

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

9. Substitutionen an aliphatischen Verbindungen *)

Von Dr. JOHANNES NELLES, Leverkusen, I.G.-Werk

Der Ausbau der Methoden in der aliphatischen Chemie ist lange Zeit in den Hochschul- und Industrielaboratorien etwas stiefmütterlich behandelt worden. Verschiedene Gründe sind hierfür verantwortlich zu machen. Neben der bekannten Reaktionsträgheit der Grundstoffe, der Kohlenwasserstoffe, die den für die aromatische Chemie so charakteristischen Methoden wie Nitrierung, Sulfierung, *Friedel-Crafts*sche Reaktion widerstanden, waren es die gegenüber den aromatischen Verbindungen wesentlich schwerer zu übersehenden Substitutions- und Isomerieverhältnisse bei aliphatischen Verbindungen, die eine intensive Bearbeitung des aliphatischen Gebietes zugunsten der aromatischen Reihe zurücktreten ließen. Hinzu kam aber auch das geringere Interesse der technischen Chemie an aliphatischen Verbindungen. In Deutschland wurde vor allem der Teer als Rohstoff aus- gewertet, und die hieraus herstellbaren Farbstoffe der verschiedensten Art standen in wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Hinsicht im Vordergrund des Interesses.

Diese Dinge haben sich nun aber in den letzten zwanzig Jahren wesentlich geändert. Die sprichwörtliche Resistenz der Paraffine wurde durch die modernen experimentellen Methoden und apparativen Möglichkeiten überwunden. Das technische Interesse hat sich durch die Erdölchemie, Buna- und Benzinsynthese, Herstellung von Textilhilfsmitteln und Kunststoffen, Polymerisation und Kondensation auch den aliphatischen Verbindungen zugewandt.

Diese Entwicklung hat natürlich auch die Methodik in der aliphatischen Chemie vorwärts getrieben, und man kann ohne Übertreibung sagen, daß in der aliphatischen Chemie in den letzten Jahren Arbeitsweisen aufgefunden worden sind, die an Eleganz und Einfachheit in der Ausführung hinter den lange bekannten Reaktionen der aromatischen Reihe nicht zurückstehen. Die katalytischen Prozesse stehen dabei im Vordergrund. Ihr weiterer Ausbau und ihre theoretische Durchdringung sind Hauptaufgaben der Zukunft. Darüber hinaus sind aber noch viele Wünsche und Probleme der aliphatischen Chemie zu erfüllen und zu lösen. Weitere Fortschritte der Methoden der aliphatischen Chemie, erzielt durch eine enge Zusammenarbeit von Wissenschaft und Technik, werden uns die Mittel hierzu an die Hand geben.

Das vorliegende Referat bringt eine Zusammenstellung neuer und neu bearbeiteter Substitutionsreaktionen in der aliphatischen Reihe. Es fanden dabei in der Hauptsache nur Methoden von grundlegender, allgemeingültiger Art Aufnahme, während spezielle Arbeitsweisen, deren Anwendungsbereich auf besondere Stoffe beschränkt ist, zurücktreten mußten. Wegen der Vielzahl interessanter in den letzten Jahren entwickelter Methoden war es nicht möglich, eine vollständige Literaturzusammenstellung zu den einzelnen Reaktionen zu geben. Es wurden vielmehr in vielen Fällen nur die Hauptarbeiten bzw. solche Veröffentlichungen zitiert, die selbst Literaturzusammenstellungen enthalten.

I. Halogenierung.

Auf dem Gebiete der aliphatischen Halogenverbindungen ist in den letzten Jahren eine Reihe von Arbeiten bzw. Patenten erschienen, die neue Gesichtspunkte und experimentelle Möglichkeiten eröffnen. Wenn auch diese Methoden zum größten Teil noch eines weiteren Ausbaues und einer Ausweitung in der Anwendung bedürfen, so müssen sie trotzdem im Rahmen dieser Zusammenstellung Erwähnung finden, denn gerade die Halogenverbindungen

sind wichtige Ausgangsmaterialien für organische Synthesen und besitzen große technische Bedeutung.

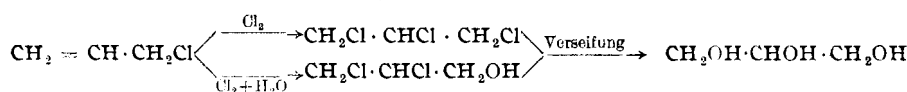
Die Chlorierung von Olefinen unter Erhaltung der Doppelbindung geht zurück auf die klassische Arbeit von *Scheschukow*¹⁾, der durch Einwirkung von Halogen auf Isobutylen unter den üblichen Bedingungen keine oder nur geringe Anlagerung des Halogens an die Doppelbindung beobachtete. Es entstanden vielmehr unter Erhaltung der Doppelbindung Isobutenylchloride, wobei die Verbindung I gegenüber II als Hauptprodukt auftrat.



Nach weiteren Arbeiten in dieser Richtung konnte *Kondakoff*²⁾ die Regel aufstellen, daß diejenigen Olefine, die sich leicht mit Mineralsäuren verbinden, durch Chlor in Monochlorolefine übergeführt werden, dagegen solche ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die mit Mineralsäuren nicht reagieren, Chlor an die Doppelbindung addieren. In neuerer Zeit sind diese Beobachtungen unter Anwendung moderner physikalisch-chemischer Erkenntnisse und Apparate u. a. von *Burgen*, *Engs*, *Groll* u. *Hearne*³⁾ sowie von *Schales*⁴⁾ bearbeitet worden. Diese Untersuchungen wurden jedoch fast ausnahmslos mit verzweigten Olefinen, die an der Doppelbindung ein tertiäres C-Atom besaßen, durchgeführt.

Die Einführung von Halogen in geradkettige Olefine wie Äthylen, Propylen und Butylen usw. unter Erhaltung der Doppelbindung ist erst in neuester Zeit zuerst durch Patentschriften⁵⁾ und Ende 1939 auch durch die schöne Arbeit von *Groll* u. *Hearne*⁶⁾ bekanntgeworden. Diesen Forschern ist es gelungen, durch Einwirkung von Chlor auf Olefine in der Gasphase bei hoher Temperatur — zumeist wird zwischen 200° und 600° gearbeitet — z. B. Äthylen in Vinylchlorid, Propylen in Allylchlorid überzuführen. Vorerhitztes Propylen und Chlor werden z. B. bei ~600° in einem geeigneten Reaktionsraum, ohne Anwendung eines Katalysators, zur Umsetzung gebracht und dabei 75% des Propylens in Allylchlorid verwandelt, bei einer Bildung von weniger als 1% Dichlorpropan. Allylbromid wurde mit 65% Ausbeute aus Propylen und Brom erhalten. Zur Durchführung dieser Reaktionen sind naturgemäß besondere Reaktionsbedingungen und geeignete Apparaturen notwendig, um Explosionen und Korrosion zu vermeiden. Offenbar sind bisher ausschließlich die niederen Glieder der Olefinreihe für diese Reaktionen herangezogen worden. Ob eine Übertragung auch auf höhermolekulare Olefine und andere Verbindungen ungesättigter Art möglich ist, muß die Zukunft lehren.

Diese neue Methodik des Chlorierens von Kohlenwasserstoffen bei höheren Temperaturen wird bei ihrem weiteren Ausbau ohne Zweifel eine Reihe von wissenschaftlich und technisch wichtigen Stoffen leicht zugänglich machen und neue Erkenntnisse bringen. Halogenhaltige Olefine sind vielen weiteren Umsetzungen zugänglich. Erwähnt sei z. B. die auf Grund dieses Verfahrens technisch mögliche Synthese von Glycerin aus Propylen über Allylchlorid, Trichlorpropan bzw. Dichlorhydrin⁷⁾.



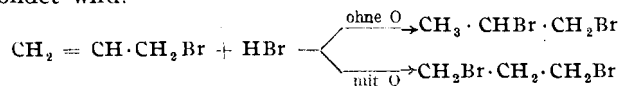
¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **17** (Ref.), 412 [1884]. ²⁾ Ebenda **24**, 929 [1891].
³⁾ Ind. Engng. Chem. **31**, 1413 [1939]; vgl. Franz. Pat. 761614 (*N. V. de Bataafsche Petr. Mij.*), Chem. Ztbl. **1934** II, 1200. ⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 116 [1937].
⁵⁾ Brit. Pat. 468016 (*N. V. de Bataafsche Petr. Mij.*), Chem. Ztbl. **1937** II, 4101; Amer. Pat. 2077382 (*Shell*), Chem. Ztbl. **1937** II, 1660; Amer. Pat. 2130084 (*Shell*), Chem. Ztbl. **1939** I, 1253. ⁶⁾ Ind. Engng. Chem. **31**, 1530 [1939].
⁷⁾ Ind. Engng. Chem., News Edit. **16**, 630 [1938]; *Mayr*, Ind. chimique **26**, 366 [1939].

*) Beitrag 8 dieser Reihe, *Schramm*, „Neuere Verfahren zur Beindarstellung von Proteinen“, s. diese Ztschr. **64**, 7 [1941].

Die Einwirkung von Halogen auf Kohlenwasserstoffe führt bekanntlich meist zu einem Gemisch verschiedener Chlorierungsstufen. Die Darstellung von Monohalogenverbindungen durch direkte Halogenierung ist nicht immer einfach. Eine bekannte Methode zur Darstellung von Monohalogenverbindungen ist die Anlagerung von Halogenwasserstoff an Olefine. Dieses alte Verfahren ist in neuer Zeit durch das Arbeiten in der Gasphase unter Anwendung der verschiedensten Katalysatoren erweitert und verbessert worden. Als Beschleuniger sind insbes. Metallhalogenide wie AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , AlBr_3 usw. geeignet. Eine brauchbare Methode zur Darstellung von Äthylchlorid oder Äthylbromid aus Äthylen und Chlor- bzw. Bromwasserstoff und AlCl_3 bzw. AlBr_3 als Katalysator wird z. B. in der Arbeit von Tulleners, Tuyn u. Waterman⁸⁾ gegeben. Propylen und Chlorwasserstoff reagieren in der Gasphase ohne Anwendung von Katalysatoren nicht. Wie Brouwer u. Wibaut⁹⁾ feststellten, sind jedoch FeCl_3 , BiCl_3 oder ZnCl_2 auf Silicagel gute Katalysatoren beim Arbeiten bei Zimmertemperatur, während für höhere Temperaturen HgCl_2 , NiCl_2 , AlCl_3 oder CaCl_2 auf Trägern günstigere Ergebnisse liefern. Das erhaltene Reaktionsprodukt besteht neben wenig Kohlenwasserstoffkondensationsprodukten aus Isopropylchlorid; n-Propylchlorid konnte nicht gefaßt werden.

Die Anlagerung von Halogenwasserstoffen an Olefine verläuft nach Markownikoff in der Regel derart, daß das Halogenatom an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom gebunden wird. In neuerer Zeit ist jedoch, zuerst durch W. Bauer, beobachtet worden, daß mit Hilfe bestimmter Stoffe die Anlagerung von Halogenwasserstoff an manche Olefine entgegengesetzt der genannten Regel geleitet werden kann. Die Arbeiten auf diesem Gebiet können unter dem Stichwort Peroxyd-Effekt zusammengefaßt werden^{9a)}.

Kharasch¹⁰⁾, der mit verschiedenen Mitarbeitern eine ganze Reihe von Arbeiten auf diesem Gebiet durchführte, fand, daß die Anlagerung von Bromwasserstoff an Allylbromid in Abwesenheit von Peroxyden gemäß der Regel von Markownikoff 1,2-Dibrom-propan ergibt, während bei Anwesenheit kleinerer Mengen von Peroxyden außer einer Reaktionsbeschleunigung fast ausschließlich 1,3-Dibrom-propan gebildet wird.



Ähnliche Verhältnisse wurden bei der Umsetzung mit Vinylbromid¹¹⁾ und Vinylchlorid¹²⁾ beobachtet. Anwesenheit von Peroxyden lenkt bei diesen Stoffen die Anlagerung derart, daß 1,2-Dihalogenverbindungen entstehen, während unter Ausschluß von Sauerstoff oder bei Gegenwart von Antioxydantien 1,1-Dihalogenverbindungen erhalten wurden¹³⁾.

