(*p*-Chlorphenyl)- β -chlorbernsteinsäureesters.



Die Umsetzung der Diazoverbindungen mit den ungesättigten Carbonylverbindungen erfolgt nach MEEERWEIN in schwach mineral-saurer, essigsaurer oder chloressigsaurer Lösung unter Zusatz von Natriumacetat, Pyridinacetat oder der Alkalisalze anderer schwacher Säuren, z. B. der zu arylierenden Carbonsäure. Zur besseren Durchmischung wird die Diazoniumsalzlösung mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt. Es scheint nach MEEERWEIN, daß dem Aceton außer seiner lösenden Eigenschaft noch eine spezifische, die Reaktion begünstigende Wirkung zukommt, die am Beispiel des Cumarins noch vom Pyridin und Acetonitril übertroffen wird. Andere mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie Alkohol und Dioxan erwiesen sich als unbrauchbar.

Ein Zusatz von Cuprisalzen begünstigt den Ablauf der Reaktion außerordentlich. Cuprosalze besitzen anscheinend keine oder doch nur eine erheblich geringere katalytische Wirksamkeit. Die Art der katalytischen Wirkung der Cuprisalze ist noch ungeklärt. Sie beruht nicht auf der Bildung von Halogenosäuren, da sich die Diazoniumsalze der Halogenosäuren durch eine bemerkenswerte Beständigkeit auszeichnen.

Nach BORSCHÉ¹ ergibt die Umsetzung von aromatischen Diazoniumsalzlösungen mit Isonitrosoaceton in alkalischer Lösung über die unbeständigen Azoaldoxime etwa 30% Acetyl-benzoyl- α -monoxim.



Eine wesentlich höhere Ausbeute wird erzielt, wenn man nach PHILIPPS² in saurer Lösung und bei Anwesenheit von Schwermetallkatalysatoren wie Kupfer- oder Kobaltsulfat arbeitet.

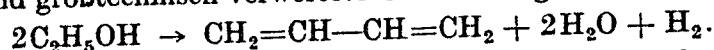
Mit dem gleichen Erfolg, wenn auch mit sinkender Ausbeute, kann Kupfersulfat durch Kupferpulver (Naturkupfer C) oder Mischungen des Kupfersulfats mit anderen Schwermetallsalzen wie Zinksulfat oder Mangansulfat ersetzt werden. Gut wirkt auch das Kupfersalz der Isonitrosoverbindung.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 737 (1907).

² Liebigs Ann. Chem. 523, 285 (1930).

IV. Kondensation unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff.

Die wichtigste hierher gehörige Reaktion ist die von S. W. LEBEDEV¹ ausgearbeitete und großtechnisch verwertete Überführung von Alkohol in Butadien:



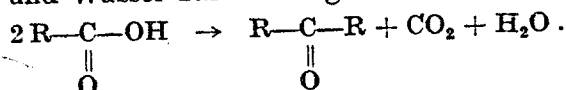
Als Katalysator wird ein Gemisch von dehydrierenden und dehydratisierenden Stoffen, und zwar am besten im Verhältnis 3 : 1 benutzt. Angegeben werden z. B. $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, Floridin— ZnCl_2 . Die beste Reaktionstemperatur liegt bei 400°. Die Ausbeute an Butadien beträgt knapp die Hälfte der theoretischen. Als Nebenprodukt entstehen u. a. Kohlenwasserstoffe (vor allem Äthylen und Butylen), Äther (Diäthyl- und Äthylbutyläther), Alkohole (*n*-Butylalkohol, Crotylalkohol und höhere Alkohole), Aldehyde (vor allem Acetaldehyd) und Ketone. Die Reaktion wird wohl über Acetaldehyd hinweg verlaufen², dessen Kondensation mit Alkohol zu Butadien über Aluminiumoxyd schon von OSTROMYSSLENSKY³ beschrieben wurde.

Während andere aliphatische Alkohole über den gleichen Katalysatoren keine oder nur in geringem Umfang Dienkohlenwasserstoffe liefern, gibt ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Äthyl- und Propylalkohol neben Butadien beträchtliche Mengen von Pentadien (Piperylen), so daß seine Darstellung auf diesem Wege aussichtsreich erscheint⁴.

V. Kondensation unter Abspaltung von Kohlendioxyd (und Wasser oder Alkohol).

1. Allgemeines.

Die Fettsäuren sind der Wärme gegenüber mit Ausnahme der Ameisensäure sehr beständig. Im Kontakt mit Metallen und insbesondere mit Metalloxyden werden sie jedoch bei tieferen Temperaturen zersetzt, wobei es unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser zur Bildung von Ketonen kommen kann.



Die trockene Destillation von Salzen organischer Säuren zur Gewinnung von Ketonen kann katalytisch gestaltet werden und besitzt dann den Vorteil kontinuierlichen Arbeitens. Das Verfahren beruht darauf, daß die Dämpfe flüchtiger Säuren unter geeigneten Temperaturen über den Katalysator geleitet und hierbei zersetzt werden. Höhere Fettsäuren, die über 300° sieden, sind auch in flüssiger Phase unter der Einwirkung von Zusätzen in die Ketone überzuführen.

In gleicher Weise wirken Katalysatoren auf ein Gemisch der Dämpfe zweier Säuren ein unter Bildung unsymmetrischer Ketone. Wie bei der Calcination der Salze von Carbonsäuren entstehen dabei auch symmetrische Ketone, deren Entstehen durch geeignete Reaktionsbedingungen zurückgedrängt werden kann.

Auch aromatische und aliphatisch-aromatische Ketone werden durch Zersetzung von Carbonsäuren erhalten, wenn wenigstens die eine der verwendeten Säuren eine aromatische, z. B. Benzoesäure, ist. Die gemischt-aromatischen Ketone sind zum Teil überhaupt nicht durch Destillation der Salze zugänglich.

Nicht nur die Carbonsäuren selbst sind in Ketone überführbar. Auch andere Verbindungen, die durch Zersetzung oder vorangehende Umwandlung des Mole-

¹ F. P. 665917, Chem. Zbl. 1930 I, 3484; Russ. P. 35182, ebenda 1935 I, 2255; Übersicht über das Verfahren: Chemiker-Ztg. 60, 313 (1936).

² S. W. LEBEDEV, GORIN, CHUORETZKAJA: Chem. Zbl. 1936 I, 1131.

³ J. russ. physik.-chem. Ges. 47, 1494 (1915); Chem. Zbl. 1916 I, 831.

