

Synthese und Umwandlungsprodukte des Acroleins

Von Dr. H. SCHULZ und Dr. H. WAGNER, Konstanz

Aus dem Forschungslaboratorium der DEGUSSA, Frankfurt/Main

- I. Acrolein und α -Alkylhomologe
 1. Historisches
 2. Acrolein-Synthese aus $\text{HCHO} + \text{CH}_3\text{CHO}$
- II. Vinylketone
- III. Acrolein-Derivate
 1. Acrylsäure
 2. Äther von Polyalkoholen aus β -Alkoxy-propionaldehyd
 3. Allylalkohol aus Acrolein
 4. Glycole und Polyamine aus Acrolein

5. α -Chloracrolein, Dichloriso-butyraldehyd
6. 2-Chlorpropanolal-1.3
7. Dimeres Acrolein (2-Formyl-2.3-dihydropyran), seine Homologen und Derivate
8. β -Picolin aus Acrolein und Ammoniak
- IV. Polymolekulare Reaktionsprodukte aus Acrolein
 1. Polymeres Acrolein
 2. Acrolein Pentaerythrit Kondensationsprodukte
- V. Experimenteller Teil

I. Acrolein und α -Alkylhomologe

Historisches

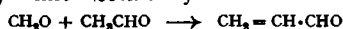
Seit der Entdeckung bzw. näheren Untersuchung des Acroleins waren knapp 100 Jahre vergangen¹⁾, ohne daß ein anderes praktisch anwendbares Herstellungsverfahren als das aus Glycerin bekannt geworden war. Es hat nicht an Bemühungen gefehlt, die bekannte Dehydratisierung des Glycerins mannigfach abzuwandeln und den Bedürfnissen der modernen chemischen Industrie anzupassen, aber ein grundsätzlich neuer Weg wurde nicht eingeschlagen. Nach dem klassischen Verfahren werden selbst bei sorgfältiger Arbeitsweise nur 33–48% d.Th. an Acrolein aus Glycerin erhalten²⁾. Man findet noch 1934 Patente der *Shell Company* und der *Bataafschen Petroleum Maatschappij*³⁾, nach denen die Dehydratisierung des Glycerins mit verdünnter Schwefelsäure bei 190° vorgenommen werden soll. Der Vorteil gegenüber der Zersetzung mit Kaliumbisulfat dürfte dabei aber wohl nur auf apparativem Gebiet zu suchen sein, denn die Ausbeuten liegen mit etwa 50% d.Th. in der gleichen Größenordnung. Eine derart verlustreiche Verwendung eines wertvollen Rohstoffs, der auf vielen anderen Gebieten gebraucht wird, entspricht nicht den Forderungen moderner Technik.

Einen Versuch, das Verfahren rationeller zu gestalten, zeigt das Patent der Firma *Schering*⁴⁾ 1929, das die Behandlung von Glycerin in der Gasphase an Phosphat-Katalysatoren beschreibt. Die Acrolein-Ausbeute soll dabei bis auf 75% d.Th. gesteigert werden können. Unbefriedigend bleibt jedoch nach wie vor die Verwendung von Glycerin.

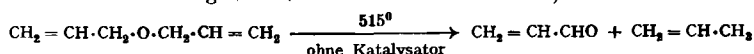
Eine Möglichkeit, billige Massenprodukte der chemischen Großindustrie als Rohmaterial zu benutzen, erblickten *Du Pont*⁵⁾ und die *Acrolein Corporation*, *Wilmington*⁶⁾ darin, die von *Dénigès*⁷⁾ gemachte Beobachtung der Oxydation von Propylen mit Hilfe von Quecksilber(II)-sulfat in saurer Lösung zu einem Darstellungsverfahren für Acrolein auszubauen. Bei dieser Umsetzung werden molare Mengen Quecksilbersalz und Propylen angewandt, was die Regeneration größerer Mengen Quecksilber(I)-salz erfordert. Auf 1 Mol Acrolein bzw. 1 Mol der metallorganischen Verbindung $(\text{HgSO}_4 \cdot \text{HgO})_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6$ sind 6 Mol Quecksilber(I)-salz zu oxydieren oder auf 1 kg Acrolein ca. 22 kg metallisches Quecksilber umzuarbeiten, eine 100proz. Ausbeute vorausgesetzt.

Das Acrolein ist dank seiner Bifunktionalität und Nachbarschaft von Carbonyl- und Vinyl-Gruppe so außerordentlich reaktionsfähig, daß es an der Zeit schien, nach einer Synthese aus technisch leicht zugänglichen Rohstoffen zu suchen.

Wir fanden 1936 einen gangbaren Weg in der Kondensation von Formaldehyd mit Acetaldehyd:



Nach dem Krieg wurden ausländische Herstellungsverfahren bekannt, die sich anderer Rohstoffe bedienen. Am wertvollsten erscheint die Methode der *Shell, Chem. Corp.*, die durch thermische Zersetzung des bei der Fabrikation von Allylalkohol aus Allylchlorid als Nebenprodukt anfallenden Diallyläthers Acrolein mit guten Ausbeuten entstehen läßt⁸⁾:



¹⁾ Redtenbacher, Liebigs Ann. Chem. 47, 113 [1843].

²⁾ Organic Synthesis, Bd. 6, S. 1 u. Organische Synthesen, Vlg. Fr. Vieweg, 1937, S. 14.

³⁾ Am. P. 2042224 v. 27. 6. 1934; F. P. 796553.

⁴⁾ F. P. 695931.

⁵⁾ Am. P. 2197258 v. 31. 1. 1936, Chem. Zbl. 1942, II, 219.

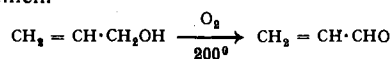
⁶⁾ Niederl. P. 94321 v. 14. 7. 1939, Ital. P. 376108 v. 20. 7. 1939, US. Prior. 27. 7. 1938, Chem. Zbl. 1941, I, 3538.

⁷⁾ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 126, 1147 [1898].

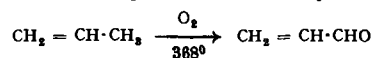
⁸⁾ F. G. Watson, Chem. Engng. 54, 12; 107–109 [1947]. Angew. Chem. B 20, 303 [1948].

Der Umsatz beträgt 90%, die Ausbeute 86%.

Nach *Zimakov* und *Pokrovski*⁹⁾ soll man Allylalkohol mit 83% Ausbeute an Silberpulver bei 200° mit Luft zu Acrolein oxydieren können.