Propylen und Bromwasserstoff reagieren normalerweise unter Bildung von Isopropylbromid. Zusätze von Benzoylperoxyd lenken die Reaktion fast quantitativ zur Bildung von n-Propylbromid¹⁴⁾. Die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Propylen wird dagegen von Peroxyden nicht beeinflusst¹⁵⁾. Auch auf höhere Olefine wie Isobutylen, Penten-(1) und Hepten-(1)¹⁶⁾ sind diese Untersuchungen ausgedehnt worden.

Die Wirkung von Peroxyden bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff ist jedoch nicht auf Verbindungen mit Doppelbindung beschränkt; wie W. Bauer zeigte, verläuft die Anlagerung von Bromwasserstoff an Acetylen in Gegenwart oxydierender Gase unter Bildung von 1,2-Dibrom-äthan^{16a)}. 2-Butin ergibt entsprechend in Anwesenheit von Peroxyden 2,3-Dibrom-butan¹⁷⁾. Ohne diesen Katalysator und unter Sauerstoffausschluß wurde jedoch 2,2-Dibrom-butan gebildet.

Undecylensäure reagiert mit Bromwasserstoff, wie Ashton u. Smith¹⁸⁾ festgestellt haben, in Abwesenheit von Peroxyden unter Bildung von 10-Brom-undekansäure, dagegen in Gegenwart von Luft oder Peroxyden unter Bildung von 11-Brom-undekansäure. Isoundecylensäure ergab dagegen nach den

Angaben von Harris u. Smith¹⁹⁾ in beiden Fällen das gleiche Gemisch der isomeren gebromten Säuren. Auch bei der Anlagerung von Bromwasserstoff an Crotonsäure und Crotonsäureester konnte eine Beeinflussung der Anlagerung durch Peroxyd nicht beobachtet werden²⁰⁾. Hieraus ist vielleicht zu schließen, daß nur die Anlagerung an endständige Doppelbindungen von Peroxyden beeinflusst wird²¹⁾.

Die theoretischen Grundlagen dieser durch Peroxyd gesteuerten Reaktionen sind bisher noch nicht recht durchsichtig²²⁾. Eine ganze Reihe von Fragen muß auf diesem Gebiet noch geklärt werden, wie z. B. der Einfluß des Lösungsmittels auf die Anlagerung²³⁾. Schon jetzt läßt sich jedoch erkennen, daß dieser neuen Methode größere Bedeutung zukommen wird, insbes. auch deshalb, weil der „Peroxyd-Effekt“ offenbar nicht allein auf die Anlagerung von Halogenwasserstoff beschränkt ist. Kharasch u. Mitarb. haben z. B. über den Einfluß von Peroxyden auf die Anlagerung von Bisulfit²⁴⁾ oder Thioglykolsäure²⁵⁾ an ungesättigte Verbindungen berichtet. Weiterhin fanden Kharasch u. Brown²⁶⁾ in neuester Zeit, daß Spuren von Peroxyden die Chlorierung von Kohlenwasserstoffen durch Sulfurylchlorid katalysieren. Diese Chlorierungsmethode soll Vorteile gegenüber der üblichen Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe im Licht besitzen. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Arbeit von Bockemüller u. Pfeuffer über die Peroxydbildung bei der Bromierung von Olefinen hingewiesen²⁷⁾.

Fluorverbindungen haben in den letzten Jahren eine Reihe technischer Anwendungen gefunden, z. B. als Füllmittel für Kältemaschinen, Zwischenprodukte und Lösungsmittel. Von Fredenhagen u. Cadenbach²⁸⁾ ist zum laboratoriumsmäßigen Fluorieren organischer Substanzen eine Apparatur vorgeschlagen worden, die aus einem horizontal rotierenden Glaszylinder besteht, in dem sich die zu fluorierende Flüssigkeit oder Lösung befindet; Fluor wird auf einer Seite durch die hohle Achse, die als Metalldüse ausgebildet ist, eingeleitet, die Austrittsöffnung befindet sich auf der anderen Seite der Achse. Mit dieser Apparatur lassen sich unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln Fluorierungen gefahrlos durchführen. Die Gewinnung aliphatischer Fluorverbindungen durch Anlagerung von Fluorwasserstoff an Olefine, gegebenenfalls unter Anwendung von Katalysatoren und Druck, ist neuerdings beschrieben worden²⁹⁾. So wird z. B. beim Überleiten von Propylen und Fluorwasserstoff über Zinkfluorid auf Aktivkohle bei 50 atü und 250° Propylfluorid erhalten. Zahlreiche Veröffentlichungen und Patente, auf die jedoch an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll, befassen sich mit der Einführung von Fluor in organische Verbindungen durch Austausch von Chlor oder Brom in organischer Bindung mit Hilfe von Metallfluoriden der verschiedensten Art. Eine eingehendere Zusammenstellung der älteren und neueren Methoden der Fluorchemie befindet sich in der Monographie von Bockemüller³⁰⁾.

II. Nitrierung.

Die Nitrierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Salpetersäure ist i. allg. wesentlich schwerer durchführbar als in der aromatischen Reihe. Bei gewöhnlicher Temperatur werden niedere Paraffinkohlenwasserstoffe von konz. Salpetersäure oder Mischungen von Salpeter- und Schwefelsäure nicht angegriffen. Kohlenwasserstoffe mit mehr als fünf Kohlenwasserstoffatomen können, wie in älteren Arbeiten gezeigt worden ist, durch Anwendung von Salpetersäure geeigneter Konzentration bei erhöhter Temperatur in mehr oder weniger guter Ausbeute in Nitroverbindungen übergeführt werden. Nebenher läuft aber in den meisten Fällen eine Oxydation. Aus n-Hexan erhielt z. B. Konowalow³¹⁾ mit einer Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,075 bei 140° in geschlossenem Gefäß

⁸⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 544 [1934].

⁹⁾ Ebenda **53**, 1001 [1934].

^{9a)} Zusammenstellungen auf diesem Gebiet vgl. Smith, Chem. & Ind. **56**, 893 [1937].

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. **55**, 2468 [1933].

¹¹⁾ Ebenda **55**, 2521 [1933].

¹²⁾ Ebenda **56**, 712 [1934].

¹³⁾ Vgl. auch Kharasch u. Mitarb., J. org. Chemistry **4**, 428 [1939].

¹⁴⁾ Kharasch u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **55**, 2531 [1933].

¹⁵⁾ Brouwer u. Wibaut, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 1003 [1934].

¹⁶⁾ Sherrill, Mayer u. Walter, J. Amer. chem. Soc. **56**, 926 [1934].

^{16a)} D. R. P. 394194.

¹⁷⁾ Walling, Kharasch u. Mayo, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1711 [1939].

¹⁸⁾ J. chem. Soc. London **1934**, 435.

¹⁹⁾ Ebenda **1935**, 1108.

²⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. **61**, 2693 [1939]; J. chem. Soc. London **1940**, 68.

²¹⁾ Vgl. dagegen Michael u. Weiner, J. org. Chemistry **4**, 531 [1939].

²²⁾ Zur Theorie vgl. Kharasch, ebenda **2**, 298 [1937], sowie Michael, ebenda **4**, 519 [1939].

²³⁾ Ebenda **4**, 519, 531 [1939].

²⁴⁾ Chem. and Ind. **57**, 774 [1938]; J. Amer. chem. Soc. **61**, 3092 [1939].

²⁵⁾ Ebenda **57**, 752 [1938].

²⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **61**, 2142 [1939].

²⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. **537**, 178 [1939].

²⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 928 [1934].

²⁹⁾ Brit. Pat. 406284 (Du Pont), Chem. Ztrbl. **1934** 11, 132.

³⁰⁾ Bockemüller: Org. Fluorverbindungen. Ahrens: „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge“, Neue Folge 28. Vgl. auch Scherer, diese Ztschr. **52**, 457 [1939], sowie den Aufsatz der vorliegenden Reihe: „Einführung von Fluor in organische Verbindungen.“

³¹⁾ J. russ. physik.-chem. Ges. [russ.] **25**, 472 [1933]; Ber. dtsh. chem. Ges. **26** (Ref.), 878 [1933].

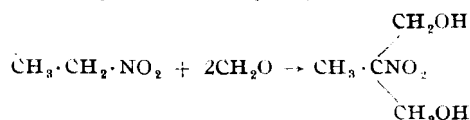
2-Nitro-hexan in 60% Ausbeute. *Worstell*³³⁾ nitrierte Kohlenwasserstoffe von Hexan bis Dodekan mit Salpetersäure verschiedener Stärke und erhielt Gemische von Mono- und Dinitroverbindungen.

Über eine interessante Erweiterung unserer Methoden zur Einführung von Nitrogruppen in aliphatische Kohlenwasserstoffe, die bisher in der Hauptsache für die niederen Glieder Anwendung gefunden hat, ist in neuerer Zeit von amerikanischen Forschern berichtet worden. Ihnen gelang es, Kohlenwasserstoffe mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen im Molekül in der Gasphase mit Salpetersäure in Nitroverbindungen überzuführen³³⁾. Die Versuchsanordnung und -ausführung sind kurz folgende:

Der zu nitrierende, gasförmige Kohlenwasserstoff perlt durch ein mit konz. Salpetersäure gefülltes, auf 108° geheiztes Gefäß. Das Gasgemisch, welches den Kohlenwasserstoff und die Salpetersäure im ungefähr molaren Verhältnis von 2:1 enthält, wird durch eine mit Hilfe eines Salpeterbades auf 420° geheizte Reaktionsschleife geleitet, in der die Umsetzung stattfindet. Die austretenden Gase werden wie üblich kondensiert. Zur Vermeidung von Explosionen ist das Auftreten von NO₂ zu verhindern. Das Kondensat besteht aus zwei Schichten, einer verdünnten Salpetersäureschicht, die geringe Mengen wasserlöslicher Produkte, wie Ketone, enthält, und der öligen Schicht von Nitroparaffinen. Die Ausbeuten bei einmaligem Durchgang betragen i. allg. 20–30%.

Die erhaltenen Nitroverbindungen sind nicht einheitlich. Neben den stellungsisomeren Nitroverbindungen werden, auch bei Verwendung eines einheitlichen Ausgangsmaterials, Nitroverbindungen der niederen Kohlenwasserstoffe erhalten. So wird z. B. bei der Nitrierung von n-Butan ein Nitrogemisch gebildet, das aus 27% 1-Nitro-butan, 50% 2-Nitro-butan, 5% 1-Nitro-propan, 12% Nitroäthan und 6% Nitromethan besteht. Diese Beobachtung bildete die Grundlage für die Arbeit von *Mc Cleary* u. *Degering*³⁴⁾ über den Reaktionsmechanismus bei der Nitrierung von Kohlenwasserstoffen nach dieser Methode. Durch Änderung der Temperatur ist es möglich, das Isomerenverhältnis z. B. bei Nitrobutanen zu verschieben. In der eingangs erwähnten grundlegenden Arbeit ist auch das Arbeiten bei erhöhtem Druck beschrieben. Zur Nitrierung von Methan ist es notwendig, schärfere Reaktionsbedingungen anzuwenden. *Landon*³⁵⁾ erhielt bei Anwendung einer Spezialapparatur bei einem Molverhältnis 1 HNO₃:17 CH₄ bei 460° unter Druck und bei kurzer Kontaktzeit 46% Ausbeute an Nitromethan, bezogen auf HNO₃. Neuerdings ist auch die Nitrierung von Pentan in der Gasphase beschrieben worden³⁶⁾.