⁴ W. P. KRAUSE, SLOBODIN: Chem. Zbl. 1937 I, 2579.

Kondensation unter Abspaltung von Kohlendioxyd (und Wasser oder Alkohol). 507

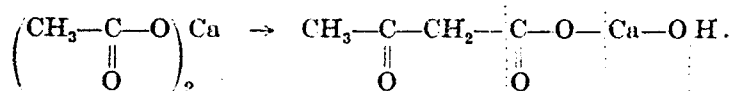
küls intermediär die Stufe der Carbonsäure durchlaufen können, wie z. B. Säureanhydride, Ester, Aldehyde, Alkohole, Äther und das Acetylen, lassen sich in gleicher Weise umwandeln.

Der Mechanismus der katalytischen Ketonsynthese ist noch nicht geklärt, und es ist fraglich, ob alle zu beobachtenden Erscheinungen sich durch ein Schema wiedergeben lassen.

SENDERENS¹ setzt die katalytische Funktion der Metallverbindungen in Parallele zu der entsprechenden Zersetzung der Calciumsalze der Säuren. An der Kontaktfläche tritt vorübergehend Bildung des betreffenden Salzes ein, das unter den herrschenden Temperaturbedingungen sogleich wieder zerfällt unter Rückbildung des Katalysators, so daß der kontinuierliche Prozeß eine unbeschränkt lange Spaltung der übergeleiteten Säure bewirkt. Wenn auch die Salzbildung bei den Temperaturen der katalytischen Reaktion nicht wahrnehmbar ist, so reagieren beispielsweise Zinkoxyd und Essigsäure unterhalb 280° ausschließlich unter Bildung von Zinkacetat. Oberhalb dieser Temperatur beginnt die Zersetzung des Acetats zu Aceton. Zwei Faktoren sind danach für eine gute Ketonausbeute maßgeblich: Die Bildung eines Salzes mit dem Katalysator und die Zersetzung dieses Salzes. Bildet sich das Salz leicht und zersetzt es sich bei Temperaturen, die tief genug liegen, so daß sich die Ketone ohne pyrogene Zerfallsprodukte bilden, so kann es zu einer vollständigen Umwandlung der Säure in das entsprechende Keton kommen.

Während SENDERENS die Primärreaktion in der Salzbildung der Säure mit dem Katalysator sieht, konnten CAMPARDOU und Mitarbeiter zeigen, daß die zur Ketonisierung geeigneten Metalloxyde auch die Säuren in Anhydride umzuwandeln vermögen, die leichter noch als die Säuren in Ketone zerfallen. Sie nehmen deshalb mit SABATIER und MAILHE an, daß die erste Stufe der Umwandlung der Säuren zum Keton in der Dehydratisierung zum Anhydrid beruht, das nun mit dem Katalysator ein leicht zersetzliches Salz bildet.

Die Zersetzung des Salzes unter Bildung von Keton und Kohlendioxyd verläuft nach NEUNHOEFFER² über die Stufe einer β -Ketosäure, die in zweiter Stufe decarboxyliert wird:



Die intermediär auftretende β -Ketosäure läßt sich in einzelnen Fällen isolieren bzw. nachweisen.

Nicht in Übereinstimmung mit der Theorie der Salzbildung für die katalytische Ketonsynthese und der Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Leichtigkeit des Zerfalls des Salzes der verschiedenen Metalloxyde scheinen die Befunde zu stehen, nach denen der Wirkungsgrad eines Katalysators für diese Reaktion abhängig ist von der Art der Darstellung des Katalysators und diese von gleicher, wenn nicht von noch größerer Bedeutung sein kann als das Metall selbst, aus dem der Katalysator besteht (ADKINS, TAYLOR).

Wenn SABATIER und SENDERENS die Zersetzung des Salzes für einen bestimmenden Faktor halten, so bleibt schwer verständlich, warum beispielsweise das Acetat aus einem Metalloxyd unbeständiger sein soll, wenn man dieses aus einer Lösung fällt, als wenn das Oxyd auf irgendeinem anderen Wege hergestellt wurde. Es scheint demnach, daß der Zustand der Oberfläche des Katalysators für die Ketonbildung aus Säuren entscheidender sein kann, als die Beständigkeit hypothetischer Zwischenstufen.

¹ SABATIER, SENDERENS: Ann. Chimie et Physique (8) 4, 476 (1905).

² NEUNHOEFFER, PASCHKE: Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 919 (1939).

2. Ketone aus Monocarbonsäuren.

Während es möglich ist, mit sehr vielen Kontaktstoffen Essigsäure in guter Ausbeute in Aceton überzuführen, sind nur wenige Katalysatoren geeignet, Ketone anderer Säuren generell darzustellen.

Metalle sind zur Ketonisierung von Carbonsäuren wenig geeignet. Unedle Metalle geben unter Wasserstoffentwicklung mit der Säure primär das Salz, aus dem bei der Zersetzung das Metalloxyd entsteht. Dieses Metalloxyd vermag dann katalytisch weiter zu reagieren. Diese Metalle wirken also wie ihre Oxyde. Edlere Metalle beeinflussen den Zerfall der Säure erst bei hohen Temperaturen oder besitzen eine zu große chemische Aktivität, so daß gebildetes Keton weitgehend oder vollständig zerfällt.

Kupfer¹ wirkt nur schwer auf Säuren ein. Ihre Zersetzung verläuft keineswegs eindeutig. Fettsäuren mit 1÷6 Kohlenstoffatomen bilden gasförmige Produkte, Wasser und etwas Keton; höhere Säuren geben petroleumartige Produkte. Essigsäure beginnt sich bei 260°, stärker bei 400° zu zersetzen; während hier noch ziemlich viel Aceton entsteht, ist Kupfer für die Ketonisierung von Propionsäure und Buttersäure unbrauchbar.

Nickel² zeigt Säuredämpfen gegenüber eine große chemische Aktivität, die zu einer Zersetzung des Moleküls führt, ohne daß es gelingt, das Keton zu fassen.

Die Anwendbarkeit der *Metallverbindungen* für die katalytische Ketonbildung aus Fettsäuren geht auf JAHN³ und SQUIBB⁴ zurück. JAHN ließ die Dämpfe von Essigsäure und Buttersäure oberhalb 300° über Zinkstaub streichen. Mit Essigsäure erhielt er Aceton, mit Buttersäure ein Gemisch von Butyron, Dimethylbutyron und gasförmigen Reaktionsprodukten. SQUIBB leitete Essigsäure über Bariumcarbonat bei etwa 600°. Die Ausbeute an Aceton betrug 80÷90% der Theorie. Später sind systematische Untersuchungen über diese Klasse von Katalysatoren insbesondere von SENDERENS, SABATIER und MAILHE ausgeführt worden.