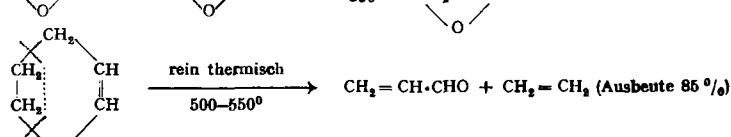
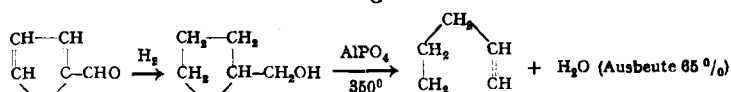


Auch Propylen soll sich mit molekularem Sauerstoff in Anwesenheit von Wasserdampf zu Acrolein oxydieren lassen¹⁰⁾.



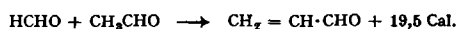
Als Katalysator fungiert 0,4% Cu_2O auf Carborund. Die Ausbeute beträgt 65%.

Wirtschaftlich betrachtet dürfte ein chemisch interessantes Verfahren der I.C.I.¹¹⁾ weniger reizvoll erscheinen. Es geht von Furfurol aus und führt über folgende Stufen:



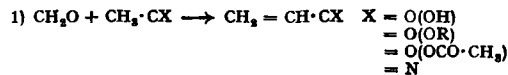
Tetrahydro-furfuralkohol soll sich auch direkt in Acrolein und Äthylen an AlPO_4 bei 450° mit 62% Ausbeute überführen lassen.

2. Acrolein-Synthese aus Formaldehyd und Acetaldehyd



a) Entwicklung der Synthese

Ausgehend vom Gedanken, daß Formaldehyd befähigt sein mußte, durch Kondensation mit aktiven Methyl- oder Methylen-Gruppen bei erhöhter Temperatur Vinyl-Verbindungen mit endständiger Doppelbindung zu bilden, begannen wir mit Untersuchungen über das Verhalten von Formaldehyd gegenüber aliphatischen Carbonsäuren und deren Derivaten. Dabei wurde der Formaldehyd in der Gasphase an Dehydratisierungskatalysatoren bei etwa 300° beispielsweise mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Essigsäureestern oder Acetonitril in Reaktion gebracht. Eine eindeutige Kondensation im Sinne der gewünschten Bildung eines eine Vinyl-Gruppe enthaltenden Carbonsäure-Derivates nach:



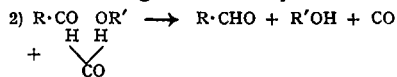
findet dabei nicht statt. Im Falle der Essigsäureester, insbes. von länger-kettigen aliphatischen Alkoholen, wirkt der Formaldehyd

⁹⁾ Chem. Abstr. 1949, 1717.

¹⁰⁾ Shell Development Comp., Am. P. 2451485, Chem. Abstr. 1949, 2222.

¹¹⁾ E. P. 547334; Chem. Zbl. (Vlg. Chemie) 1948, II, 85; Bremer u. Jones, J. chem. Soc. [London] 1948, 1018–1022.

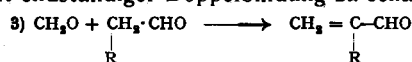
reduzierend unter Bildung von Aldehyd und Alkohol gemäß:



Dieser Befund steht im Einklang mit einem französischen Patent¹²⁾ von Armour und Comp., welche höhermolekulare Aldehyde aus den Estern der zugehörigen aliphatischen Carbonsäuren mit Hilfe von Formaldehyd darstellen.

In unserem Falle reagieren die Aldehyde untereinander oder zusammen mit Formaldehyd weiter, wobei letzten Endes ein heterogenes Gemisch ungesättigter Aldehyde mit Alkoholen entsteht.

Das gab den Hinweis, von vornherein mit Aldehyden zu arbeiten und damit eine Synthesemöglichkeit für ungesättigte Aldehyde mit endständiger Doppelbindung zu schaffen.



Für dieses Schema liegt eine Arbeitsvorschrift¹³⁾ der russischen Forscher Stepanow und Schtschukin vor. Danach soll allerdings in flüssiger Phase durch Behandlung der wäßrigen Aldehyd-Lösungen mit Pottasche und anschließende Destillation über Oxalsäure Acrolein mit 25% Ausbeute entstehen. Wir konnten bei der Nacharbeitung jedoch lediglich Crotonaldehyd isolieren. Die Bildung von Acrolein ist wegen der Empfindlichkeit des primär entstehenden Hydraacrylaldehyds gegenüber Basen auch unwahrscheinlich.

In der Gasphase dagegen ist die nach 3) formulierte Umsetzung des Formaldehyds mit anderen Aldehyden, deren α -C-Atom wenigstens 2 Wasserstoffatome trägt, an geeigneten Katalysatoren leicht realisierbar. Das ist nicht selbstverständlich, wenn man bedenkt, daß unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen – alkalische abgestimmte Kontakte – Disproportionierung und Zerfall des Formaldehyds sowie Verharzung der als empfindlich und polymerisationsfreudig bekannten ungesättigten Aldehyde mit endständiger Doppelbindung erwartet werden konnte.

Es ist uns¹⁴⁾ jedoch gelungen, die Reaktion so zu lenken, daß Acrolein bzw. seine Homologen mit wirtschaftlich befriedigenden Ausbeuten betriebsmäßig herstellbar sind. Unsere ersten positiven Ergebnisse stammen aus dem August 1936; die deutsche Anmeldung erfolgte am 1. 4. 1937. Inzwischen waren gleichlaufende Arbeiten von der Kodak ausgeführt, die uns mit der Veröffentlichung des F.P. 830750 am 8. 8. 1939 bekannt wurde; US-Prior. 3. 4. 1936.

Als Katalysatoren bewahren sich – in der Reihe der Aufzählung mit steigender Wirksamkeit –: Aluminiumoxyd, Aluminiumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumsilicat, alkalisiertes Silikagel.