Die neue Methode der Nitrierung von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase in ihren verschiedenen Ausführungsformen hat eine Reihe wissenschaftlich und technisch interessanter Stoffe leicht zugänglich gemacht, die wegen ihrer Reaktions- und Umwandlungsfähigkeit eine ganze Reihe neuer oder bisher kaum zugänglicher Verbindungstypen dem Chemiker an die Hand geben werden³⁷⁾. Von den vielen Möglichkeiten sei nur z. B. die bekannte Kondensation von Nitroverbindungen mit Aldehyden zu Alkylolverbindungen³⁸⁾ erwähnt:

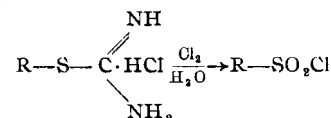


Diese Nitroalkohole können ihrerseits durch Reduktion leicht in Aminoalkohole übergeführt werden³⁹⁾.

III. Sulfonierung.

Die direkte Einführung der Sulfogruppe mit Hilfe sulfierender Substanzen, wie dies bei aromatischen Verbindungen leicht gelingt, ist in der aliphatischen Reihe, von Ausnahmen abgesehen, nicht durchführbar. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich wie bei der Nitrierung. Die Einwirkung von

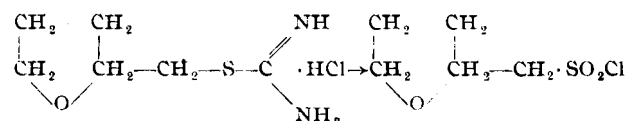
Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure od. dgl. auf Paraffine, Olefine, Ester usf. führt meist nur in unbedeutendem Ausmaß zu echten Sulfonsäuren, die von den dabei entstehenden Alkoholsulfonaten oft nur schwierig abzutrennen sind. Günstiger in dieser Beziehung sind die beiden anderen lange bekannten Methoden zur Einführung von Sulfogruppen, nämlich die indirekte durch Austausch von beweglichem Halogen (auch Alkoholsulfonatgruppen) gegen Sulfit und die Anlagerung von Bisulfit an Doppelbindungen. Aber auch diese Arbeitsweisen sind nicht allgemein anwendbar, vielmehr sind es auch hier nur ganz bestimmt aufgebaute Körper, die diesen Reaktionen zugänglich sind. Es bedeutet deshalb ohne Zweifel eine erhebliche Bereicherung der Methoden der aliphatischen Chemie, wenn es in den letzten Jahren gelungen ist, weitere einfache und allgemein anwendbare Arbeitsweisen zur Einführung von Sulfogruppen in aliphatische Verbindungen aufzufinden. *Johnson* u. *Sprague*⁴⁰⁾ fanden, daß alkylierte Isothioharnstoffverbindungen bei der Einwirkung von Chlor in wäßriger Lösung in der Kälte in Sulfochloride übergeführt werden können.



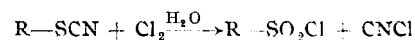
Durch Anwendung von Brom werden entsprechend Sulfo-bromide erhalten. Eine Andeutung dieser Reaktion kann in der alten Beobachtung von *Rathke*⁴¹⁾ gesehen werden, der fand, daß durch Einwirkung von Chlor auf S-Äthyl-diphenylthioharnstoff in wäßriger Lösung Äthansulfonsäure entsteht. Die amerikanischen Forscher haben ihre Beobachtung ausgebaut und eine größere Zahl aliphatischer und cycloaliphatischer Sulfochloride hergestellt. Die Ausbeuten sind zumeist recht gut. Methylsulfochlorid wird z. B. aus dem schwefelsauren Methylisothioharnstoff in 76% Ausbeute erhalten.

Zur Gewinnung der Ausgangsverbindungen können entweder Halogenverbindungen der aliphatischen Reihe mit Thioharnstoff umgesetzt werden oder auch nach der Methode von *Stevens*⁴²⁾ Alkohole mit Thioharnstoffsalzen kondensiert werden. Bei Anwendung der letzteren Methode braucht der alkylierte Thioharnstoff nicht isoliert zu werden, so daß es mit der geschilderten Reaktionsfolge möglich ist, in einem Zug Alkohole in Sulfochloride überzuführen. In weiterer Bearbeitung wurde das Verfahren auch auf höhermolekulare Stoffe, z. B. Dodecylisothioharnstoff⁴³⁾ übertragen. Aus chlorierten Paraffinen oder Petroleumderivaten konnten die entsprechenden Sulfochloride dargestellt werden⁴⁴⁾.

Auch substituierte Thioharnstoffe, die Heteroatome in der Alkylkette enthalten, können in Sulfochloride übergeführt werden, z. B. Tetrahydrofurfurylisothioharnstoff⁴⁵⁾.



Schließlich ist die Methode, wie dieselben Forscher feststellten, auch auf andere schwefelhaltige Verbindungen wie Mercaptane, Sulfide⁴⁶⁾, Alkylthiosulfate u. dgl.⁴⁷⁾ übertragbar. Diese Verbindungen können ebenfalls durch Einwirkung von Chlor in wäßriger Lösung in Sulfochloride verwandelt werden. Bei Anwendung von Alkylrhodaniden verläuft die Reaktion z. B. nach



unter Bildung von Chloreyan.

Die zweite, an dieser Stelle zu besprechende neue Methode zur Einführung der Sulfogruppe in aliphatische Kohlenwasserstoffe, ist sehr bemerkenswert. Läßt man auf aliphatische Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temperatur eine Mischung von SO₂ und

³³⁾ Amer. chem. J. **21**, 210, 218 [1899].

³⁴⁾ *Hass, Hodge u. Vanderbilt*, Ind. Engng. Chem. **28**, 339 [1936]; Amer. Pat. 1967667 (*Purdue Research Found.*), Chem. Ztbl. **1935** I, 3198; Amer. Pat. 2 071122 (*Purdue Research Found.*), Chem. Ztbl. **1937** II, 1445; Amer. Pat. 2153065 (*Commercial Solvents Corp.*), Chem. Ztbl. **1939** II, 1573. Vgl. auch *Urban* u. *Slon*, C. B. hebdom. Séances Akad. Sci. **203**, 620 [1936].

³⁵⁾ Ind. Engng. Chem. **30**, 64 [1938].

³⁶⁾ Amer. Pat. 2164774 (*Hercules Powder*).

³⁷⁾ *Hass u. Patterson*, Ind. Engng. Chem. **30**, 67 [1938].

³⁸⁾ Die Nitroparaffine, neue Ausgangsprodukte in der organischen Synthese. Rev. Produits chim. Actual. sci. réun. **43**, 101 [1940].

³⁹⁾ Amer. Pat. 2135444, 2139120, 2139121 (*Purdue Research Found.*), Chem. Ztbl. **1939** I, 8257, **1939** I, 4534.

⁴⁰⁾ Amer. Pat. 2139122–2139124, 2157386 (*Purdue Research Found.*), Chem. Ztbl. **1939** I, 4254; Amer. Pat. 2157391 (*Com. Solvents Corp.*).

⁴¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **58**, 1348 [1936]; vgl. a. Amer. Pat. 2146744, 2147846 (*Röhm & Haas Co.*), Chem. Ztbl. **1939** I, 3799.

⁴²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 1774 [1881].

⁴³⁾ J. chem. Soc. London **81**, 79 [1902].

⁴⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **59**, 1837 [1937].

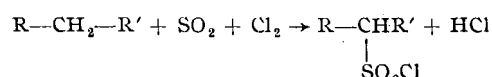
⁴⁵⁾ Amer. Pat. 2142934 (*Röhm & Haas Co.*), Chem. Ztbl. **1939** I, 2383.

⁴⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **59**, 2439 [1937].

⁴⁷⁾ Ebenda **60**, 1486 [1938].

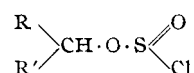
⁴⁸⁾ Ebenda **61**, 2548 [1939]; vgl. a. Amer. Pat. 2174856.

Chlor unter Belichtung einwirken, so entstehen nach der summarischen Formel



aliphatische Sulfochloride unter Chlorwasserstoffentwicklung.

Die Methode ist von *Reed* gefunden und zuerst in amerikanischen Patenten⁴⁸⁾ niedergelegt worden. Die Reaktion ist bei gasförmigen Kohlenwasserstoffen wie Äthan, Propan sowie auch bei höhermolekularen Stoffen wie Octan, Octadecan usw. durchführbar. Durch Verseifung werden aus den Reaktionsprodukten Sulfonsäuren erhalten. Der Reaktionsmechanismus ist noch vollständig ungeklärt; ob es sich tatsächlich primär um Bildung eines Chlorsulfinsäureesters handelt,



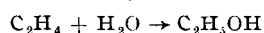
wie *Reed* annimmt, ist fraglich. In manchen Fällen wird das Reaktionsbild durch die nebenher laufende normale Chlorierung der Kohlenwasserstoffe kompliziert. Diese Chlorierung kann jedoch durch geeignete Reaktionsführung in den Hintergrund gedrängt werden⁴⁹⁾. Ob die Reaktion über aliphatische Kohlenwasserstoffe hinaus auch auf andere Verbindungsklassen der aliphatischen Reihe ausdehnbar ist, ist bisher nicht bekanntgeworden. Die Umsetzung ist wegen der Einfachheit ihrer Ausführung von besonderer Bedeutung und macht es möglich, bisher kaum zugängliche Stoffe leicht darzustellen. Sie gehört zu den eingangs erwähnten neuen Methoden der aliphatischen Chemie, die den Vorsprung der aromatischen Reihe einholen helfen.

IV. Alkohole.

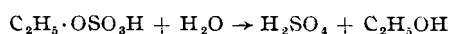
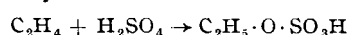
Die Überführung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Alkohole ist im Prinzip lange bekannt. Dieser Prozeß ist jedoch in neuerer Zeit, wo Olefine als Ausgangsmaterialien wegen ihrer leichten Zugänglichkeit, z. B. durch Crackprozesse in den Vordergrund getreten sind, wieder eingehend bearbeitet worden.

Die Methoden zur Gewinnung von Alkoholen aus Olefinen können in der Hauptsache in zwei Gruppen eingeteilt werden:

1. Direkte Hydratisierung durch Wasseranlagerung, z. B.



2. Die indirekte Methode: Überführung des Olefins in einen Mineralsäureester, z. B. Sulfonat oder Halogenid und anschließende Hydrolyse



Eine Mittelstellung zwischen diesen Gruppen nehmen die Arbeitsweisen ein, die mit verdünnten Mineralsäuren arbeiten. Hierbei wird wahrscheinlich intermediär ebenfalls ein Mineralsäureester gebildet. Für beide Methoden sind in neuerer Zeit zahlreiche Katalysatoren vorgeschlagen worden und die Prozesse von reaktionskinetischen Gesichtspunkten aus bearbeitet worden⁵⁰⁾. Für die Industrie sind insbes. Äthylen und Propylen als Ausgangsmaterial von Interesse. Im Rahmen dieses Referates kann auf Einzelheiten der Prozesse nicht näher eingegangen werden. Eine gute Literaturzusammenstellung findet sich bei *Ellis*⁵¹⁾.

Eine wertvolle Bereicherung unserer Methoden zur Darstellung von Alkoholen wurde von *Meerwein*⁵²⁾ in der Reduktion von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe von Metallalkoholaten aufgefunden. Werden Aldehyde in absolutem Alkohol, z. B. mit Aluminiumäthylat, umgesetzt, so entstehen unter Bildung von Acetaldehyd die entsprechenden Alkohole bzw. Alkoholate. Durch die Entfernung des gebildeten Acetaldehyds kann das sich einstellende Reaktionsgleichgewicht gestört werden, und die Reduktion des betreffenden

Aldehyds läuft zu Ende. Im Prinzip stellt die Umsetzung einen einfachen Wechsel der Oxydationsstufen dar. Tatsächlich ist jedoch der Reaktionsablauf komplizierter⁵³⁾.

Ponndorf machte darauf aufmerksam, daß Aluminiumäthylat in vielen Fällen mit Vorteil durch Aluminiumisopropylat ersetzt werden kann⁵⁴⁾. *Meerwein* hat neben Aluminium eine ganze Reihe anderer Metallalkoholate auf ihre Eignung für diese Reaktion untersucht, jedoch, abgesehen von einigen Sonderfällen, keine Vorteile gegenüber Aluminium gefunden⁵⁵⁾. Auch *Verley*⁵⁶⁾ hat sich eingehend mit dieser Reaktion befaßt.