Bei der Essigsäure ist der katalytische Einfluß basischer Bestandteile für die Acetonbildung außerordentlich förderlich. Bei 450° und 50stündigem Erhitzen erhielten NEUNHOEFFER und PASCHKE⁵ im Quarzrohr eine Acetonausbeute von 35%, in einem Hartglasrohr von 81%. Bei 350° und 50stündigem Erhitzen entstanden 3,5% Aceton, während sie unter den gleichen Bedingungen bei einem Zusatz von Natriumacetat nahezu die theoretische Ausbeute erhielten. Bei 300° ist ohne Natriumacetat eine Reaktion mit Sicherheit nicht mehr feststellbar, während in dessen Gegenwart noch eine Umsetzung von 39,5% erfolgt.

Zink⁶, **Cadmium**⁷ und ihre Oxyde⁷ und Carbonate, entwässertes Chromhydroxyd⁸, Eisenoxyde⁹ und die Mehrzahl der Metalloxyde sollen nach MAILHE¹⁰

¹ SABATIER, MAILHE: Ann. Chimie et Physique (8) 4, 1000 (1905). — SABATIER, SENDERENS: Ebenda (8) 4, 476 (1905). — MAILHE: Chemiker-Ztg. 32, 229, 244 (1908); 33, 242, 253 (1909). — MAILHE: Caoutchouc et Guttapercha 19, 11473, 11509 (1922). — Siehe auch MAILHE: Ann. Chimie et Physique (9) 17, 304 (1922).

² MAILHE: Chemiker-Ztg. 32, 229 (1908). ³ Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 2107 (1880).

⁴ J. Amer. chem. Soc. 17, 187 (1895); 18, 231 (1896).

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 919 (1939).

⁶ MAILHE: Chemiker-Ztg. 32, 229 (1908); 33, 242, 253 (1904); Bull. Soc. chim. France (4) 5, 616 (1909); (4) 13, 666 (1913). — JAHN: Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 2107 (1880). — IPATJEW: J. russ. physik.-chem. Ges. 36, 760 (1904); 40, 514 (1908).

⁷ MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4) 13, 666 (1913); (4) 15, 321 (1914); siehe IPATJEW, Ann. 6. — SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4) 5, 912 (1909); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 267 (1913).

⁸ MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4) 5, 616 (1909). — SENDERENS: Ebenda (4) 5, 906 (1909); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 273 (1913).

⁹ MAILHE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 157, 219 (1913); Bull. Soc. chim. France (4) 15, 324 (1914). — SENDERENS: Ann. Chimie et Physique (8) 28, 275 (1913).

¹⁰ Bull. Soc. chim. France (4) 5, 612, 814 (1909); (4) 13, 666 (1913).

geeignet sein, allgemein Säuren in die entsprechenden Ketone überzuführen. SENDERENS¹ zeigte jedoch, daß dieses nicht der Fall ist. Alle diese Metalloxyde sind nur mittelmäßige Katalysatoren. Die Ausbeuten an Aceton aus Essigsäure sind durchweg sehr gut, mit Propionsäure läßt die Reaktion aber schon nach, mit Buttersäure werden die Ausbeuten schlechter, und mit Säuren verzweigter Kette wie *i*-Buttersäure und *i*-Valeriansäure sind die erhaltenen Ketonmengen äußerst mäßig. Auch bei der Darstellung aliphatisch-aromatischer Ketone ist der gleiche Abfall der Ausbeute mit Zunahme der Kohlenstoffzahl der aliphatischen Komponente zu beobachten. Die genannten Oxyde sind gute Katalysatoren zur Bildung von Acetophenon aus Benzoesäure und Essigsäure, schlechte Katalysatoren für die Ketonbildung mit Säuren verzweigter Kette.

Den gleichen katalytischen Wirkungsbereich haben Tonerde², Ceroyd³ und die Sauerstoffverbindungen der Erdalkalien⁴: Oxyde, Hydroxyde, Carbonate und Acetate. Verhältnismäßig gute Resultate erzielten SABATIER und MAILHE⁵ mit gefällttem Calciumcarbonat bei 450 ÷ 500°:

Aus 2 Mol Essigsäure und 1 Mol Benzoesäure entstehen damit 0,65 Mol Acetophenon neben 1,3 Mol Aceton. Bei Anwendung gleicher Molverhältnisse bildet sich Äthylphenylketon aus Benzoesäure und Propionsäure mit 75proz. Ausbeute. Gepulvertes Calciumcarbonat ist schon zur Ketonisierung von Propionsäure wenig geeignet.

Säure	Symm. Keton %
Essigsäure	fast 100
Propionsäure	86
<i>n</i> -Buttersäure	77
<i>i</i> -Buttersäure	35
<i>n</i> -Valeriansäure	33
<i>i</i> -Valeriansäure	25

Calciumhydroxyd zusammen mit Magnesiumhydroxyd haben zur technischen Darstellung von Aceton Anwendung gefunden⁶.

Titanoxyd⁷ und Zinnoxid⁸ zersetzen organische Säuren lebhaft. Aber selbst mit Essigsäure werden nur mittelmäßige Ausbeuten erhalten. Die primär entstehenden Ketone werden weiter abgewandelt. So erhielten BISCHOFF und ADKINS mit Titanoxyd nicht mehr als ein Drittel der umgesetzten Essigsäure an Aceton, berechnet auf gebildetes Kohlendioxyd. Hingegen ergaben Titanacetat und Thoriumacetat⁹ unter vielen zur Darstellung von Aceton aus wässriger Essigsäure untersuchten Katalysatoren die besten Ergebnisse.

Auch blaues Wolframoxyd¹⁰ gibt selbst mit Essigsäure bei 440° nur wenig Keton. Kupferoxyd¹¹ wird mit Essigsäure bei 300° leicht zum Kupfer reduziert.

¹ Ann. Chimie et Physique (8) 28, 243 (1913); Bull. Soc. chim. France (4) 5, 905 (1909); (4) 15, 84 (1914).

² SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 146, 1211 (1908); Bull. Soc. chim. France (4) 3, 824 (1908); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 281 (1913). — IPATJEW: J. russ. physik.-chem. Ges. 40, 514 (1908).

³ SENDERENS: Ann. Chimie et Physique (8) 28, 276 (1913).