Ferner untersucht und für die technische Verwendung als unbrauchbar befunden wurden: Kaolin, Titandioxyd, Berylliumoxyd, Kalialaun, Aktivkohle, Aktivkohle mit Phosphorsäure beladen, Silikagel, Silikagel mit Phosphorsäure beladen, Silikagel mit Aluminiumsulfat imprägniert, Silikagel mit Calciumchlorid imprägniert. Es ist nicht uninteressant, festzustellen, daß Silikagel ohne alkalisches Imprägnierungsmittel zu Beginn der Reaktion eine ausgezeichnete Wirksamkeit entfaltet, die jedoch bereits nach 1 h infolge totaler Verharzung fast auf Null abklingt. Zusätze basischer Stoffe wie Natriumacetat, Trinatriumphosphat, Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat, Lithiumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Natriumsilicat, verhindern die Harzbildung.

Zwischen 280° und 330° gelingt es, Nebenreaktionen und Kontaktverharzung soweit zurückzudrängen, daß Acrolein im laufenden Betrieb mit Ausbeuten von 70–85% d.Th. gewonnen werden kann. Die α -substituierten Homologen, von denen speziell α -Methyl- und α -Äthylacrolein näher untersucht wurden, entstehen bei nahezu quantitativem Umsatz in besserer Ausbeute.

Bei Acrolein muß man mit Rücksicht auf die Ausbeuten in Kauf nehmen, daß der Umsatz nicht vollständig ist, was für die technische Verwendung von Acetaldehyd keine besondere Belastung bedeutet, da er durch einfache Rektifikation wiedergewinnbar ist. Für die Regeneration des nicht umgesetzten Formaldehyds, der nach Abtreiben der anderen Aldehyde in wäßriger Lösung in ca. 10proz. Konzentration vorliegt, bedurfte es eines besonderen Aufarbeitungsverfahrens. Die Degussa fand ein solches¹⁵⁾ in der Destillation unter Druck, die die Anreicherung des

Formaldehyds im Destillat gestattet. Die Konzentration des Destillates wird dabei auf den für die Katalyse optimalen Formaldehyd-Gehalt von 30–40% eingestellt. So ist es mit einem 3-Kolonnensystem möglich geworden, unter Rückführung der nicht umgesetzten Reaktionskomponenten das Acrolein oder seine Homologen kontinuierlich, rationell und mit gutem Reinheitsgrad herzustellen.

Die Umsätze an Acetaldehyd und Formaldehyd sind, im Gegensatz zu den Feststellungen des Kodak-Patentes, nach unseren Ermittlungen weitgehend unabhängig von dem molaren Verhältnis. Durch Anwendung eines Acetaldehyd-Überschusses wird im wesentlichen die unerwünschte Nebenreaktion der Crotonaldehyd-Bildung gefördert.

Nachdem 1940 eine Versuchsanlage mit einer Leistung von 1 Monatstonne in Betrieb genommen worden war, wurden ab 1942 in einer größeren Anlage 10 Monatstonnen hergestellt.

b) Technisches Herstellungsverfahren

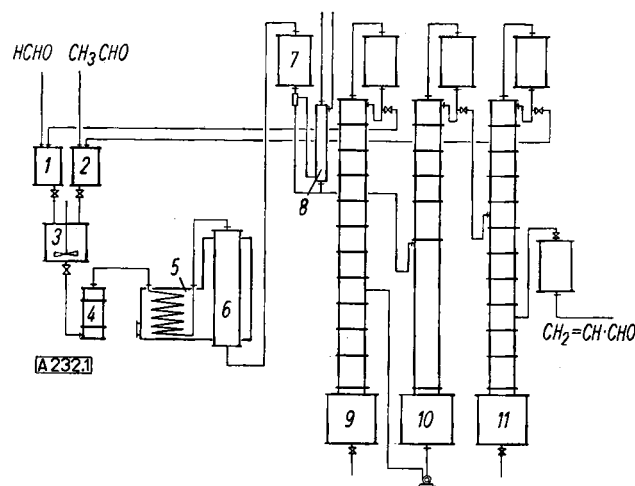


Bild 1
Fabrikationsschema für Acrolein

Acetaldehyd und 30proz. Formaldehyd laufen aus den Behältern 1 und 2 in den Mischbehälter 3, der zur Speisung des Verdampfers 4 dient. Die Dämpfe gelangen über den Überhitzer 5 in den Kontaktofen 6. Überhitzer und Kontaktofen sind mit Öl oder Gas geheizt. Die Dämpfe des Katalysats gelangen über den Kondensator 7 in die Kolonne 10. Das Abgas, welches noch geringe Mengen Acetaldehyd und Acrolein enthält, wird mit Wasser in 8 gewaschen, das Waschwasser mit dem flüssigen Katalysat vereinigt und gemeinsam auf die Kolonne 10 gegeben. Das Destillat aus dieser Kolonne, welches den rückgewonnenen Acetaldehyd und Acrolein enthält, wird in das obere Drittel der Kolonne 11 eingeführt, aus deren Kopf Acetaldehyd und aus dem unteren Drittel Acrolein abgezogen wird. Der Verdampfer-Abfluss aus der Kolonne 10, der aus nicht umgesetztem ca. 10proz. wäßrigen Formaldehyd besteht, wird in die Kolonne 9 gepumpt, die bei einem Betriebsdruck von 1 Atm. Überdruck am Kopf die Abnahme des aufkonzentrierten Formaldehyds gestattet, während aus dem Verdampfer das in das System eingebrachte Wasser abläuft. Die nicht umgesetzten Aldehyde aus den Kolonnen 9 und 11 gehen in den Kreislauf über die Vorratsbehälter 1 und 2 zurück.

Als Katalysator wird ein mit 10% Natriumsilicat imprägniertes Silikagel verwendet; dieser Kontakt arbeitet optimal zwischen 300 und 320°. Da die Acrolein-Bildung exotherm verläuft, ist es erforderlich, diesen Umstand bei der Konstruktion des Kontaktofens zu berücksichtigen.

Die bei der Reaktion nicht völlig zu verhindernden Verharzungen machen eine periodische Regeneration des Kontaktes erforderlich. Ohne erhebliches Nachlassen des Umsatzes arbeitet der Katalysator etwa 150 Stunden. Dann wird eine oxydative Reinigung mit Hilfe von Wasserdampf und Luft erforderlich, bei der man ohne Schädigung der Wirksamkeit der Kontaktmasse bis zu Temperaturen von 500–550° gehen kann. Die Regenerationsdauer beträgt 24 Stunden. Der durchschnittliche Umsatz während einer Reaktions-Periode beträgt für

Formaldehyd 50–52%, Acetaldehyd 44–46%,
bei einem Durchsatz äquimolekularer Mengen Formaldehyd und Acetaldehyd von 3,5 Mol/l Kontakt/h.