Die Methode wird vor allem in den Fällen angewandt werden können, wo andere Methoden versagen bzw. unerwünschte Nebenreaktionen auslösen, z. B. bei der Reduktion ungesättigter Aldehyde. So erhielten z. B. *Young*, *Hartung* u. *Crossley*⁵⁶⁾ aus Crotonaldehyd mit Al-Isopropylat Crotylalkohol in 65% Ausbeute. *Lund* hat in neuerer Zeit über die Reduktion von Nitroaldehyden bzw. halogenhaltigen Aldehyden⁵⁷⁾ nach dieser Methode berichtet. Eine speziellere Behandlung dieser Reduktionsmethode findet sich in dem Referat dieser Reihe: „Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf* und Oxydation nach *Oppenauer*“⁵⁸⁾.

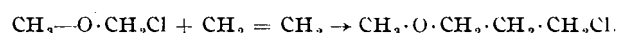
Als dritte neuere Methode zur Darstellung von Alkoholen soll schließlich die katalytische Reduktion von Carbonsäuren und Carbonsäureestern kurz erwähnt werden. Diese Darstellungsweise für Alkohole ist in neuerer Zeit, insbes. auch in der chemischen Industrie, mehr und mehr in den Vordergrund getreten. Sie hat in vielen Fällen die klassische Methode von *Bouveault-Blanc*⁵⁹⁾ der Reduktion von Estern mit Natrium und Alkohol ersetzen können. Wie *Christiansen*⁶⁰⁾, *Schmidt*⁶¹⁾, *Schrauth*, *Schenk* u. *Stückdorn*⁶²⁾, sowie *Normann*⁶³⁾ gezeigt haben, ist es möglich, Ester insbes. höhermolekularer Carbonsäuren mit Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen mit oder ohne Druck in Gegenwart geeigneter Hydrierungskatalysatoren in die entsprechenden Alkohole zu verwandeln.

Auf diese Weise sind die Fettalkohole, die als Rohstoffe für Waschmittel große Bedeutung erlangt haben, technisch zugänglich geworden. Einen weiteren Ausbau der Methode und weitere Ausführungsbeispiele bringen die Arbeiten von *Adkins* und *Folkers*⁶⁴⁾, wobei insbes. die zweite Arbeit die Methode auch für Ester niederer Mono- und Dicarbonsäuren behandelt. Hier wird auch eingehend der Einfluß von Temperatur, Druck, Katalysatoren, Lösungsmittel usw. studiert. Bei Anwendung energischer Bedingungen läuft die Reduktion, wie schon die ersten Bearbeiter beobachtet haben, vor allem bei höhermolekularen Estern leicht bis zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen. Im Verlauf der Bearbeitung dieses Gebietes gelang es, durch Anwendung hochwirksamer Katalysatoren die anfangs angewandten hohen Temperaturen und Drucke wesentlich zu senken und die Ausbeuten an Alkoholen zu steigern. Zahlreiche Patente beweisen die große technische Bedeutung dieser Reaktion, die durch die neuen Methoden zur Darstellung von Carbonsäuren, z. B. die Paraffinoxidation, immer mehr an Interesse gewinnt.

V. Äther.

Auf dem Gebiet der Synthese aliphatischer Äther sind zwei neue Reaktionen an dieser Stelle zu erwähnen.

1. Die Anlagerung von α -halogenierten Äthern an Olefine. Nach der Beobachtung von *Scott*⁶⁵⁾ lagern sich α -halogenierte Äther, z. B. Monochlormethyläther, leicht an Olefine an nach dem Schema:



Das Halogen ist demnach sehr beweglich. In manchen Fällen hat sich Zugabe von Katalysatoren, insbes. Metallhalogeniden, als vorteilhaft erwiesen⁶⁶⁾. Die Reaktion wurde

⁴⁸⁾ Amer. Pat. 2046090, 2174492, Chem. Ztbl. 1937 I, 720.

⁴⁹⁾ Franz. Pat. 842509 (I. G.), Chem. Ztbl. 1939 II, 2712.

⁵⁰⁾ *Marek* u. *Flége*, Ind. Engng. Chem. 24, 1428 [1932]; *Stanley* u. Mitarb., J. Soc. chem. Ind. 53, 205 T [1934].

⁵¹⁾ „The Chemistry of Petroleum Derivatives“, 1. Aufl. The Chemical Catalogue Corp. 1934, 2. Aufl. Reinhold Publishing Corp. 1937.

⁵²⁾ *Meerwein* u. *Schmidt*, Liebigs Ann. Chem. 444, 221 [1925]; vgl. a. D. R. P. 432850 (Chem. Ztbl. 1923 II, 1694) und D. R. P. 437160, Chem. Ztbl. 1927 I, 802.

⁵³⁾ *Meerwein*, J. prakt. Chem. (N. F.) 147, 211 [1937].

⁵⁴⁾ Diese Ztschr. 39, 138 [1926].

⁵⁵⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 37, 537, 871 [1925], 41, 788 [1927].

⁵⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 58, 100 [1936].

⁵⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1520 [1937].

⁵⁸⁾ *Bersin*, diese Ztschr. 53, 266 [1940].

⁵⁹⁾ C. R. heb. Séances Acad. Sci. 136, 1676 [1903], 137, 60 [1906].

⁶⁰⁾ D. R. P. 869574 = Holl. Pat. 5710, Chem. Ztbl. 1921 IV, 708.

⁶¹⁾ D. R. P. 573604 (I. G.); vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2051 [1931].

⁶²⁾ Ebenda 64, 1314 [1931].

⁶³⁾ J. Amer. chem. Soc. 53, 1095 [1931], 54, 1145 [1932].

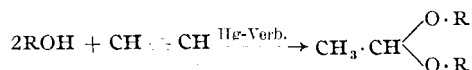
⁶⁴⁾ Amer. Pat. 2024749 (*Du Pont*), Chem. Ztbl. 1936 I, 4074.

⁶⁵⁾ Amer. Pat. 2143021 (*Du Pont*), Chem. Ztbl. 1939 II, 227.

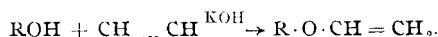
unabhängig auch von *F. Straus* gefunden und auf Diolefine ausgedehnt⁶⁷⁾. Die neu erhältlichen Äther können verschiedenen weiteren Umsetzungen, wie Abspaltung von Halogenwasserstoff, Hydrierung usw. unterworfen werden, so daß hier eine wertvolle Erweiterung unserer Methoden auf dem Gebiete der Äther vorliegt.

2. Eine zweite interessante, allgemein anwendbare Methode wurde von *Reppe*⁶⁸⁾ in der Darstellung von Vinyläthern aus Alkoholen und Acetylen gefunden.

Es ist schon lange bekannt, daß Acetylen mit Alkoholen in Gegenwart von Katalysatoren, insbes. Quecksilberverbindungen, zu Acetalen umgesetzt werden kann nach dem Schema:



Läßt man aber, wie nunmehr gefunden wurde, Acetylen bei erhöhter Temperatur auf Alkohole in Gegenwart von basischen Verbindungen wie Alkalihydroxyden, Cyaniden usw. einwirken, so entstehen in guten Ausbeuten Vinyläther:



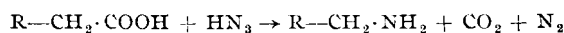
Es ist bei dieser Reaktion in vielen Fällen zweckmäßig, bei erhöhtem Druck zu arbeiten. Um dies gefahrloser durchführen zu können, verdünnt man das Acetylen mit einem indifferenten Gas, z. B. Stickstoff im Verhältnis 1:2.

Die Reaktion kann, wie in der genannten Patentschrift an Hand von Beispielen ausgeführt ist, mit ein- und höherwertigen Alkoholen durchgeführt werden. Es kann auch in der Gasphase gearbeitet werden⁶⁹⁾. In einer weiteren Patentschrift werden an Stelle von Alkaliverbindungen als Katalysatoren Zink- oder Cadmiumsalze organischer Carbonsäuren vorgeschlagen⁷⁰⁾. Mit Mercaptanen entstehen Thiovinyläther⁷¹⁾.

VI. Amine.

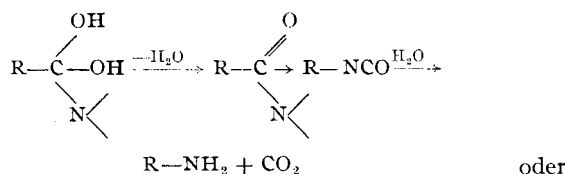
Die Methoden zur Darstellung von Aminen in der aliphatischen Reihe sind im Vergleich zu anderen Gruppen recht vielgestaltig. Zu den klassischen Methoden wie Abbau von Säureamiden nach *Hofmann* oder von Carbonsäureestern nach *Curtius* und dem Austausch von Halogen gegen Ammoniak oder Amine sind andere, wie die Hydrierung von Nitrilen oder Oximen, Anlagerung von Aminen an aktivierte Doppelbindungen, gekommen. In neuerer Zeit ist eine Reihe von Arbeitsweisen beschrieben worden, die, wenn sie vielleicht auch im Prinzip auf die alten Gedankengänge zurückgehen, doch in der Handhabung eine Erleichterung bringen und breitere Anwendungsgebiete besitzen, man möchte sagen, eleganter sind.

An erster Stelle soll der Abbau von Carbonsäuren zu Aminen, die ein Kohlenstoffatom weniger als die Säure besitzen, mit Stickstoffwassersäure erwähnt werden. Diese schöne Umsetzung wurde von *R. F. Schmidt* in einer Patentschrift niedergelegt⁷²⁾. Bringt man hiernach auf Carbonsäuren, die in konz. Schwefelsäure gelöst sind, bei 40–45° eine ~10%ige wasserfreie Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure zur Einwirkung, so entsteht unter Abspaltung von Stickstoff und CO₂ das schwefelsaure Salz des Amins nach folgendem Schema:

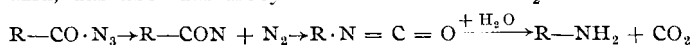


Der Reaktionsablauf ist nicht eindeutig festgestellt. *Schmidt* stellt zwei Möglichkeiten zur Debatte:

1. Anlagerung von freiem Imin, das aus Stickstoffwasserstoffsäure entstehen kann, an die C=O-Bindung der Carboxylgruppe, Wasserabspaltung und Umlagerung zum Isocyanat, das sich anschließend mit Wasser in CO₂ und Amin spaltet:



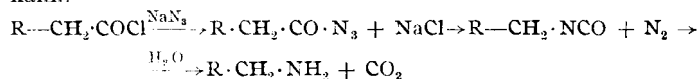
2. ähnlich wie beim *Curtius*-Abbau, Bildung von Säureazid, das über das Isocyanat in Amin und CO₂ zerfällt.



Nach dieser Methode sind z. B. in einem Arbeitsgang aus Benzoesäure 80% Anilin und aus Adipinsäure 83% Tetramethylen-diamin zu erhalten.

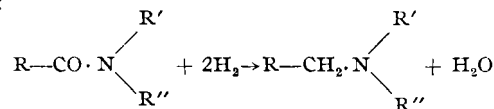
Eingehendere experimentelle Angaben für diese Arbeitsweise finden sich bei *v. Braun*⁷³⁾, der diese Methode auch auf cycloaliphatische Verbindungen übertragen hat. Eine Arbeit von *Oesterlin*⁷⁴⁾ bringt weitere Umsetzungsbeispiele. Die Methode versagt, wie *Oesterlin* fand, bei einer Reihe von substituierten Carbonsäuren, insbes. in der heterocyclischen Reihe. Dies dürfte, z. T. wenigstens, auf die bei der Reaktion anwesende Schwefelsäure, die sulfierend und spaltend wirken kann, zurückzuführen sein. Andere, geeignetere Lösungsmittel für diese Reaktion sind m. W. bisher aber nicht bekannt geworden. *Oesterlin* umgeht die Verwendung der unangenehmen freien Stickstoffwasserstoffsäure und trägt in die mit Chloroform unterschichtete Lösung der Carbonsäure in Schwefelsäure trockenes Natriumazid ein. Bei Anwendung der beim Arbeiten mit Natriumazid notwendigen Vorsichtsmaßnahmen steht in dieser Methode eine wertvolle Erweiterung der aliphatischen Arbeitsweisen zur Verfügung.