⁴ CONROY: Rev. gén. Sci. pures appl. 13, 563 (1902). — SQUIBB: J. Amer. chem. Soc. 17, 187 (1895); 18, 231 (1896). — IPATJEW, SCHULMANN: J. russ. physik.-chem. Ges. 36, 764 (1904). — IPATJEW: Eberda 40, 512 (1908). — SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 149, 213 (1909); Bull. Soc. chim. France (4) 5, 905 (1909); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 266, 282 (1913). — DARRIN: Ind. Engng. Chem. 7, 927 (1915). — KOCHAKIAN: J. chem. Educat. 9, 1649 (1932). — BERGSTRÖM, CEDERQUIST: Chem. Zbl. 1933 I, 4034.

⁵ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 156, 1730 (1913); Bull. Soc. chim. France (4) 18, 320 (1913).

⁶ MATHESON: Canad. Chem. Process Ind. 3, 258 (1919).

⁷ SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 150, 703 (1910); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 277 (1913). — BISCHOFF, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 47, 807 (1925).

⁸ SENDERENS: Ann. Chimie et Physique (8) 28, 280 (1913).

⁹ JERCHOW, PRIDORIGIN: Chem. Zbl. 1937 II, 1660.

¹⁰ SENDERENS: Ann. Chimie et Physique (8) 28, 280 (1913).

¹¹ SENDERENS: Ann. Chimie et Physique (8) 28, 272 (1913).

Damit wird im gleichen Maße die Zersetzung der Säure vermindert, da Kupfer diese erst oberhalb 400° anzugreifen vermag.

Während alle bisher genannten Metalloxyde, wenn man vom Zinn- und Wolframoxyd absieht, nur Aceton und Acetophenon in sehr guter Ausbeute zu bilden vermögen, können alle Fettsäuren generell in *symmetrische, unsymmetrische* und *aliphatisch-aromatische* Ketone mit Mangan(II)-oxyd und Uranoxyden in guter, mit Thoriumoxyd, Zirkonoxyd in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Mit Mangan(II)-oxyd¹, dargestellt bei 400° aus Mangancarbonat, erhielten SABATIER und M² HE² an symmetrischen Ketonen bei 400 ÷ 450°:

Säure	Symm. Keton %	Säure	Symm. Keton %
Essigsäure	100	Capronsäure	75
Propionsäure	100	<i>i</i> -Butylessigsäure	85
<i>n</i> -Buttersäure	90	Önanthsäure	78
<i>i</i> -Buttersäure	76	Pelargonsäure	65
<i>n</i> -Valeriansäure	80	Phenylessigsäure	85
<i>i</i> -Valeriansäure	70		

Seine Verwendung ist auch wegen seines geringen Preises und seiner hohen Aktivität empfehlenswert.

ZELINSKI und Mitarbeiter³ erhielten gemischte Ketone alicyclischer Carbonsäuren mit einem Mischkatalysator aus Mangan(II)-oxyd und Zinkoxyd. Zur Darstellung von Aceton können auch manganhaltige Mineralien Verwendung finden⁴.

Thoriumoxyd⁵ wird durch Erhitzen des Hydrats, Oxalats, Sulfats oder Nitrats erhalten. Dabei ist es gleichgültig, bei welchen Temperaturen das Oxyd hergestellt wurde. Alle Präparate zeigen gleiche Resultate. Es ist ausgezeichnet durch vorzüglich konstante Aktivität und leichte Wiederbelebung. Durchaus vergleichbar in seiner Wirkung mit dem Thoriumoxyd ist das Zirkonoxyd⁶. Es scheint jedoch gegen starkes Erhitzen etwas empfindlicher zu sein als Thoriumoxyd.

Uranoxyde, UO₃ und U₃O₈, unterscheiden sich kaum in ihren Resultaten⁶. Die Ausbeuten liegen etwas niedriger als beim Thorium- und Zirkonoxyd. Auch läßt die Aktivität leichter nach. Dies ist wahrscheinlich auf die Reduktion der Oxyde durch den bei der Reaktion entstehenden Wasserstoff zu UO₂ zurückzuführen.

Dagegen zeigen Salze des Aluminiums, wie Aluminiumsulfat, Aluminiumsilicat und Aluminiumphosphat, die den Alkoholen gegenüber stark dehydratisierend wirken, selbst mit Essigsäure nur eine Wirksamkeit, die sogar hinter der der Tonerde zurückbleibt. Kieselsäure zersetzt Essigsäure ebenfalls erst langsam bei 425°⁷.

¹ LALOMKIM: Chem. Zbl. 1930 II, 3398. — Schering-Kahlbaum AG.: F. P. 698230. CHAVANNE, SIMON: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 168, 1326 (1919).

² C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 158, 830 (1914).

³ ZELINSKY, RJACHINA: Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1932 (1924). — ZELINSKY, KASANSKY: Ebenda 60, 1101 (1927). ⁴ PASCAL, EBO: Mém. Poudres 22, 1 (1927).

⁵ SENDERENS: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 148, 927 (1909); 149, 213, 995 (1909); 150, 111, 702 (1910); 152, 384 (1911); Bull. Soc. chim. France (4) 5, 905 (1909); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 288 (1913). — BERGSTRÖM, CEDERQUIST: Chem. Zbl. 1933 I, 4034.

⁶ SENDERENS: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 149, 213 (1909); 150, 702 (1910); Bull. Soc. chim. France (4) 5, 905 (1909); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 291, 293 (1913).

⁷ SENDERENS: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 146, 1211 (1908); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 287 (1913).

MAILHE¹ untersuchte die Wirkung von Metallchloriden der Alkalien und der Erdalkalien bei etwa 600°. Bei Anwendung von Natriumchlorid erhielt er aus Essigsäure noch viel Aceton, aus den homologen Fettsäuren wenig Keton neben unzersetzter Säure. Calciumchlorid lieferte selbst Aceton nur in geringer Menge.

Holzkohle² zersetzt wässrige Essigsäure bei 300 ÷ 435° bis zu 60% zu Aceton. Die Acetonbildung ist begleitet von der Methanzeretzung der Essigsäure. Das Verhältnis beider Zersetzungsarten zueinander ist abhängig von der Temperatur und der Konzentration. Während aromatische Säuren wie Benzoesäure leicht zusammen mit Fettsäuren aliphatisch-aromatische Ketone ergeben, wird Benzoesäure für sich allein nur schwierig bei 550° angegriffen und zerfällt mit den meisten Katalysatoren hauptsächlich in Benzol und Kohlendioxyd. Von Benzophenon entsteht meist nur wenig neben Spuren von Anthrachinon³. Ohne Wirkung auf eine Umsetzung sind die Oxyde von Cer, Zirkon, Wolfram, Molybdän und Barium. Eine Abspaltung des Carboxyls erfolgt schnell mit Kupfer, Cadmiumoxyd, Cadmium, Titanoxyd und Zinkoxyd, langsam mit Thoriumoxyd, Chrom(III)-oxyd, Aluminiumoxyd (siehe Abschnitt ULMANN, S. 150).