Die Ausbeuten sind:

72–75% d. Th., bez. auf Formaldehyd,
79–82% d. Th., bez. auf Acetaldehyd.

¹²⁾ F. P. 803909 [1936].

¹³⁾ J. russ. phys. Chem. Ges. 58, 840–848, [1926]; Chem. Zbl., 1927, I, 1167.

¹⁴⁾ Schw. P. 101 032 u. 101 145 (Prior. 1. 4. 1937).

¹⁵⁾ E. P. 479255 v. 2. 2. 1938; F. P. 820094 v. 19. 7. 1937.

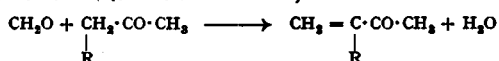
Als Nebenprodukte entstehen in untergeordneten Mengen Methylalkohol, Crotonaldehyd und ein Abgas, welche ohne Schwierigkeiten abgetrennt werden können. Zur Vermeidung von Polymerisations-Reaktionen von Acrolein bei der Aufarbeitung ist es erforderlich, die Kolonne 10 und 11 kontinuierlich mit einem Inhibitor zu beschicken. Hierzu werden mehrwertige Phenole verwendet.

Das so gewonnene Acrolein zeichnet sich insofern durch besonderen Reinheitsgrad aus, als es keine polymerisationsfördernden Nebenprodukte enthält, wie man sie stets bei dem aus Glycerin mit Bisulfat hergestellten Produkt antrifft.

Nach Zusatz von 0,1% eines phenolischen Inhibitors wie Hydrochinon oder Brenzkatechin ist das synthetische Acrolein jahrelang stabil, ohne feste Abscheidungsprodukte zu bilden.

II. Vinylketone

Die Dehydratisierungs-Reaktion mit Formaldehyd ist grundsätzlich auch auf Ketone anwendbar, wobei sich nach



Vinylketone bilden. Die Darstellung des einfachsten Ketons, des Vinylmethylketons, aus Aceton bietet jedoch infolge mangelhafter Reaktionsfähigkeit der Methyl-Gruppe und einer Reihe nicht vermeidbarer Nebenreaktionen so große Schwierigkeiten, daß die Ausbeuten an Reinprodukt untergeordnet bleiben. Da dieses Keton heute überdies durch Hydratisierung von Vinylacetylen technisch leicht zugänglich ist, verliert ein Darstellungsverfahren nach dem hier zu erörternden Prozeß auch an Interesse.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei den Aceton-Homologen, von denen im wesentlichen das Methyläthylketon zur Untersuchung herangezogen wurde. Jedoch auch hier lassen die Umsetzungsfreudigkeit sowie die Eindeutigkeit des Reaktionsverlaufes zu wünschen übrig.

Die Ausbeuten an Methyl-isopropenylketon waren nicht über 40% hinaus zu verbessern. Schuld daran trägt wahrscheinlich die Angriffsmöglichkeit an zwei Seiten der Carbonyl-Gruppe sowie das bereits von *Mertin*¹⁶⁾ beschriebene Dimerisierungsbestreben.

Mit den gleichen Schwierigkeiten hatte man auch bei der schon seit längerer Zeit bekannten Kondensation von Methyläthylketon und Formaldehyd in der flüssigen Phase zu kämpfen. Hierbei werden auch nur Ausbeuten von 43,8% auf Methyläthylketon und 25,5% auf Formaldehyd gerechnet, erhalten¹⁷⁾.

III. Umwandlungsprodukte des Acroleins

Acrolein nimmt infolge der starken gegenseitigen Beeinflussung der in unmittelbarer Nachbarschaft stehenden Carbonyl- und Vinyl-Gruppe eine Sonderstellung unter den ungesättigten Aldehyden ein, die z. B. in der extremen Empfindlichkeit gegen anorganische und organische Basen, in der großen Additionsbereitschaft der Doppelbindung und damit auch in der starken Polymerisationstendenz zum Ausdruck kommt. Man findet diese Eigenschaften weder bei den α - noch bei den β -substituierten Homologen so stark ausgeprägt vor.

Wir haben uns daher 1937–1943 mit dem Studium der Umwandlungsprodukte des Acroleins befaßt und wollen im folgenden über dessen wesentlichste Ergebnisse berichten.

1. Acrylsäure

a) Versuche zur Oxydation mit molekularem Sauerstoff

Wertvoll erschien uns das Acrolein zunächst insbesondere wegen seiner genetischen Beziehungen zu Acrylsäure und Allylalkohol. Voraussetzung für die Gewinnung von Acrylsäure wäre ein einfaches mit molekularem Sauerstoff arbeitendes Oxydationsverfahren.

Nach Angaben der Literatur oxydiert sich Acrolein sehr leicht unter der Einwirkung von Luftsauerstoff, und die präparative Darstellung der Acrylsäure soll dementsprechend nach einem Verfahren von *Röhm* und *Haas*⁸⁾ durch Einwirkung von Sauerstoff unter 10 at Druck auf Acrolein in benzolischer Lösung mit 75% Ausbeute möglich sein. Die *Shell-Corp.*¹⁸⁾ empfiehlt die gleiche, jedoch drucklose Arbeitsweise in hydrophoben Lösungsmitteln und berechnet die Ausbeuten aus dem Sauerstoff-Verbrauch und analytisch gefundenen Werten zu 75%. Nach dem

¹⁶⁾ S. a. *Alder, Offermann, Rüden*, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 905–920 [1941].
¹⁷⁾ G. *Morgan*, N. J. L. *Megson* u. K. *Pepper*, Chem. and Ind. 1938, 885–891; K. W. *Pepper*, Brit. Plast. Moulded Prod. Trader, 1939, 609.

¹⁸⁾ F. P. 713261 [1931]; DRP. 583242 [1930].

¹⁹⁾ Am. P. 2212900 [1940].

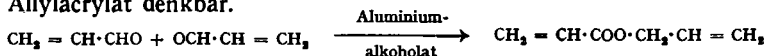
Krieg wurden in ähnlicher Richtung liegende Verfahren der *Acrolein Corporation*²⁰⁾ und der *Distillers Comp.*²¹⁾ bekannt.