Diesem Verfahren ähnlich, jedoch dem *Curtius*-Abbau näherstehend ist eine Arbeitsweise, über die *Naegeli*⁷⁵⁾ u. Mitarb. in mehreren Arbeiten berichtet haben. Durch Umsetzen von Säurechloriden mit Natriumazid in indifferenten Lösungsmitteln bei schwach erhöhten Temperaturen wird in vielen Fällen glatt unter Stickstoffabspaltung das Isocyanat gebildet, welches beim Verseifen mit verdünnter Säure unter Abspaltung von CO₂ in das Amin übergeführt werden kann.



Die Methode liefert mit aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren⁷⁶⁾ Amine in guten Ausbeuten und stellt, falls das primäre Reaktionsprodukt nicht verseift wird, wie schon *Schroeter* fand⁷⁷⁾, auch eine Methode zur Darstellung von Isocyanaten dar⁷⁸⁾. Eine merkwürdige, in einigen Fällen zu beobachtende Reaktionsträgheit des technischen Natriumazids, welches frisch nach *Thiele* dargestelltes Azid nicht zeigt, kann durch Aktivierung des technischen Azids mit Hydrazinhydrat beseitigt werden⁷⁹⁾.

Die katalytische Hydrierung von Oximen und Nitrilen zu Aminen ist, wie erwähnt, lange bekannt. In neuerer Zeit ist nun auch über die katalytische Hydrierung der Amide von *Adkins* u. *Wojcik*⁸⁰⁾ berichtet worden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Amidhydrierung nicht so einheitlich verläuft wie andere Hydrierungen. Neben der Grundreaktion nach dem Schema:



verläuft in vielen Fällen eine Reihe von Nebenreaktionen, wie z. B. die Abspaltung des Amidrestes, Entalkylierung, Bildung von sekundären Aminen usw. Diese Nebenreaktionen drängen bei Anwendung bestimmter Ausgangsmaterialien, insbes. auch wenn alkylierte Amide vorliegen, die normale Reaktion in den Hintergrund. Andere Amide wie z. B. Laurinsäureamid, Heptylsäureamid, lassen sich dagegen mit Ausbeuten von 40–70% in die entsprechenden Amine überführen. Als besonders günstige Arbeitsweise wird das Arbeiten in Dioxan mit einem Kupfer-Chromoxyd-Katalysator bei 175–250° und 100–300 atü empfohlen.

Bei der katalytischen Hydrierung von Nitrilen in Lösungsmitteln entstehen bekanntlich häufig neben den primären auch sekundäre Amine, die zwei Alkylreste des Nitrils im Molekül enthalten. Durch Mitverwendung von Ammoniak wird die Bildung sekundärer Amine zurückgedrängt⁸¹⁾.

⁶⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 525, 151 [1936].

⁶⁸⁾ D. R. P. 584840 = Brit. Pat. 309207, Chem. Ztrbl. 1932 II, 923.

⁶⁹⁾ D. R. P. 630843 = Schwed. Pat. 82550 (I. G.), Chem. Ztrbl. 1936 II, 3846.

⁷⁰⁾ Brit. Pat. 481389 (I. G.), Chem. Ztrbl. 1938 II, 175.

⁷¹⁾ D. R. P. 617543 (I. G.), Chem. Ztrbl. 1936 I, 642; D. R. P. 624845 (I. G.), Chem. Ztrbl. 1936 I, 3407.

⁷²⁾ D. R. P. 500435 (Knoll A.-G.), Chem. Ztrbl. 1932 II, 17.

⁷³⁾ Liebigs Ann. Chem. 490, 125 [1931]; vgl. a. Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2886 [1931].

⁷⁴⁾ Diese Ztschr. 45, 536 [1932].

⁷⁵⁾ Naegeli u. Leidorff, ebenda 15, 49 [1932].

⁷⁶⁾ Vgl. Boehrmer, Recueil Trav. chim. Pay-Bas 55, 379 [1936].

⁷⁷⁾ Nelles, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1345 [1932].

⁷⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 56, 247 [1934].

⁸¹⁾ Mignone, Brit. Pat. 282083 (Chem. Ztrbl. 1929 I, 1046).

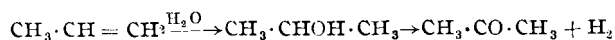
Der Austausch von Halogen in aliphatischer Bindung gegen Ammoniak, eine der wichtigsten Methoden zur Darstellung von Aminen, wird hauptsächlich unter Verwendung eines Lösungsmittels wie Wasser oder Alkohol durchgeführt. Hierbei bilden sich ebenfalls sekundäre Amine in mehr oder weniger großem Ausmaß. Wie v. Braun⁸²⁾ gezeigt hat, läßt sich dies durch Verwendung von flüssigem Ammoniak ohne Lösungsmittel und Arbeiten unter Druck in vielen Fällen, insbes. bei höhermolekularen Halogeniden, fast ganz vermeiden. Zur Herstellung von Äthylendiamin aus Äthylchlorid empfiehlt Bersworth⁸³⁾ ebenfalls das Arbeiten mit wasserfreiem Ammoniak bei 150°. Selbstverständlich bleibt auch bei dieser Arbeitsweise, wie aus den verschiedenen Arbeiten hervorgeht, in der Beweglichkeit der Halogenatome die Reihenfolge $J > Br > Cl$ bestehen.

In neuerer Zeit sind die alten Arbeiten von Lebeau⁸⁴⁾ und Chablay⁸⁵⁾ über die Einwirkung von Natriumamid auf Alkylhalogenide von Shreve u. Rothenberger⁸⁶⁾ einer Nacharbeitung unterzogen und dabei gegenüber den früheren Arbeiten abweichende Ergebnisse erhalten worden. Die letzteren Autoren stellen das Natriumamid aus Natrium und flüssigem Ammoniak unter Mitverwendung von Eisennitrat als Katalysator gemäß den Angaben von Vaughn, Vogt u. Nieuwland⁸⁷⁾ her. Während die älteren Bearbeiter bei der genannten Reaktion neben geringen Mengen Aminen insbes. gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhielten, wurden nach dieser neuen, etwas veränderten Arbeitsweise z. B. aus Hexylbromid 75% Hexylamin erhalten. Der Einfluß von Temperatur, Lösungsmittel, Art des Halogens wird studiert. Es wäre interessant, die Anwendbarkeit der Methode in Fällen, in denen andere Arbeitsweisen versagen, zu untersuchen.

Der Austausch der Hydroxylgruppe gegen die Amino- oder Alkylaminogruppe ist, seitdem Sabatier die Katalyse für diesen Prozeß herangezogen hat, wie aus unzähligen Patentschriften zu entnehmen ist, insbes. für technische Prozesse von großem Interesse geworden. Niedere Alkohole werden in der Dampfphase mit Ammoniak oder Aminen in Gegenwart wasserabspaltender Oxyde wie ThO_2 , Al_2O_3 , W_2O_5 usw. in Amine übergeführt⁸⁸⁾. Diese katalytischen Methoden sind in neuerer Zeit in bezug auf die zur Anwendung kommenden Katalysatoren verfeinert worden⁸⁹⁾. Auch die Darstellung von höhermolekularen Aminen primärer, sekundärer oder tertiärer Art mit Hilfe katalytischer Methoden ist bearbeitet worden, so die Herstellung von Fettaminen aus Fettalkoholen und Ammoniak bei 300–400° und mehr als 50 atü Druck über Aluminiumoxyd im Druckrohr⁹⁰⁾. Auch das Arbeiten mit höhermolekularen Alkoholen in der Gasphase ist möglich⁹¹⁾. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Überführung von Alkoholen in Amine auf katalytischem Wege grundsätzlich in den meisten Fällen mit zufriedenstellenden Ausbeuten möglich ist, daß jedoch die günstigsten Katalysatoren und Reaktionsbedingungen für verschiedene Ausgangsmaterialien und gewünschte Endprodukte von Fall zu Fall ausgearbeitet werden müssen.

VII. Aldehyde und Ketone.

Die Überführung von Alkoholen in Aldehyde oder Ketone durch Dehydrierung ist vor allem in Ländern, die über Olefine oder Petroleum verfügen, in den letzten Jahren von technischen Gesichtspunkten aus eingehend bearbeitet worden. Wie schon ausgeführt worden ist, können Olefine durch Hydratisierung in Alkohole übergeführt werden, so daß z. B. die Darstellung von Aceton aus Propylen über Isopropylalkohol mit der Acetonherstellung aus natürlichem Material oder aus Essigsäure in Wettbewerb treten konnte.



Die Überführung von sekundären Alkoholen in Ketone kann durch einen Dehydrierungs- oder Oxydations-

prozeß bzw. eine Kombination dieser Verfahren bewerkstelligt werden, wobei gerade im letzteren Falle leichter günstigere thermische Verhältnisse herausgearbeitet werden können, da die Dehydrierung endotherm, die Oxydation jedoch exotherm verläuft. Für beide Prozesse, die im Prinzip schon lange bekannt sind, wurde in den letzten Jahren eine große Zahl von Katalysatoren zur Anwendung empfohlen.

Sabatier u. Senderens haben metallisches Kupfer vorgeschlagen⁹²⁾. Von neueren Katalysatoren seien genannt: Sulfide, Phosphide, Selenide der Metalle Zink, Cadmium, Kobalt, Eisen und Aluminium⁹³⁾. Zur Erhöhung der Lebensdauer der Katalysatoren sowie zur Zurückdrängung von Nebenreaktionen, insbes. der Olefinbildung, ist die Anwendung von Metallegierungen, z. B. Kupfer-Zink⁹⁴⁾, empfohlen worden. Nach Angaben von Taylor u. Lazier⁹⁵⁾ ist Zinkoxyd und insbes. Zinkoxyd mit 4,5% Soda als Katalysator für die Dehydrierung gut geeignet. Bei 400° wurden hiermit in der Gasphase 95–99% Ausbeute an Aceton aus Isopropylalkohol erhalten. Auch höhere Ketone, die als Lösungsmittel für die Lackindustrie wertvoll sind, können durch Dehydrierung erhalten werden, z. B. Methylpropylketon aus sek. Pentanol⁹⁶⁾ oder Dipropylketon aus n-Butanol⁹⁷⁾.

Zur oxydativen Überführung von Alkoholen in Ketone mit Luft, Sauerstoff usw. ist nach dem Vorgang von Sabatier u. Senderens, die Kupfer, Nickel, Kobalt oder Platin benutzten⁹⁸⁾, eine ganze Reihe von Patenten und Arbeiten erschienen. Genannt seien die Veröffentlichungen von Simington u. Adkins⁹⁹⁾, die eine große Zahl vergleichender Versuche bringen, und das Patent von Cardarelli¹⁰⁰⁾, der bei 225–350° eine Mischung von Isopropylalkohol mit der berechneten Menge Sauerstoff über Kupfer leitet, wobei zur Temperaturregulierung eine Badflüssigkeit, die bei 225–350° siedet, z. B. Diphenyl, verwendet wird.

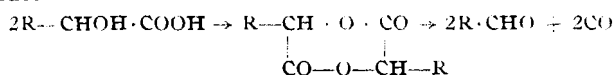
Eine wichtige Methode zur Darstellung aliphatischer Ketone ist immer die Gewinnung dieser Stoffe aus Carbonsäuren gewesen. Durch die neuen Darstellungsmöglichkeiten für Carbonsäuren, z. B. die Paraffinoxidation oder die Herstellung aus Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasser unter Druck ist dieser Weg insbes. für technische Prozesse noch mehr in den Vordergrund getreten. Auch hier ist in vielen Fällen die alte Methode der Kalksalzdestillation durch die Katalyse abgelöst worden. Für das Arbeiten in der Gasphase ist eine Reihe von Katalysatoren vorgeschlagen worden, z. B. Oxyde wie Thor- und Uranoxyd¹⁰¹⁾, Manganverbindungen¹⁰²⁾, Calcium- und Bariumverbindungen auf Aluminium. Für höhermolekulare Ketone empfiehlt Tressler¹⁰³⁾ das Arbeiten mit Eisenoxyd-kontakten bei 200–320° in Gegenwart von CO_2 . Carbonsäuren werden nach diesen Verfahren bei den genannten Temperaturen gegebenenfalls unter vermindertem oder erhöhtem Druck über die Katalysatoren geleitet, die entweder als solche oder auch auf Trägern wie Silicagel, Bleicherde, A-Kohle usw. zur Anwendung kommen.