Nur wenige Zusätze sind geeignet, Benzoesäure als Hauptreaktion in Benzophenon überzuführen. Lithiumcarbonat ist hierfür neben Calciumcarbonat und Mangan(II)-oxyd der beste Katalysator. Aber auch in diesem Falle entsteht noch viel Benzol. Ebenso verhalten sich alle aromatischen Säuren, bei denen das Carboxyl direkt am Kern sitzt, wie die Toluylsäuren und Naphthoesäuren. Die aromatischen durch Substitution der Essigsäure gebildeten Säuren: Phenyl-essigsäure und Phenylpropionsäure lassen sich dagegen leicht wie die aliphatischen Carbonsäuren in die entsprechenden symmetrischen Ketone überführen.

Höhere Fettsäuren lassen sich in flüssiger Phase unter Zugabe einer äquivalenten Menge Eisen durch Erhitzen auf 360° in Ketone überführen, die meist mit Kohlenwasserstoffen verunreinigt sind. So wurde beispielsweise Stearon in einer Ausbeute von 80% der Theorie aus Stearinsäure erhalten⁴. Dieses Verfahren läßt sich rein katalytisch mit kleinsten Mengen Eisen bei höchstens 300° quantitativ gestalten⁵. Zur Beschleunigung der Ketonisierung höherer Fettsäuren sind die Kontaktsubstanzen, die die Ketonbildung niederer Fettsäuren in der Dampfphase fördern, nicht geeignet, sofern man eine Krackung verhindern will und die Reaktionstemperaturen genügend tief unter dem Siedepunkt der Säure hält.

So wurde durch 6stündiges Erhitzen von Stearinsäure auf 300° in Gegenwart von Kieselsäure, Titanoxyd, Thoriumoxyd, Kupfer- und Zinkoxyd u. a. nicht mehr als 6 ÷ 7% Keton erhalten; Cadmiumoxyd gab 13%, die Oxyde des Eisens, Aluminiums und Mangans, auf Kieselgur niedergeschlagen, 17 ÷ 24% Keton. Auch durch Steigerung der Temperatur auf 340 ÷ 360° konnte, solange in Glasgefäßen gearbeitet wurde, keine wesentliche Steigerung der Ausbeute erzielt werden. Hingegen verlief die Reaktion quantitativ beim Arbeiten in eisernen Gefäßen. Dabei wirkt die Gefäßwand katalytisch. Zusätze von technischen Eisensorten bewährten sich besser als solche aus reinem Eisen. Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure ließen sich in 3 Stunden bei Temperaturen zwischen 270 ÷ 300° quantitativ in die entsprechenden Ketone umwandeln.

¹ Bull. Soc. chim. France (4) 37, 305 (1925).

² KULTASHEV, KUDRJACHEWA: Chem. Zbl. 1925 II, 714.

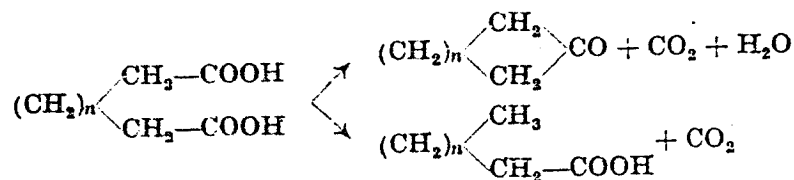
³ SABATIER, MAILHE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 159, 217 (1914). — SEN-DEBENS: Ebenda 150, 111 (1910).

⁴ EASTERFIELD, TAYLOR: J. chem. Soc. [London] 29, 2298 (1911).

⁵ GRÜN, UBRICH, KRZYCIL: Z. angew. Chem. 39, 421 (1926). — SCHLICHT, GRÜN: DRP. 295 657, 296 677.

3. Ketone aus Dicarbonsäuren.

ω -Dicarbonsäuren mit 6 und mehr Kohlenstoffatomen werden bei etwa 300° langsam zersetzt. Diese Zersetzung verläuft in zweierlei Weise: 1. unter Verlust von Kohlendioxyd und Wasser und Bildung eines cyclischen Ketons; 2. unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Übergang in gesättigte Monocarbonsäuren.



Die Ketonbildung ist nicht an die Anwesenheit von Kontaktstoffen gebunden. Adipinsäure, substituierte Adipinsäuren, Pimelinsäure, auch Phenylpropion- α -carbonsäure lassen sich ohne basische Zusätze in guter Ausbeute in die Ketone überführen¹. NEUNHOEFFER und PASCHKE¹ erhielten Cyclopentanon bei 300° in nahezu quantitativer Ausbeute. Um dem Einwand zu begegnen, daß das Alkali des Glases eine katalytische Wirkung ausübe, wurde aus einem Quarzrohr destilliert. Bei Sebacinsäure und Acelainsäure bleibt die Ausbeute an cyclischen Ketonen dagegen gering¹.

Zugabe äquivalenter Mengen Eisen können jedoch die einfache Decarboxylierung zugunsten der Ketonbildung vermindern. So ist ohne Katalysator bei der Zersetzung der Korksäure *n*-Heptylsäure das Hauptprodukt, während mit einer äquivalenten Menge Eisen und Baryt Suberon in einer Ausbeute von 40% der Theorie entsteht². Hingegen fanden HARRIES und WAGNER³ Eisen in der Anwendung zur Darstellung von Cyclopentanon wenig vorteilhaft. Auch β -Methylcyclopentanon entsteht ohne Zusatz in besserer Ausbeute als mit Eisen und Baryt².

VOGEL² untersuchte den Einfluß von Katalysatoren auf die Spaltung der Dicarbonsäuren: die Ausbeuten an Cyclopentanon, erhalten durch trockene Destillation der Adipinsäure (80%) und mit 5% Baryt (78%) unter vergleichbaren Bedingungen sind praktisch identisch. Baryt setzt jedoch die Zersetzungstemperatur etwas herab und beschleunigt die Zersetzung.

Außer einem Zusatz von Baryt³ und Mangancarbonat⁴ sind Thoriumoxyd und Mangan(II)-oxyd als Katalysatoren zur Darstellung cyclischer Ketone in der *Dampfphase* angewendet worden.