Wir haben die Einwirkung von molekularem Sauerstoff in ausgedehnten Versuchsreihen untersucht und fanden, daß eine Acrylsäure-Darstellung auf diese Weise praktisch nicht möglich ist. Es blieb dabei gleich, ob man nach *Röhm* und *Haas* und *Shell* in hydrophoben Lösungsmitteln arbeitet, oder ob man Eisessig verwendet. Eine Sauerstoff-Aufnahme ist freilich zu verzeichnen, unter Umständen bis zu 65% mehr als die Theorie für Acrylsäure fordert, ein Hinweis darauf, daß molekularer Sauerstoff unter anderem auch an der Doppelbindung unter Peroxyd-Bildung aufgenommen wird²²⁾. Im übrigen konnte im besten Fall, wenn die Sauerstoff-Zufuhr vor dem quantitativen Verbrauch des Acroleins abgebrochen wurde, in Gegenwart von Manganacetat und wenig Pyridin in Eisessig-Lösung analytisch ein Gemisch von ca. 20% monomerer Acrylsäure neben 20% nicht verbrauchtem Acrolein und 60% Polyacrylsäure bzw. Peroxyd-Verbindung konstatiert werden. Präparativ ließ sich monomere Acrylsäure nicht isolieren. Das Resultat ist auch nicht überraschend im Hinblick auf die Tatsache, daß die zwangsläufige Anwesenheit von Persäure ebenso zwangsläufig die Ursache für Polymerisationsreaktionen sein muß.

Es bleiben zur Darstellung von Acrylsäure-Derivaten auf der Basis von Acrolein zwei andere Möglichkeiten zu erwägen:

- 1) Übergang in die höhere Oxydationsstufe unter Vermeidung von Persäure;
- 2) Blockierung der Doppelbindung mit nachfolgender Oxydation und Regenerierung der Vinyl-Gruppe.

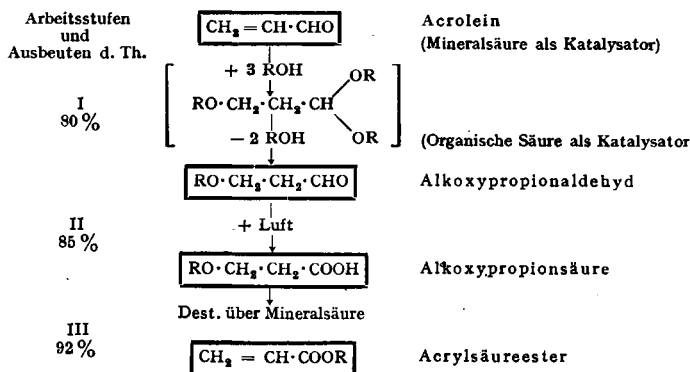
Nach 1) ist, abgesehen von der technisch indiskutablen Oxydation mit Silberoxyd, die Dismutation nach *Tischtschenko* zu Allylacrylat denkbar.



Obwohl hier mit Sicherheit ein peroxydischer Polymerisationskatalysator ausgeschlossen ist, gelang es uns nicht, monomeren Ester zu isolieren. Es entstanden in jedem Fall in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen elastische oder spröde Harze, die wahrscheinlich ein Gemisch von polymerem Acrolein und Polyacrylat darstellen. Zu dem gleichen negativen Ergebnis kamen die argentinischen Forscher *Zappi* und *Labriola*²³⁾.

b) Acrylsäureester über Alkoxypropionaldehyd

Zum Ziel führt dagegen die Oxydation von Additionsprodukten des Acroleins mit anschließender Abspaltung der Addenden²⁴⁾. Nach einer bereits 50 Jahre alten Vorschrift²⁵⁾ kann man so verfahren, daß man Chlorwasserstoff addiert und nach Oxydation mit Salpetersäure wieder abspaltet. Diese Methode wird auch neuerdings mit gewissen Abwandlungen in einem Patent²⁶⁾ von *Röhm* und *Haas* empfohlen. Die zu erwartenden apparativen Schwierigkeiten und der Bedarf an Hilfschemikalien lassen jedoch von einer technischen Verwertung abraten. Wir haben deshalb einen anderen Weg beschritten, indem wir die Additionsfähigkeit des Acroleins an Alkohole verwerten. Der Gang des Verfahrens wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



²⁰⁾ Am. P. 2288566 (30. 6. 1942).

²¹⁾ Am. P. 2341339 (8. 2. 1944); 2377584 (5. 6. 1945); 2381561 (7. 8. 1945); 2386365 (9. 10. 1945); 2397891 (2. 4. 1946).

²²⁾ Siehe *Franke* u. *Jerchel*, Liebigs Ann. Chem. 533, 46–71 [1938].

²³⁾ Chem. Zbl. 1935, 11, 2044.

²⁴⁾ *Degussa*, F. P. 853607, 853608, 853609 [1939].

²⁵⁾ *Moureu*, Ann. Chimie (7) 2, 156 [1894]; C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 172, 1267; Chem. Zbl. 1921, 111, 820.

²⁶⁾ F. P. 851224 [1939]; Chem. Zbl. 1940, 11, 1650.

Man sieht, daß die einzelnen Prozesse ohne Hilfschemikalien katalytisch verlaufen. Durch eingehendes Studium ist es gelungen, die Ausbeuten in den einzelnen Stufen so weit zu steigern, daß man in den Bereich der wirtschaftlichen Verwertbarkeit hineinkommt.

In der ersten Phase der Reaktionsfolge wird durch Addition von Alkohol an Acrolein β -Alkoxypropionaldehyd dargestellt²⁷⁾. Es ist bekannt, daß die Einwirkung von Alkohol auf Acrolein im neutralen oder sauren Medium zu Alkoxy-propionaldehydacetalen²⁸⁾ führt, während unter der Einwirkung von Alkalien Alkoxypropionaldehyd gebildet werden soll²⁹⁾. Das Patent, welches die Gewinnung von Methoxypropionaldehyd unter der Einwirkung von Na-Methylat beschreibt, hebt ausdrücklich hervor, daß eine Abtrennung des gebildeten Methoxypropionaldehyds vom begleitenden Methylalkohol nicht möglich sei. Eine Isolierung und Beschreibung der Eigenschaften von Alkoxypropionaldehyd ist also nicht vorgenommen worden. Es trifft auch nicht zu, daß eine Abtrennung von Methoxypropionaldehyd vom begleitenden Alkohol unmöglich ist. Der Überschußalkohol läßt sich durch Rektifikation mühelos abscheiden. Wie wir aus eigenen Versuchen wissen, läßt sich auf diese Weise in der Tat auch etwas Methoxypropionaldehyd isolieren, aber die Ausbeuten an Alkoxyaldehyd sind infolge der eingangs erwähnten extremen Empfindlichkeit des Acroleins gegenüber Alkalien mit etwa 20% d.Th. so unbefriedigend, daß dieser Weg praktisch unbeschreibbar wird.