Einheitliche Carbonsäuren ergeben bei der Kalksalzdestillation oder bei Anwendung der eben geschilderten katalytischen Verfahren Ketone mit fast verdoppelter Kohlenstoffzahl. Zur Darstellung von unsymmetrischen Ketonen nach diesen Verfahren muß man von Carbonsäuregemischen ausgehen, wodurch das Reaktionsbild weniger einheitlich wird. In den letzten Jahren ist nun zu den bekannten Methoden, die die Überführung von Carbonsäuren in Aldehyde und Ketone mit gleicher oder nur gering veränderter Kohlenstoffzahl ermöglichen, eine Anzahl neuer Arbeitsweisen hinzugekommen. Diese Reaktionen erweitern die bereits bekannten Methoden auf diesem Gebiet insbes. auch deshalb recht gut, weil sie zum Teil zur Darstellung empfindlicher Endprodukte Anwendung finden können. Einige der bekanntesten dieser Art sollen im folgenden zusammengestellt werden.

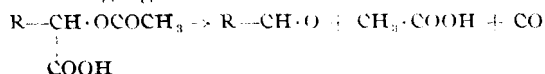
⁸²⁾ Ber. (tsch. chem. Ges. 70 979 [1937].
⁸³⁾ Amer. Pat. 2028041 (Chem. Ztrbl. 1936 II, 4255).
⁸⁴⁾ C. R. heb. Séances Acad. Sci. 140, 1042, 1264 [1905].
⁸⁵⁾ Ebonita 158, 327 [1913]; Ann. Chim. (9) 1, 469 [1914].
⁸⁶⁾ Ind. Engng. Chem. 29, 1361 [1937].
⁸⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 56, 2120 [1934].
⁸⁸⁾ Literaturauswertung: Sabatier: Die Katalyse 1927, S. 223; Wiedeking, Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 12, 204 [1937].
⁸⁹⁾ Vgl. Groggins u. Stirling, Ind. Engng. Chem. 29, 1358 [1937].
⁹⁰⁾ Franz. Pat. 779913 (J. G.), Chem. Ztrbl. 1935 II, 1256.
⁹¹⁾ Amer. Pat. 2078922 (Chem. Ztrbl. 1937 II, 857).

⁹²⁾ Ann. Chim. phys. (8) 4, 459 [1905].
⁹³⁾ Brit. Pat. 263477 (J. G.), Chem. Ztrbl. 1927 II, 864, 1927 II, 1619.
⁹⁴⁾ Amer. Pat. 1952702 (Shell Development), Chem. Ztrbl. 1934 II, 3181.
⁹⁵⁾ Amer. Pat. 1895516 (Du Pont), Chem. Ztrbl. 1933 I, 3498; Amer. Pat. 1895528, 1895529 (Du Pont), Chem. Ztrbl. 1933 I, 3004.
⁹⁶⁾ Amer. Pat. 2028267 (Standard Alcohol Comp.), Chem. Ztrbl. 1936 II, 702.
⁹⁷⁾ Can. Pat. 321645 (Commercial Solvents Corp.), Chem. Ztrbl. 1935 I, 2440.
⁹⁸⁾ C. R. heb. Séances Acad. Sci. 136, 988 [1903].
⁹⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 50, 1449 [1928].
¹⁰⁰⁾ Amer. Pat. 1988481 (Standard Alcohol Comp.), Chem. Ztrbl. 1936 I, 1110.
¹⁰¹⁾ Senderens, Bull. Soc. chim. France (4) 5, 905 [1906]; vgl. Kistler, Suann u. Appel, Ind. Engng. Chem. 26, 388 [1934].
¹⁰²⁾ Vgl. Cowan, Jeffrey u. Vogel, J. chem. Soc. London 1940, 171.
¹⁰³⁾ Amer. Pat. 1941640 (Chem. Ztrbl. 1934 II, 1546).

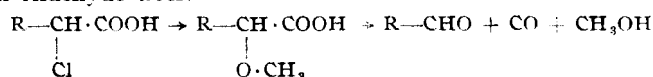
Bekanntlich sind α -Oxy-carbonsäuren durch zersetzende Destillation in ein Kohlenstoffatom weniger aufweisende Aldehyde überzuführen, wobei in der Zwischenstufe Lactide gebildet werden.



Diese Methode von *Blaise*¹⁰⁴⁾ wurde von *Bagard*¹⁰⁵⁾ auf acylierte α -Oxy-carbonsäuren übertragen und damit die Bildung der Lactidstufe umgangen.

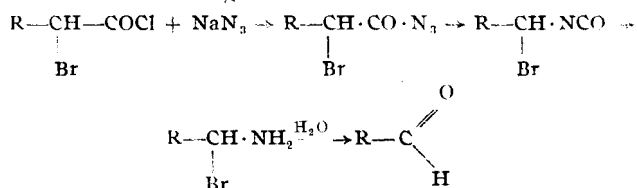


*Darzens*¹⁰⁶⁾ hat in neuerer Zeit diese Arbeitsweise auf α -Alkoxy-carbonsäuren ausgedehnt. Diese Verbindungen, die z. B. aus α -Halogen-carbonsäuren durch Einwirkung von Alkoholaten hergestellt werden können, gehen bei der zersetzenden Destillation, zweckmäßig in Gegenwart von Kupfer, in Aldehyde über.



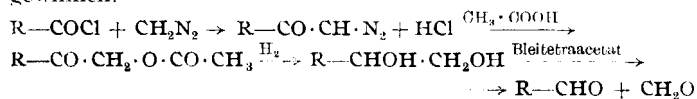
So wird z. B. aus α -Methoxy-*o*-enanthisäure Hexanal in 70% Ausbeute erhalten.

Eine andere Reaktionsfolge zur Herstellung von Aldehyden, die ein Kohlenstoffatom weniger als die Ausgangs-carbonsäure enthalten und die ebenfalls von α -Halogen-carbonsäuren ausgeht, wurde von *v. Braun*¹⁰⁷⁾ angegeben. Unter Anwendung des schon geschilderten vereinfachten *Curtius*schen Abbaus von Säurechloriden mit Natriumazid werden über eine Reihe von Zwischenstufen, die nicht isoliert werden, Aldehyde bzw. Ketone nach folgendem Schema erhalten:



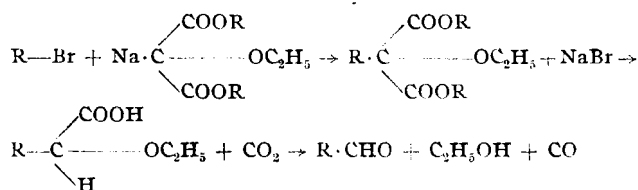
Die primär erhaltenen Isocyanate werden direkt mit Kalilauge zu Aldehyden bzw. bei α -verzweigten Carbonsäuren zu Ketonen verseift. So wird z. B. aus α -Bromcaprylsäure *O*-enanthal und aus Dibutylessigsäure Dibutylketon in 70% Ausbeute erhalten.

Von *Grundmann*¹⁰⁸⁾ ist ein Verfahren angegeben worden, aus Säurechloriden Aldehyde mit gleicher Kohlenstoffzahl zu gewinnen.



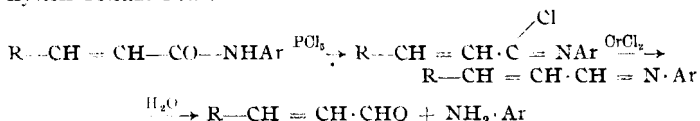
Säurechloride werden mit Diazomethan in Diazoketone übergeführt, die mit organischen Säuren, insbes. Essigsäure, in die Ester von 1,2-Ketonalkoholen übergehen. Durch Reduktion der letzteren mit Amalgam oder Aluminiumisopropylat werden 1,2-Glykole erhalten, die bei der Spaltung mit Bleitetraacetat nach *Criegee* den Aldehyd neben Formaldehyd liefern. Nach diesem Verfahren konnte eine Reihe von empfindlichen Aldehyden gewonnen werden.

Von *Darzens*¹⁰⁹⁾ wurde eine Methode angegeben, die die Überführung von Alkylhalogeniden in Aldehyde mit einem Kohlenstoffatom mehr im Molekül ermöglicht. Sie schließt sich an die bereits beschriebene Zersetzungsreaktion der α -Alkoxy-carbonsäuren an. Alkylhalogenide werden mit Natriumäthoxymalonester in subst. Malonester übergeführt, aus denen nach Verseifung und Decarboxylierung α -Alkoxy-carbonsäuren erhältlich sind, die dann wie beschrieben durch zersetzende Destillation in Aldehyde verwandelt werden.



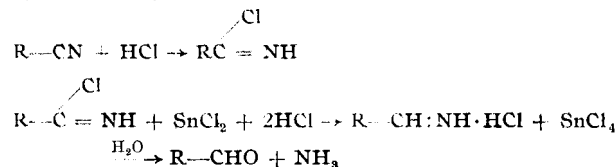
Aus Laurinalkohol wird z. B. über das Bromid der C_{13} -Aldehyd erhalten.

Vor einer Reihe von Jahren wurde von *Sonn* u. *Müller*¹¹⁰⁾ die Darstellung von aromatischen Aldehyden aus Säureamiden über Imidchloride durch Reduktion mit ätherischer Zinnchloridlösung beschrieben. Wie die Autoren und später auch *v. Braun* gefunden haben, läßt sich diese Arbeitsweise jedoch nicht auf Amide aliphatischer Carbonsäuren übertragen, da bis auf einige Sonderfälle Imidchloride in dieser Reihe nicht beständig sind. Beständige Imidchloride bilden hier lediglich α, β -ungesättigte Carbonsäuren, die jedoch nicht der *Sonn*schen Reaktion unterworfen werden können. Die Imidchloride dieser α, β -ungesättigten Carbonsäuren sind jedoch, wie *v. Braun* u. *Rudolph*¹¹¹⁾ gefunden haben, mit Chrom(II)-chlorid zu Aldehyden reduzierbar.



Arylide α, β -ungesättigter Carbonsäuren werden danach mit Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Imidchloride überführt und diese in ätherischer Lösung mit einer Aufschlammung von $CrCl_2$ in Äther reduziert und anschließend sauer verseift. Aus Hexensäure kann so Hexenal in 50% Ausbeute erhalten werden.

Während, wie erwähnt, bei diesen Imidchloriden die Reduktion mit der *Dimroth*schen Flüssigkeit versagt, ist es möglich, Nitrile mit Zinnchlorür und Salzsäure in Äther glatt in Aldehyde zu verwandeln. Diese elegante, von *Stephen*¹¹²⁾ 1925 gefundene Methode sei an dieser Stelle ebenfalls gestreift. Das Reaktionsschema dürfte wie folgt zu formulieren sein:

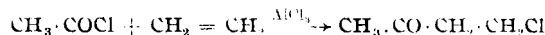


Die Ausbeuten dieses Verfahrens, das in der Zwischenzeit häufige Anwendung gefunden hat, sind recht gut.

Rosenmund hat gezeigt, daß die Überführung von Säurechloriden in Aldehyde mit Wasserstoff in Gegenwart von Edelmetallkatalysatoren in flüssiger Phase in manchen Fällen mit guten Ausbeuten möglich ist. *Fröschl* u. *Danoff*¹¹³⁾ haben in neuerer Zeit die katalytische Reduktion von Säurechloriden in der Gasphase bearbeitet und bei Verwendung eines Palladiumkatalysators gute Ausbeuten in der aliphatischen Reihe erzielen können.