Wird der Dampf der Adipinsäure bei 350° über Mangan(II)-oxyd geführt, so entstehen 85% Cyclopentanon. Auf gleiche Weise ergibt β -Methyladipinsäure β -Methylcyclopentanon. Korksäure gibt nur wenig Suberon und setzt teerartige Massen auf dem Katalysator ab⁵. Thoriumoxyd ist weniger geeignet.

Versuche, die Ketonausbeute aus Sebacinsäure durch Zusätze von Aluminiumoxyd, Zinkchlorid, Kaliumbisulfat zu steigern, ergaben nur eine Verschlechterung⁶.

4. Ketone aus Säureanhydriden.

Säureanhydride sind, ohne daß ihre Anwendung Vorteile hätte, wie die entsprechenden Säuren mit geeigneten Kontaktstoffen quantitativ ketonisierbar.

¹ ASCHAN: Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1605 (1912). — NEUNHOEFFER, PASCHKE: Ebenda 72, 919 (1939).

² VOGEL: J. chem. Soc. [London] 1929, 721.

³ Liebigs Ann. Chem. 410, 36 (1915).

⁴ CHAVANNE, SIMON: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 168, 1326 (1919).

⁵ GODCHOT, TABOURY: Bull. Soc. chim. France (4) 25, 352 (1919). — GODCHOT: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 171, 1387 (1920).

⁶ ASCHAN: Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1609 (1912).

Kondensation unter Abspaltung von Kohlendioxyd (und Wasser oder Alkohol). 513

Nach SENDEBERNS¹ sind sie gegenüber einer pyrogenen Zersetzung etwas empfindlicher als Säuren.

Durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid in der Bombe bei 300° bildet sich neben einer teilweisen Zersetzung unter Abscheidung von Kohlenstoff wenig Aceton². Es scheint, daß ebenso wie bei analogen Versuchen mit Essigsäure der Gefäßwand eine katalytische Rolle zukommt.

Die Einwirkung fein verteilter Metalle auf die Anhydride der niederen Fettsäuren untersuchte MAILHE³. Cadmium und Cadmiumoxyd sollen diese ohne Nebenreaktionen in die entsprechenden symmetrischen Ketone überführen. Weniger einheitlich erfolgt die Umsetzung mit Nickel, Eisen, Kupfer, Zink⁴ und Zinkoxyd. Neben den Ketonen entstehen die Aldehyde, und es scheidet sich Kohlenstoff ab.

Calciumcarbonat zeigt etwa die gleiche Aktivität wie mit Säuren⁵: Aceton und Diäthylketon entstehen in sehr guter Ausbeute. Aus *i*-Valeriansäureanhydrid wurden 52% Diisobutylketon erhalten. Auch gemischte aliphatische und *aliphatisch-aromatische* Ketone sind zugänglich. *Benzoessäureanhydrid* liefert oberhalb 550° neben Zersetzungsprodukten ziemlich beträchtliche Mengen an Benzophenon. Mit Thoriumoxyd wurde kein Benzophenon erhalten⁶. Thorerde⁷ und Tonerde⁸ führen Essigsäureanhydrid glatt in Aceton über. Mit Eisenoxyden sind auch aliphatisch-aromatische Ketone dargestellt worden⁹.

Essigsäureanhydrid gibt mit Kaliumacetat bei 170–180° bis zu 24% der Theorie Aceton¹⁰, wenn dieses aus dem Gleichgewicht dauernd entfernt wird. Natriumacetat vermag das Kaliumsalz nicht zu ersetzen¹¹. Das Kaliumsalz wird bei diesem Vorgang zurückgewonnen, dagegen wird das Anhydrid in stärkerem Maße zerstört, als der entwickelten Kohlendioxydmenge entspricht. In gleicher Weise können auch andere Ketone je nach Art des angewendeten Anhydrids und des Kaliumsalzes dargestellt werden.

Bei der Zersetzung an einem glühenden Platindraht entsteht aus Essigsäureanhydrid außer Keten und Kohlenwasserstoffen auch Kohlendioxyd. Da Aceton in gleicher Weise in Keten übergeht, ist es möglich, daß an dem Platindraht zuerst Aceton gebildet wird, das dann weiter zerfällt¹².

5. Ketone aus Säureestern.

Die Spaltung der Ester einbasischer Fettsäuren durch einfache Temperaturerhöhung ohne Mithilfe eines Katalysators erfolgt schwer. Sie geht nur langsam vor sich, und man muß sehr hohe Temperaturen anwenden, die zu einem Zerfall der Moleküle führen. So wird Äthylacetat beim Durchleiten durch ein Rohr bei 430° noch nicht angegriffen¹³. Dabei entstehen im allgemeinen aus solchen Estern, die am Kohlenstoffatom, das der Hydroxylgruppe benachbart steht,

¹ Ann. Chimie et Physique (8) 28, 254 (1913).

² BAMBERGER: Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 3517 (1910).

³ Bull. Soc. chim. France (4) 5, 814 (1909).

⁴ Siehe auch JAHN: Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 2107 (1880).

⁵ SABATIER, MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 156, 1730 (1913); Bull. Soc. chim. France (4) 13, 320 (1913).

⁶ SENDEBERNS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 150, 111 (1910).

⁷ CAMPARDOU, SÉON: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 186, 591 (1928).

⁸ SENDEBERNS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 148, 927 (1909).

⁹ MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4) 15, 324 (1914).

¹⁰ LUCE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 177, 1306 (1923).

¹¹ PERKIN: J. chem. Soc. [London] 49, 317 (1886).

¹² SCHMIDLIN, BERGMANN: Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 2821 (1910).

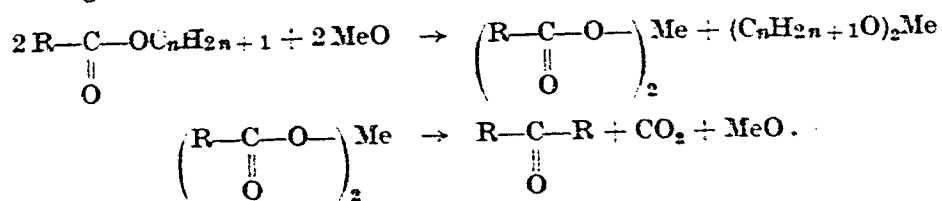
¹³ SENDEBERNS: Bull. Soc. chim. France (4) 6, 826 (1908); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 248 (1913).

ein Wasserstoffatom tragen, Olefine, Säuren und sekundäre Zerfallsprodukte: Essigsäure und die entsprechenden Olefine sind die Hauptprodukte bei der Pyrolyse von Äthylacetat und *i*-Butylacetat bei 525–550° bzw. 360°¹.