Wir haben nun gefunden³⁰⁾, daß sich Alkoxypropionaldehyd mit bestem Erfolg in saurem Medium herstellen läßt, wobei intermediär das Acetal auftritt, das aber nicht isoliert zu werden braucht. Der Prozeß verläuft in zwei Stufen. Zunächst wird Alkoxyacetal mit Hilfe von Mineralsäure, am besten in Gegenwart von 0,15% Schwefelsäure, erzeugt; anschließend wird das Acetal nach Abstumpfen der H_2SO_4 im gleichen Reaktionsgefäß mit Hilfe katalytischer Mengen einer starken organischen Säure, wie Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure usw. zum Alkoxyaldehyd verseift. Vor dem Zusatz von organischer Säure ist jede Spur von $-SO_4$ -Ionen zu entfernen, was praktisch durch Neutralisation mit Bariumhydroxyd möglich ist. So läßt sich in einem Arbeitsgang aus Acrolein und Alkohol eine Ausbeute von 80% d.Th. an Alkoxypropionaldehyd reproduzierbar erreichen. Neutralisiert man dagegen mit Alkalien oder Alkaliacetat, so wird bei dem Versuch der Isolierung des Alkoxyaldehyds quantitativ Acrolein zurückgebildet. Näher untersucht wurde die Darstellung von β -Methoxy- und β -Äthoxypropionaldehyd.

Die Oxydation von Alkoxypropionaldehyd mit Luft geht recht glatt ohne nennenswerte Komplikation mit Ausbeuten von 80–90% d.Th. vonstatten. Die Reaktion wird ohne Verdünnungsmittel bei 25–30° in Gegenwart von 0,05% Manganacetat vorgenommen. Wir haben uns vorwiegend mit der Herstellung von Methoxypropionsäure beschäftigt.

Die Äther der Hydracrylsäure $RO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ ³¹⁾ wurden bisher, da die β -Alkoxypropionaldehyde schwer zugänglich waren, über β -Halogenpropionsäure oder über Hydracrylsäure dargestellt. Durch die oben beschriebene Synthese von Alkoxypropionaldehyd und dessen Oxydation mit O_2 ist somit ein neuer bequemer Weg zu ihrer Gewinnung eröffnet worden.

In der dritten Arbeitsstufe des Verfahrens zur Herstellung von Acrylsäureestern aus Acrolein wird die Alkoxy-Gruppe durch Destillation der Alkoxypropionsäure in Gegenwart von Schwefelsäure abgesprengt, wobei unter Regeneration der Vinyl-Gruppe gleichzeitig Veresterung eintritt.

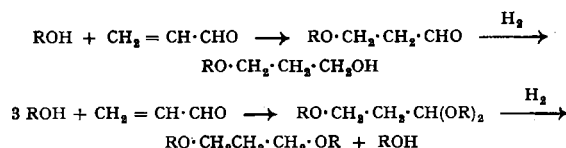
Es ist seit langem bekannt³²⁾, daß Hydracrylsäure thermisch empfindlich ist und beim Erhitzen für sich, besser noch in Gegenwart von wäßriger Schwefelsäure in Acrylsäure und Wasser zerfällt. In der Technik wird davon bei der Fabrikation von Acrylnitril aus Äthylencyanhydrin Gebrauch gemacht, ferner bei der Herstellung von Acrylsäureestern aus Hydracrylsäure und Alkohol³³⁾.

Die Alkoxypropionsäuren erleiden in Gegenwart von Schwefelsäure eine analoge Zersetzung³⁴⁾.

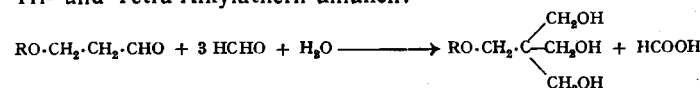
Im Falle des Methoxy-Derivates reicht der aus der Methoxypropionsäure abgespaltene Methylalkohol zur Veresterung der entstehenden Acrylsäure nicht aus; einmal deswegen, weil das Veresterungsgleichgewicht eine quantitative Veresterung nicht zuläßt, zum andern deshalb, weil Methylacrylat und Methylalkohol ein azeotropes Siedegemisch mit 51,5% Methanol bilden, welches den Methylalkohol während der Reaktion aus der reagierenden Mischung heraus trägt. Infolgedessen muß die Zersetzung der Methoxypropionsäure in Gegenwart von überschüssigem Methylalkohol vorgenommen werden. Man erhält als Destillat ein Gemisch von Methylacrylat mit Methanol, Wasser und etwas SO_2 , das durch eine Waschdestillation leicht auf reinen Acrylsäureester aufgearbeitet werden kann.

2. Äther von Polyalkoholen aus β -Alkoxypropionaldehyd

Die durch die oben beschriebene Synthese leicht zugänglich gewordenen Äther des Hydracrylaldehyds (Alkoxypropionaldehyde) bilden verständlicherweise ein gutes Ausgangsmaterial zur Herstellung von Halbäthern des 1,3-Propylenglykols. Ebenso werden durch Hydrierung der durch Addition von Alkoholen an Acrolein leicht erhältlichen Alkoxyacetale in einfacher Weise mit guten Ausbeuten die Di-Äther des 1,3-Propylenglykols erhalten.



Ferner lassen sich, wie Prof. Helberger im Rahmen einer mit uns vereinbarten Zusammenarbeit fand³⁵⁾, durch Kondensation der Alkoxyaldehyde mit Formaldehyd in alkalischem Milieu leicht die Monoäther des Pentaerythrits herstellen, die durch Alkylierung des Pentaerythrits stets nur im Gemisch mit Di-, Tri- und Tetra-Alkyläthern anfallen:



Über Einzelheiten dieser Reaktion wird Prof. Helberger an anderer Stelle berichten.