Zum Abschluß dieses Kapitels sei noch auf eine Methode eingegangen, die im Prinzip wohl schon lange bekannt ist, die jedoch in neuerer Zeit weiter bearbeitet und ausgebaut worden ist: Die Darstellung von Ketonen durch Anlagerung von Säurechloriden an Olefine.

Diese von *Kondakoff*¹¹⁴⁾ aufgefundene und später u. a. von *Wieland* u. *Bettag*¹¹⁵⁾ bearbeitete Reaktion verläuft im einfachsten Falle nach der Gleichung



und liefert β -Chlorketone. Sie stellt eine der wenigen Übertragungen der *Friedel-Crafts*schen Reaktion in die aliphatische Reihe dar¹¹⁶⁾. Die Reaktionsprodukte können einer Reihe von Umformungen unterworfen werden, z. B. führt die Abspaltung von Chlorwasserstoff zu ungesättigten Ketonen. Die Reaktion ist auch mit halogenierten und ungesättigten¹¹⁷⁾ Carbonsäurechloriden durchzuführen. *Nenitzescu* u. *Cioranescu*¹¹⁸⁾ fanden, daß die direkte Gewinnung von chlorfreien Ketonen nach dieser Methode möglich ist, wenn bei der Anlagerung von Säurechloriden an Olefine, z. B. an Cyclohexen, bereits während der Kondensation Wasserstoffdonatoren, wie Cyclohexan, anwesend sind. Aus Valeriansäurechlorid, Cyclohexen, Aluminium-

¹⁰⁴⁾ O. R. hebd. Séances Acad. Sci. **138**, 607 [1904].

¹⁰⁵⁾ Bull. Soc. chim. France (4) **1**, 307 [1907].

¹⁰⁶⁾ O. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**, 348 [1932]. ¹⁰⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 218 [1934].

¹⁰⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. **524**, 81 [1936]. ¹⁰⁹⁾ O. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**, 489 [1933].

¹¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1927 [1919].

¹¹¹⁾ Ebenda **67**, 269, 1735 [1934].

¹¹²⁾ J. chem. Soc. London **127**, 1874 [1925].

¹¹³⁾ J. prakt. Chem. (N. F.) **144**, 217 [1936].

¹¹⁴⁾ Bull. Soc. chim. France (3) **7**, 576 [1932].

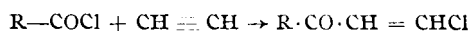
¹¹⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2246 [1922].

¹¹⁶⁾ Amer. Pat. 1 737 203 (*Schering-Kahlbaum*). Chem. Ztbl. **1930** II, 1133; vgl. a. *Colonge* u. *Mostafaei*: Bull. Soc. chim. France (5) **6**, 335, 342 [1939].

¹¹⁷⁾ Brit. Pat. 459 537, Chem. Ztbl. **1933** I, 180.

¹¹⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1820 [1936].

chlorid und Cyclohexan wird z. B. Cyclohexyl-butyl-keton erhalten. Die Kondensation, die normalerweise unter Zusatz von molaren Mengen *Friedel-Crafts*-Katalysator durchgeführt wird, kann, wie *Frolich* u. *Wiezevich*¹¹⁹⁾ angeben, auch unter Anwendung geringer Mengen katalytisch wirksamer Stoffe wie BiCl_3 unter Druck durchgeführt werden. Bei der Anlagerung von Säurechloriden an Acetylen¹²⁰⁾ werden β -Chlor-vinylketone gemäß der Formulierung



erhalten¹²¹⁾. Von *Kroeger*, *Sowa* u. *Nieuwland*¹²²⁾ wurde diese Arbeitsweise mit Erfolg auf Alkylacetylene ausgedehnt.

VIII. Carbonsäuren.

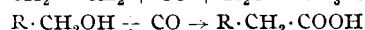
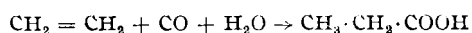
Zwei Prozesse zur Darstellung von Carbonsäuren sind in den letzten Jahren von der chemischen Industrie besonders eingehend bearbeitet und technisch ausgebaut worden; die Oxydation von Paraffinen zu Carbonsäuren und die Umsetzung von Alkoholen bzw. Olefinen mit Kohlenoxyd zu Carbonsäuren.

In Deutschland wurde in den letzten 20 Jahren die Gewinnung von höhermolekularen Carbonsäuren aus Paraffinen durch Oxydation eingehend von wissenschaftlichen und technischen Gesichtspunkten aus bearbeitet und diese Erkenntnisse, insbes. auch durch den Vierjahresplan gefördert, in großtechnischen Anlagen ausgewertet.

Über die Arbeitsweise selbst braucht an dieser Stelle nichts Näheres ausgeführt zu werden; zahlreiche zusammenfassende Arbeiten über dieses Gebiet sind in den letzten Jahren erschienen¹²³⁾. Paraffin, insbes. *Fischer-Gatsch* aus der Benzinsynthese, wird diskontinuierlich in flüssiger Phase in Gegenwart von Katalysatoren, insbes. Manganverbindungen, mit Luft bei 100–150° geblasen, bis ein größerer Teil des Paraffins in saure Verbindungen übergeführt ist. Eine große Zahl der Patente auf diesem Gebiet beschäftigt sich mit der sich anschließenden nicht einfachen Aufarbeitung und Reinigung der Seifenfettsäuren.

Wenn auch aus den bekannten Gründen das Interesse der Industrie insbes. auf die Darstellung und Weiterverarbeitung von Seifenfettsäuren gerichtet ist, so ist daneben nicht zu übersehen, daß die Methode der Paraffinoxidation auch für die Darstellung niederer Glieder der Carbonsäurereihe, z. B. der Säuren C_5 bis C_{10} , angewendet werden kann. Diese Stoffe fallen schon bei der jetzigen Ausführung des Verfahrens als sog. Vorlaufettsäuren an bzw. können bewußt z. B. durch Einsatz von Paraffinkohlenwasserstoffen mit geringerer Kohlenstoffzahl hergestellt werden. Darüber hinaus sind auch Anfänge vorhanden, die Oxydation der Paraffine auf der Alkohol- oder Aldehydstufe festzuhalten¹²⁴⁾. Weiterhin ist die Bildung von Oxy-carbonsäuren, Lactonen, Ketonen usw. bei diesem Oxydationsvorgang bekannt. Gerade in diesen Richtungen muß jedoch noch eine Menge praktischer Arbeit geleistet werden, bis eine bewußte Steuerung des Oxydationsprozesses möglich ist. Ohne Zweifel wird jedoch nach Klärung und Lösung vorordringlicher Probleme und Aufgaben hier für die Forschung ein dankbares Betätigungsfeld liegen.

Im Gegensatz zu dem Paraffinoxidationsprozeß ist der zweite technische Prozeß, die Gewinnung von Carbonsäuren aus Olefinen bzw. Alkoholen durch Einwirkung von Wasser und Kohlenoxyd bzw. Kohlenoxyd allein, eingehend in Amerika bearbeitet worden. Olefine sind drüben in großen Mengen leicht und billig zu haben, und eine Veredlung dieser Stoffe, wie es zweifellos die Überführung in Carbonsäuren darstellt, ist lohnend. Die Prozesse verlaufen nach dem Schema:



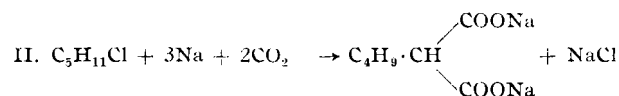
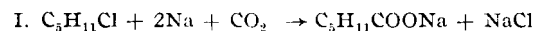
Nach diesem Verfahren werden Olefine, wie Äthylen, Butylen, in Mischung mit Kohlenoxyd und Dampf bei 200–400° und hohen Drucken — i. allg. werden 700 atü und mehr angewendet — über Katalysatoren geleitet. Als Katalysatoren

für diesen Prozeß wird eine große Zahl verschiedener Stoffe empfohlen. Genannt seien: Chlorwasserstoff, die Chloride der Alkalien, Kupfer, Kobalt usw., Oxyde der Metalle der 3. bis 6. Gruppe des Periodischen Systems, Phosphate, Molybdate usw.¹²⁵⁾, chlorierte organische Carbonsäuren¹²⁶⁾. Auch Ammoniumchlorid¹²⁷⁾ und Tetrachlorkohlenstoff in Verbindung mit A-Kohle^{127a)} sind vorgeschlagen worden. An Stelle von Olefinen können nach Angabe von *Larson* auch Halogenkohlenwasserstoffe, wie Äthylchlorid, angewendet werden¹²⁸⁾. Es ist anzunehmen, daß bei den angewendeten Bedingungen Halogenwasserstoffabspaltung unter Olefinbildung eintritt. *Hardy*¹²⁹⁾ verwendet zur Überführung von Olefinen in Carbonsäuren mittels CO Phosphorsäure als Katalysator. Da Phosphorsäure auch die Umsetzung von Alkoholen mit CO aktiviert, nimmt *Hardy* an, daß auch bei dieser letzteren Umsetzung intermediär Olefine entstehen¹³⁰⁾.

Für die Kondensation von Alkoholen mit Kohlenoxyd sind im übrigen ähnliche Katalysatoren und Reaktionsbedingungen, wie für die Umsetzung von Olefinen, vorgeschlagen worden¹³¹⁾.

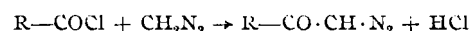
Eine ganze Reihe von Methoden zur Darstellung von Carbonsäuren durch Substitution anderer Gruppen ist in der wissenschaftlichen Literatur der letzten Jahre beschrieben worden.

Morton, *Le Fevre* u. *Hechenbleikner*¹³²⁾ studierten die Umsetzung von Alkylhalogeniden, insbes. Chloriden mit Natrium und CO_2 unter Druck. Dabei entstehen in wechselnden Ausbeuten Mono- und Dicarbonsäuren nach dem Schema:

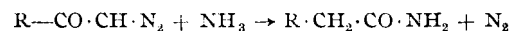
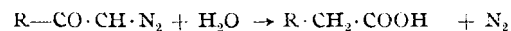


Je nach den Versuchsbedingungen (Druck, Lösungsmittel, Metallmenge) wird entweder Reaktion I oder II bevorzugt. Interessant ist insbes. die Bildung der Malonsäurederivate. Aus Amylchlorid konnten so z. B. mit Na und CO_2 in Ligroin 51% Butylmalonsäure und 40% der Theorie Capronsäure erhalten werden.

Ein interessantes Verfahren, um aus Carbonsäuren die nächst höhersten homologen Carbonsäuren darzustellen, ist von *Arndt* u. *Eistert* angegeben worden¹³³⁾. Durch Umsetzung von Säurechloriden mit Diazomethan werden zunächst die Diazoketone hergestellt



und diese reaktionsfähigen Körper u. U. ohne Isolierung durch Umsetzung mit Wasser, Ammoniak oder Aminen in Carbonsäuren bzw. Amide übergeführt, wobei diese letztere Reaktion auch durch Katalysatoren wie Kupfer oder Silbersalze erleichtert werden kann:



In der genannten Arbeit sind die Beispiele der fettaromatischen Reihe entnommen. Jedoch kann die Arbeitsweise auch für rein aliphatische Stoffe Anwendung finden. Da Diazomethan in Lösung nach dem bekannten Verfahren über Nitroso-methylharnstoff¹³⁴⁾ leicht herzustellen ist, stellt diese Arbeitsweise eine elegante Methode zum Aufbau von Carbonsäuren dar.

Im Kapitel „Nitroverbindungen“ ist über eine neue Methode der direkten Nitrierung von Kohlenwasserstoffen mittels Salpetersäure berichtet worden. Die auf diese Weise zugänglichen Nitroverbindungen lenken die Aufmerksamkeit wieder auf eine Arbeitsweise, welche die direkte Überführung

¹¹⁹⁾ Amer. Pat. 2006198 (*Standard Oil*), Chem. Ztrbl. 1936 I, 2827.

¹²⁰⁾ D. R. P. 642147 (*I. G.*), Chem. Ztrbl. 1937 II, 2597.

¹²¹⁾ Vgl. a. *Cornillot* u. *Alquier*, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 201, 837 [1935].