Die Gegenwart von Katalysatoren erleichtert die Spaltung der Ester erheblich. Wirkt der Katalysator auf die primär entstandene Säure ein, so kann es unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd zur Ketonbildung kommen.

Nickel² zersetzt Äthylacetat ab 300°, ohne daß, wie auch bei der Einwirkung auf Fettsäuren selbst, Aceton erhalten wird.

Der Zerfall der Ester unter der Einwirkung basischer Katalysatoren erfolgt nach SABATIER und MAILHE³ primär unter Salzbildung mit der Säure des Esters und Bildung eines Alkoholats:



Der weitere Verlauf der Reaktion hängt dann in spezifischer Weise von der Art des angewendeten Katalysators und der Beständigkeit dieser primär entstandenen Salze ab. Durch Zersetzung der Metallsalze der Säuren können Ketone entstehen. Demnach verhalten sich die Ester wie Gemische aus Alkohol und Säure.

Tonerde^{3, 4} gibt bei 380–420° annehmbare Ausbeuten an Aceton. Während jedoch mit Tonerde die Ketonausbeuten aus den homologen Fettsäuren stark abfallen, sind die Ergebnisse mit den entsprechenden Estern auch noch mit Äthylbutyrat befriedigend.

Entgegen der Annahme einer spezifischen Wirkung der Metalloxyde SABATIERS konnte ADKINS⁵ die weitgehende Abhängigkeit des Verlaufs der Reaktion von der Darstellungsweise des Katalysators zeigen. So sind Aluminiumoxyd-katalysatoren aus Aluminiumisopropylat besonders geeignet zur Spaltung des Äthylacetats in Aceton, während Katalysatoren aus ungeglühten Aluminiumhydroxyden eine stark kondensierende Wirkung beispielsweise auf Aceton ausüben. Aluminiumsulfat⁶ hingegen spaltet zwar Äthylacetat bei 360–450° auf, läßt jedoch die Säure intakt.

Thoriumoxyd⁷, das zur Ketonisierung der freien Carbonsäuren so gut geeignet ist, führt auch die Ester der Fettsäuren in die entsprechenden Ketone über. Dabei scheint die Zersetzung des Alkohols sehr komplexer Natur zu sein, so daß SENDERENS⁸ mit Äthylacetat eine Flüssigkeit ohne festen Siedepunkt erhielt.

¹ HURD, BLUNCK: J. Amer. chem. Soc. 60, 2419 (1938).

² PEARCE, OTT: J. physic. Chem. 28, 1201 (1924); 31, 102 (1927).

³ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 152, 669 (1911); 154, 49 (1912). — MAILHE: Chemiker-Ztg. 34, 1173, 1182 (1910); 37, 777 (1913).

⁴ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4) 5, 482 (1909); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 250 (1913). — MAILHE: Caoutchouc et Guttapercha 22, 12937 (1925). — CAMPARDOU, SÉON: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 186, 591 (1928).

⁵ J. Amer. chem. Soc. 44, 2175 (1922). — ADKINS, KRAUSE: Ebenda 44, 385 (1922). — ADKINS, NISSEN: Ebenda 46, 130 (1924).

⁶ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4) 3, 827 (1908); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 249 (1913).

⁷ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4) 5, 482 (1909); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 250 (1913). — SABATIER, MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 152, 669 (1911); 154, 49 (1912). — MAILHE: Chemiker-Ztg. 34, 1173, 1182 (1910); 37, 777 (1913). — CAMPARDOU, SÉON: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 186, 591 (1928).

⁸ Ann. Chimie et Physique (8) 28, 253 (1913).

Kondensation unter Abspaltung von Kohlendioxyd (und Wasser oder Alkohol). 515

KAGAN und Mitarbeiter¹ erhielten bei 400–450° aus Äthylacetat mit Zinkchromit (ZnO · Cr₂O₃) etwa 50% Aceton.

*Titinoxid*² und *Borsäureanhydrid*³ dagegen haben nur eine geringe Wirkung auf den Säurebestandteil des Esters. Sie spalten die Ester, dehydratisieren den entstehenden Alkohol und lassen die Säure weitgehend unangegriffen: Valeriansäure-Äthylester zersetzt sich oberhalb 400° mittels Borsäureanhydrid ausschließlich zu Äthylen und freier Valeriansäure.

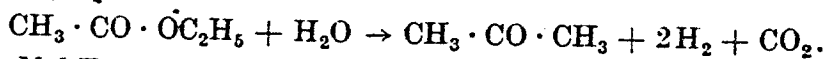
Ester der *Benzoessäure* und *cyclischer Säuren* lassen sich auch mit *Thoriumoxyd* nicht in die Ketone überführen: Benzoessäureäthylester wird oberhalb 400° durch Thoriumoxyd aufgespalten in Benzoessäure und Äthylen, also in gleicher Weise wie beim Erhitzen über 300° im Einschmelzrohr⁴.

Ester der *Dicarbonensäuren* werden wie die Ester der Monocarbonsäuren durch basische Katalysatoren leicht aufgespalten. Tonerde soll nach SENDERENS bei 400° aus Bernsteinsäureäthylester das cyclische Diketon, Cyclohexadion, bilden⁵. SABATIER und MAILHE⁶ konnten jedoch weder mit Thorerde noch mit Tonerde dieses Reaktionsprodukt fassen. Sie erhielten neben Äthylen und Kohlendioxyd Bernsteinsäureanhydrid.

Glutarsäure- und Adipinsäureäthylester zerfallen mit Tonerde bei 270 bzw. 300° in Säure und Olefin⁷. Bei höheren Temperaturen würde sich die Adipinsäure in Cyclopentanon umgewandelt haben.

6. Aceton aus Acetylen, Äthylalkohol, Diäthyläther, Acetaldehyd oder Äthylacetat mit Wasserdampf.

Aus 2 Mol trockenem Äthylacetat wird nach dem Schema von SABATIER und MAILHE⁸ 1 Mol Aceton erhalten. In Gegenwart von *Wasserdampf* dagegen tritt durch Verseifung und unter der *oxydativen* Wirkung des Wassers auf den Alkohol folgende Reaktion ein⁹:



Aus einem Mol Ester entsteht ein Mol Aceton, nämlich je ein halbes Mol aus Essigsäure und Äthylalkohol, die aus dem Äthylacetat entstehen.