3. Allylalkohol aus Acrolein

Ebenso problematisch wie die direkte Oxydation des Acroleins mit Sauerstoff zur Acrylsäure mußte dessen katalytische Reduktion zu Allylalkohol erscheinen, da es bisher an Vorbildern fehlt, die einen Anhaltspunkt für die selektive Hydrierung von Carbonyl-Gruppen geben, welche sich in unmittelbarer Nachbarschaft zur olefinischen Doppelbindung befinden. Nach den Regeln über die Einwirkung von katalytisch erregtem Wasserstoff auf verschiedenartige in einer Molekel vereinigte reduzierbare Gruppen wird bekanntlich die olefinische Doppelbindung zuerst angegriffen und in zweiter Linie erst die Carbonyl-Gruppe³⁶⁾. So finden wir bisher bei katalytischen Hydrierversuchen mit Acrolein stets die Überführung in Propionaldehyd bzw. Propanol, nicht aber in Allylalkohol verzeichnet³⁷⁾. Ein weiteres Argument, das für den Verlauf der Hydrierung in dieser Richtung spricht, ist die Tatsache, daß Allylalkohol an Kupfer bei 200–300° unter Absättigung der Doppelbindung durch den bei der Dehydrierung der Hydroxyl-Gruppe abgespaltenen Wasserstoff praktisch quantitativ zu Propionaldehyd dismutiert³⁸⁾.

Trotz diesen ungünstigen Voraussetzungen ist es Dr. Brendlein in unserem Laboratorium gelungen, ein katalytisches Verfahren zur selektiven Hydrierung α - β -ungesättigter Carbonyl-Verbindungen³⁹⁾ aufzufinden, nach dem Acrolein oder Crotonaldehyd zu 40–70% d.Th. in Allylalkohol bzw. Crotylalkohol übergeführt werden, während ca. 50–20% zu den gesättigten Alkoholen reduziert werden. Dieser Effekt wird durch Verwendung relativ milde wirkender Hydrierkatalysatoren bei hohen Temperaturen erreicht. Sehr gut bewährt hat sich eine Cadmium-Kupfer-Kombination bei 280° und 250 at. Zur Verbesserung der

²⁷⁾ Unter Mitarbeit von Dr. H. Kudsus.

²⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1014 [1898]; 30, 3053 [1897]; 31, 545 [1898]; Chem. Zbl. 1928, I, 319.

²⁹⁾ I.O. Farben, DRP. 554949 [1930].

³⁰⁾ Degussa, dtsch. Patentanm.: D 77997 (19. 5. 1938); D 80659 (16. 6. 1939); DRP. 729342 (19. 5. 1938); DRP. 764107 (19. 5. 1938).

³¹⁾ Palomaa, Chem. Zbl. 1912, II, 596.

³²⁾ Moldenhauer, Liebigs Ann. Chem. 131, 335 [1864]; Wislicenus, ebenda 166, 23 [1873]. ³³⁾ Röhm u. Haas, Schw. P. 153190 [1929].

³⁴⁾ Degussa, F. P. 853609 [1939].

³⁵⁾ Von Prof. Helberger zum Patent angemeldet.

³⁶⁾ Diwoy u. Adkins, J. Amer. Chem. Soc. 53, 1868 [1931].

³⁷⁾ Sabatier u. Senderens, Ann. Chimie (8) 4, 399 [1905]. Die Katalyse S. 123.

³⁸⁾ Sabatier u. Senderens, Ann. Chimie (8) 4, 463 [1905]. Die Katalyse S. 59.

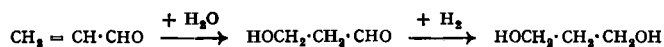
³⁹⁾ Degussa, Dtsch. Anmeldung D 89534 v. 19. 12. 1942.

Selektivität und Vermeidung von Verharzungen wird außerdem mit Verdünnungsmitteln, vorzugsweise sekundärem Butanol, gearbeitet. Für die Hydrierung von Crotonaldehyd ist das Verfahren bis zur halbertechnischen Reife durchgebildet, während es bei Acrolein noch weiterer Durcharbeitung bedarf.

Rein präparativ kann man Allylalkohol aus Acrolein auch durch Reduktion nach *Meerwein*⁴⁰⁾ mit Hilfe von Aluminiumisopropylat bequem darstellen (Ausbeute etwa 80% d.Th.).

4. Glycole und Polyamine aus Acrolein

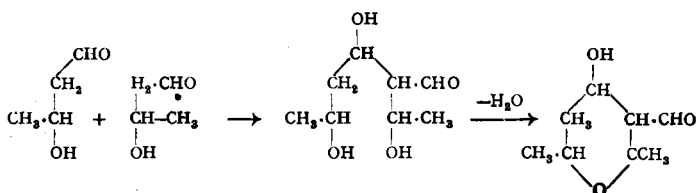
1.3-Propylenglykol selbst ist durch Anlagerung von Wasser an die Doppelbindung des Acroleins mit nachfolgender Hydrierung des primär entstehenden Hydracrylaldehyds erhältlich:



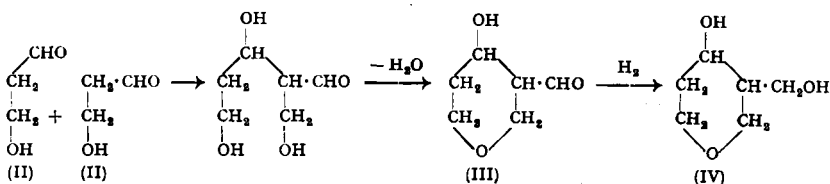
Nach *Nef*⁴¹⁾ ist der Hydracrylaldehyd durch langes Erwärmen von Acrolein mit Wasser im Druckgefäß zu gewinnen. Auch *Stepanow* und *Schtschukin*⁴²⁾ geben an, bei ihren Versuchen zur Acrolein-Herstellung aus Formaldehyd und Acetaldehyd in wäßriger Phase Hydracrylaldehyd in unreinem Zustand erhalten zu haben. Diese Methoden konnten jedoch nicht dazu beitragen, 1.3-Propylenglykol technisch herzustellen. Wir haben daher die Anlagerung von Wasser an die Doppelbindung unter dem Einfluß saurer Katalysatoren untersucht. Nach den guten Ergebnissen bei der Anlagerung von Alkoholen bei p_{H} unter 7 schienen die Erfolgsaussichten nicht ungünstig.