¹²²⁾ J. org. Chemistry 1, 163 [1936/37].

¹²³⁾ R. Strauss, Fettchem. Umschau 41, 45 [1934]; Imhausen, Chemiker-Ztg. 62, 213 [1938]; Wietzel, diese Ztschr. 51, 531 [1938], 52, 60 [1939]; Schrauth, Chemiker-Ztg. 63, 274 [1939]; Witka: Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe fe. J. A. Barth (1940).

¹²⁴⁾ Amer. Pat. 1939255 (*Egloff*); *Univers. Oil Prod.*, Chem. Ztrbl. 1934 I, 1883; Brit. Pat. 373642 (*I. G.*), Chem. Ztrbl. 1932 II, 3303; Franz. Pat. 714000 (*I. G.*), Chem. Ztrbl. 1932 II, 445.

¹²⁵⁾ Amer. Pat. 1924762—1924769 (*Du Pont*), Chem. Ztrbl. 1933 II, 3193—3194; Amer. Pat. 1957939 (*Du Pont*), Chem. Ztrbl. 1934 II, 1370; Amer. Pat. 2008348 (*Du Pont*), Chem. Ztrbl. 1935 II, 2445; Amer. Pat. 2015065 (*Du Pont*), Chem. Ztrbl. 1936 I, 1310.

¹²⁶⁾ Amer. Pat. 2025677 (*Du Pont*), Chem. Ztrbl. 1936 I, 2828.

¹²⁷⁾ Amer. Pat. 1924765 (*Du Pont*), Chem. Ztrbl. 1933 II, 3194.

^{127a)} Amer. Pat. 2020689 (*Du Pont*), Chem. Ztrbl. 1936 I, 1505.

¹²⁸⁾ Amer. Pat. 1933555 (*Du Pont*), Chem. Ztrbl. 1935 II, 279.

¹²⁹⁾ J. chem. Soc. London 1936, 364.

¹³⁰⁾ Ebenda 1936, 358, 362.

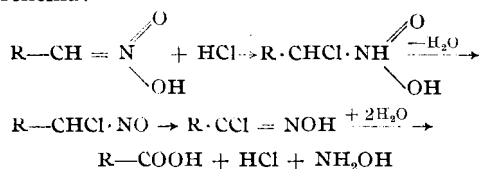
¹³¹⁾ Amer. Pat. 1940787—1940789 (*Du Pont*), Chem. Ztrbl. 1934 I, 1710; Amer. Pat. 1946254—1946259 (*Du Pont*), Chem. Ztrbl. 1934 I, 3121; Amer. Pat. 2068265 (*Du Pont*), Chem. Ztrbl. 1937 I, 3061; Amer. Pat. 2054807 (*Du Pont*), Chem. Ztrbl. 1937 I, 185.

¹³²⁾ J. Amer. chem. Soc. 58, 754 [1936].

¹³³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 200 [1935].

¹³⁴⁾ Diese Ztschr. 43, 444 [1930]; 46, 47 [1933]; vgl. a. Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 606 [1940].

von Nitroverbindungen in Carbonsäuren ermöglicht. Diese Reaktion, die im Prinzip bereits von V. Meyer¹³⁵⁾ und Geuther¹³⁶⁾ beschrieben wurde, ist in neuerer Zeit von Lippincott u. Hass¹³⁷⁾ erneut bearbeitet worden. Durch Umsetzung von Nitroparaffinen, z. B. 1-Nitro-propan, mit 85% Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur ohne Druck, wurde neben Hydroxylaminsulfat Propionsäure in 96% Ausbeute erhalten. Schwefelsäure hat sich gegenüber anderen vorgeschlagenen Säuren, wie Salzsäure und Phosphorsäure, als vorteilhaft erwiesen. Der Reaktionsverlauf scheint in seinen Einzelphasen noch nicht geklärt zu sein. Nenitzescu u. Isacescu¹³⁸⁾ vertreten das folgende Reaktionsschema:



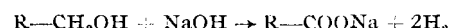
¹³⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 1168 [1873].

¹³⁶⁾ Ebenda **7**, 1620 [1874].

¹³⁷⁾ Ind. Engng. Chem. **31**, 118 [1939]; vgl. a. Amer. Pat. 2 113 812 (Purdue Research Found.). Amer. Pat. 2 113 813, 2 113 814 (Commercial Solvents Comp.); Chem. Ztbl. **1938** II, 176.

¹³⁸⁾ Bul. Soc. Chim. Romania **14**, 53 [1932]; Chem. Ztbl. **1933** I, 1114.

Neue Veröffentlichungen und Patente beschäftigen sich mit der Umsetzung von Alkoholen mit Ätzkalken zu Carbonsäuren nach dem Schema:



Diese Darstellungsart für Carbonsäuren ist von Dumas u. Stass¹³⁹⁾ gefunden, von Weizmann u. Garrard¹⁴⁰⁾ und insbes. von Reid, Worthington u. Larchar¹⁴¹⁾ in neuerer Zeit unter Anwendung moderner apparativer Hilfsmittel ausgebaut worden. Reid arbeitet im Autoklaven bei Temperaturen oberhalb 320° mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Ätzkalken. Durch den frei werdenden Wasserstoff entstehen Drucke bis 400 atü. Die angegebenen Ausbeuten sind recht gut, z. B. wird Äthanol mit Ätznatron bei Anwendung geeigneter Reaktionsverhältnisse zu 99% in Essigsäure übergeführt. Auch für verschiedene andere Alkohole ist die Reaktion in Anwendung gebracht worden. Bevor jedoch über die Allgemeingültigkeit der Reaktion etwas ausgesagt werden kann, erscheint ein weiterer Ausbau notwendig.

Eingey. 5. Juli 1940. [A. 82.]

¹³⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. **35**, 129 [1840].

¹⁴⁰⁾ J. chem. Soc. London **117**, 324 [1920].

¹⁴¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **61**, 99 [1939].

Untersuchungen über den Schmierzustand in der Grenzreibung*)

Von Prof. Dr.-Ing. E. Heidebrock, T.H. Dresden

Bei den Untersuchungen über den Zustand eines Schmierfilms zwischen Wälz- oder Gleitflächen, die hohe Belastungen zu übertragen haben, wie bei Lagern, Zahnrädern, Rollen u. dgl., stößt man häufig auf die Tatsache, daß sich die Druck- und Strömungsverhältnisse bei sehr geringer Stärke des Films mit den Ansätzen der hydrodynamischen Gleittheorie nicht mehr in Einklang bringen lassen. Als einzige physikalische Größe erscheint in diesen Ansätzen die Zähigkeit η [kg·s/m²], im Viscosimeter gemessen. Diese ist außer von der Temperatur u. a. auch vom Druck abhängig; geraten die Spalte in eine Größenordnung von 1 μ und darunter, so entsteht der Zustand der „Grenzreibung“, ein an sich umkehrbarer, echter Schmierzustand, bei dem zwar

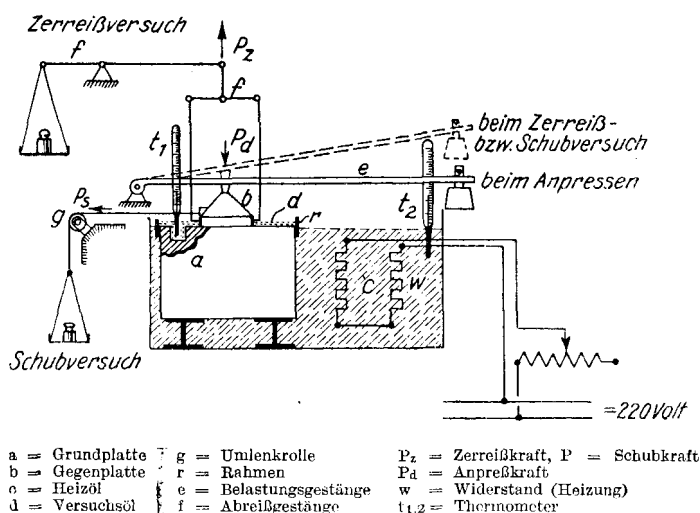


Abb. 1. Schema der Versuchsvorrichtung.

die mit außerordentlicher Kraft an der Oberfläche verankerten Ölmoleküle nicht weggedrückt werden und noch keine metallische Berührung eintritt, aber in dieser Grenzschicht die Oberflächenkräfte der begrenzenden Fläche auf die Struktur und die Orientierung der Molekülgruppen bereits einwirken, namentlich wenn man berücksichtigt, daß die mikrogeometrischen Unebenheiten sich auf wenige Moleküllagen in ihren Spitzen einander nähern können.

Die physikalisch-chemische Forschung widmet diesen Grenzflächen-Erscheinungen in letzter Zeit große Aufmerksamkeit, besonders was die Grundtatsachen betrifft. Die dabei bisher gewonnenen Erkenntnisse ließen vermuten, daß

*) Nach einem Vortrag vor der Hauptversammlung des DVM in München am 14. Juni 1940.

die Wirkung dieser unzweifelhaft vorhandenen Einflüsse auch mit technischen Maßgrößen und Methoden nachweisbar sein müßten und gaben Veranlassung zu den in folgenden auszugswise wiedergegebenen Versuchen, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet wird¹⁾.

Bringt man auf einer sauber geschliffenen Grundplatte aus Stahlguß nach Abb. 1 eine zähe Schmierflüssigkeit auf und legt in diese eine Abreißplatte von etwa 50 mm Dmr., die ebenfalls sauber geschliffen ist, so kann man zwischen den beiden Platten einen „Kontaktzustand“ herstellen, wenn man zunächst unter leichter Hin- und Herbewegung die obere Platte mit einem Gewicht andrückt. Nach 1–2 min Andrückzeit bewegt sich die obere Platte immer schwerer und sitzt schließlich ruckartig fest (Kontaktzustand). Nunmehr schaltet man das Andrückgewicht aus und belastet die obere Platte entweder durch eine gleichmäßige Zugkraft senkrecht zur Fläche oder durch eine Schubkraft parallel zu ihr. Nach einer gewissen Zeit (Abreißzeit) reißt der Kontakt ab. Mißt man diese Zeit, die je nach der aufgewendeten Kraft einige Minuten oder auch viele Stunden betragen kann, so ergibt sich in vielfacher Wiederholung eine Gesetzmäßigkeit von der Form

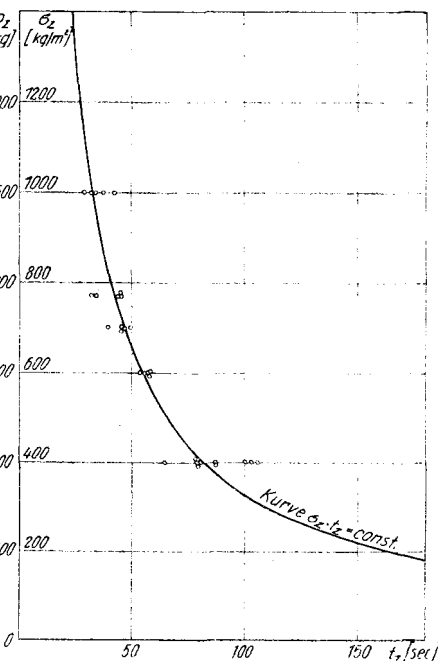


Abb. 2. Das Zerreißgesetz $\sigma_z \cdot t_z = \gamma_z = \text{konst.}$ Rotguß/Stahlguß, Öl A bei 22°.

$\sigma \cdot t = \text{const.}$, d. h. $\sigma_z \cdot t_z = \gamma_z = \text{const.}$ bei Zug, $\tau_s \cdot t_s = \gamma_s = \text{const.}$ bei Schub; es erscheint immer $\sigma = f(t)$ als gleichseitige Hyperbel (Abb. 2), wobei σ in kg/m² die spezifische Flächenbelastung darstellt. Kürzere Abreißzeiten entsprechen großen Spannungen und umgekehrt. Bezeichnet η die

¹⁾ Pietsch, Dtsch. Kraftfahrtforsch., Heft 59 [1941]; Heidebrock-Pietsch, Forsch.-Gebiet Ingenieurwes., Februarheft [1941].