Beim Durchströmen von Äthylacetat mit Wasserdampf bei 450° durch eine Schicht von Zinkchromit (ZnO, Cr₂O₃) betrug die Ausbeute 64% der Theorie⁹.

Aceton kann auch direkt aus *Acetylen* und Wasserdampf erhalten werden. Hierbei entstehen insbesondere bei tiefen Temperaturen (unterhalb 400°) mit den meisten Katalysatoren wechselnde Mengen an *Acetaldehyd*, Äthylacetat und Essigsäure. Wird die Temperatur über 400° erhöht, so nehmen die auftretenden Zwischenprodukte ab, und es tritt Aceton in steigender Menge auf. Diese Verbindungen sind nach KAGAN und Mitarbeitern⁹ Zwischenprodukte der Acetonbildung aus Acetylen, und alle sind, wie auch *Äthylalkohol* und *Di-*

¹ KAGAN, SOBOLEW, LUBERSKY: Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1140 (1935).

² MAILHE: Caoutchouc et Guttapercha 22, 12937 (1925). — BISCHOFF, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 47, 807 (1925). — SABATIER, MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 152, 669 (1911); 154, 49 (1912). — MAILHE: Chemiker-Ztg. 34, 1173, 1182 (1910); 37, 777 (1913).

³ SABATIER, MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 152, 669 (1911); 154, 49 (1912). — MAILHE: Chemiker-Ztg. 34, 1173, 1182 (1910); 37, 777 (1913).

⁴ COLSON: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 147, 1054 (1908).

⁵ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4) 5, 480 (1909).

⁶ Bull. Soc. chim. France (4) 11, 369 (1912).

⁷ MICHELS: Bull. Soc. chim. Belgique 27, 227 (1913).

⁸ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 152, 669 (1911); 154, 49 (1912).

⁹ KAGAN, SOBOLEW, LUBARSKY: Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1140 (1935).

äthyläther, mit weitgehend gleichen Kontaktstoffen, insbesondere Schwermetallmischkatalysatoren, in Aceton überführbar.

Zinkoxyd¹ bildet Aceton aus Acetylen oberhalb 450° in einer optimalen Ausbeute von etwa 75%. Die Ausbeuten steigen bei Zusatz von Chrom-, Eisen- oder Manganoxyd. Günstig erwies sich ein Gemisch von Zinkoxyd und Manganoxyd im Verhältnis 4:1 (Ausbeute 90% d. Th.)². Die Zersetzungstemperatur wird herabgesetzt, wenn an Stelle der Oxyde die Vanadate dieser Metalle Verwendung finden. Cadmiumvanadat ist weniger aktiv^{1, 3}.

ZELINSKY und Mitarbeiter⁴ erhielten mit einem Eisen-Mangan-Katalysator bei 440° nach nochmaligem Durchleiten der Abgase eine fast quantitative Umsetzung zu Aceton.

Die Überführung von *Acetaldehyd* oder *Äthylalkohol* in Aceton ist mit Zink-Mangan- und Eisen-Mangan-Katalysatoren in guter Ausbeute möglich⁵.

Zur Ketonisierung von *Diäthyläther* ist außerdem ein Katalysator zur Aufspaltung der Ätherbildung (*Aluminiumhydroxyd*) erforderlich⁶.

7. Aldehyde aus Ameisensäure und Mono-Carbonsäuren.

Die katalytische Bildung von Aldehyden aus einem Gemisch von Ameisensäure und Fettsäuren entspricht formal der Darstellung unsymmetrischer Ketone.

Die Reaktion ist der Darstellung von Aldehyden durch Erhitzen eines Formiats mit dem Salz einer Fettsäure analog.

Titanoxyd, das unterhalb 300° Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser spaltet, ist nach SABATIER und MAILHE⁷ ein geeigneter Kontaktkörper. Sie erhielten bei 300° folgende Aldehydmengen: aus Essig-, Propion- und Buttersäure: 50%, 40% und 55%; aus Isobutter-, Isovalerian- und Isocaprionsäure: 65%, 75% und 80%; aus Capryl- und aus Pelargonsäure: 90% und 85% der berechneten Mengen.

Im allgemeinen nehmen also die Ausbeuten an Aldehyd mit zunehmendem Molekulargewicht der Fettsäure zu.

BISCHOFF und ADKINS⁸ konnten jedoch diese Angaben nicht bestätigen. Es gelang ihnen nicht, mit Essigsäure und Propionsäure die geringsten Ausbeuten an Aldehyd festzustellen. Oberhalb 340° wurde mit Essigsäure Aceton gebildet, unterhalb dieser Temperatur tritt nur Zersetzung der Essigsäure ein. Die Anwendung des Titanoxys bringt einige Unbequemlichkeiten mit sich. Es ist nur das gefällte Oxyd geeignet, das unterhalb 350° getrocknet werden muß. Auch vermindert der Katalysator schnell seine Aktivität.

Mangan(II)-oxyd⁹ kann das Titanoxyd ersetzen und behält lange Zeit seine katalytische Wirkung bei. Thoriumoxyd¹⁰ ist wenig geeignet. Es zersetzt Ameisensäure bei höherer Temperatur als Titanoxyd in komplizierter Weise. Außerdem tritt hier leichter die Bildung symmetrischer Ketone ein. Die Ausbeuten liegen unter 30% der Theorie. Isobutyllessigsäure konnte jedoch zu 65% in den Aldehyd übergeführt werden.

¹ COZZI: Atti X. Congr. int. Chim., Roma 3, 89 (1938).

² USCHAKOW, ROSENGART: Chem. Zbl. 1935 II, 3010.

³ PLATONOW, PLATIDINA, WELTISTOW: Chem. Zbl. 1935 II, 502.

⁴ ZELINSKY, USCHAKOW, MISCHAILOW, ARBUSOW: Chem. Zbl. 1935 I, 3919.

⁵ ZELINSKY, USCHAKOW, MISCHAILOW, ARBUSOW: Chem. Zbl. 1935 I, 3919; Z. chem. Ind. (russ.) 10, 63 (1933). — KAGAN, KLIMENKOW: Chem. Zbl. 1933 II, 1636.

⁶ KAGAN, ROSSINSKAJA, TSCHERNISOW: Chem. Zbl. 1934 II, 218.

⁷ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 154, 561 (1912).

⁸ J. Amer. chem. Soc. 47, 807 (1925).

⁹ SABATIER, MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 158, 985 (1914).

¹⁰ SABATIER, MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 154, 561 (1912).