Das Ziel 1.3-Propylenglykol aus Acrolein herzustellen, ist nur mit gewissen Einschränkungen erreicht worden, da nebenher ein wirtschaftlich allerdings recht interessantes Nebenprodukt in Form eines unter 12 mm Hg zwischen 120 und 170° siedenden Glycol-Gemisches erhalten wird. Dieses Ergebnis ist verständlich, wenn man bedenkt, daß eine bifunktionelle Verbindung und ihre Folgeprodukte untereinander reagieren können, wobei Kombinationen von Acrolein und Hydracrylaldehyd die mannigfaltigsten Umsatzmöglichkeiten ergeben. Das Modell einer derartigen Vielfalt von Reaktionen liegt in der schönen Untersuchung von *Späth* und Mitarbeitern an Crotonaldehyd und Acetaldehyd vor⁴³⁾.

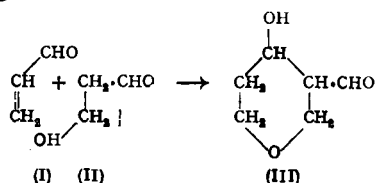
Nach *Späth* wird aus Aldol in saurer Lösung unter Ringbildung von 2 Molekeln Aldol ein sog. Dialdan gebildet, seiner Konstitution nach ein 2.6-Dimethyl-3-formyl-4-oxy-tetrahydropyran.



Wie Prof. *Helberger* im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der *Degussa* fand, entsteht in Analogie zu dem *Späth*schen Dialdan aus Hydracrylaldehyd (II) ein 3-Formyl-4-oxytetrahydropyran (III), welches bei der Hydrierung zu dem entsprechenden Glycol, dem 3-Oxymethyl-4-oxytetrahydropyran (IV) reduziert wird.



(III) kann man sich auch durch α -C-Kondensation von Acrolein (I) mit Hydracrylaldehyd (II) und OH-Addition an die Doppelbindung entstanden denken.



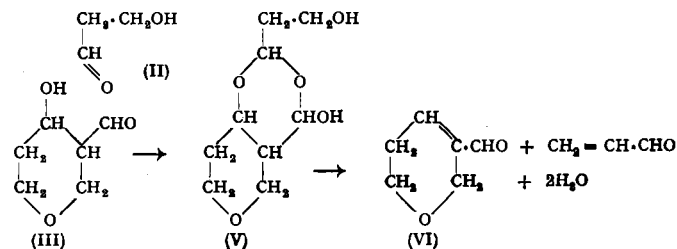
⁴⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 444, 221 [1925].

⁴¹⁾ Ebenda 335, 219 [1904].

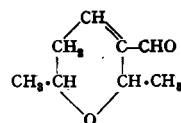
⁴²⁾ Chem. Zbl. 1927, I, 1167.

⁴³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 859–866 [1941]; 75, 1029–1039 [1942]; 76, 57–68, 722–733 [1943].

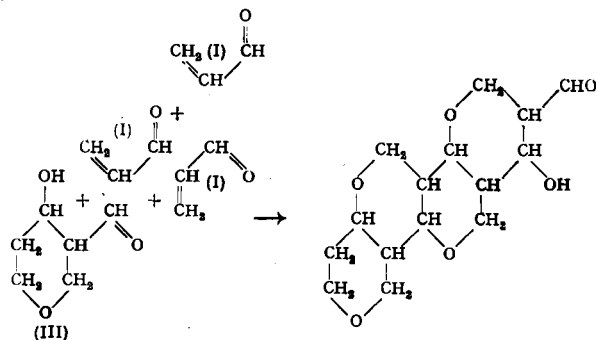
Außer dem Tetrahydropyran-Glycol (IV) sind in der hochsiedenden Fraktion noch andere Heterocyclen vorhanden, unter denen sich sehr wahrscheinlich ein aus Hydracrylaldehyd (II) und 3-Formyl-4-oxytetrahydropyran (III) gebildetes Aldoxan (V) befindet. Dessen Anwesenheit würde auch die bei der Vakuum-Destillation stets beobachtete Bildung von Acrolein und Wasser verständlich machen:



Wie ersichtlich, würde dabei ein 3-Formyl-5.6-dihydro- α -pyran (VI) entstehen. Diese Verbindung stellt den Grundkörper des von *Späth* aus Dialdan durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure gewonnenen 1.6-Dimethyl-Derivates dar.



Außerdem halten wir die Bildung von Polymerisaten für wahrscheinlich, die nach dem gleichen Prinzip der α -C-Kondensation in Verbindung mit OH-Gruppen-Addition entstehen können:



Polyamine (1.3-Propylendiamin).

Die Uneinheitlichkeit des Reaktionsverlaufes bei der Behandlung von Acrolein mit additionsfähigen Komponenten tritt noch deutlicher in Erscheinung bei der Umsetzung mit Ammoniak. Analog zur Wasseraddition müßte sich bei der Umsetzung von Acrolein mit Ammoniak und anschließender Hydrierung als Primärprodukt 1.3-Propylendiamin bilden. Es ist aber vorauszusehen, daß man neben sekundären und tertiären Aminen auch Ketten oder Cyclen erhalten kann, die durch Addition von Amino-Gruppen an die reaktionsfähige Doppelbindung entstehen. Die experimentellen Befunde weisen eine Propylendiamin-Bildung von 15–20% d.Th. aus, während der größte Anteil des heterogen zusammengesetzten Reaktionsgemisches aus höhersiedenden Aminen besteht, die nach der *van Styke*-Analyse alle etwa den gleichen Gehalt an primärem Aminstickstoff enthalten, nämlich 14–15%. Über die Konfiguration dieser Verbindungen haben wir gewisse Vorstellungen, die jedoch noch nicht experimentell unterbaut sind.

5. α -Chloracrolein und α,β -Dichlor-isobutyraldehyd

α -Chloracrolein.

α -Chloracrolein läßt sich durch Erhitzen von Dichlorpropionaldehyd⁴⁴⁾ mit Wasser in Abwesenheit von HCl-bindenden Mitteln mit 85–90% Ausbeute d.Th. darstellen.



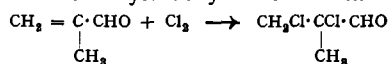
Nach *Moureu* und *Berlande*⁴⁵⁾ wird zur Neutralisation des Chlorwasserstoffs eine wäßrige Natriumacetat-Lösung benutzt.

⁴⁴⁾ Dichlorpropionaldehyd, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHO}$, erhält man mit 85% Ausbeute durch Einleiten von Chlor in Acrolein bei +5 bis 10° in Abwesenheit von Lösungsmitteln (D 84142 v. 14. 1. 1941; *Degussa*).

⁴⁵⁾ Chem. Zbl. 1921, III, 863; 1924, I, 1134.

Die p_H -Erhöhung scheint jedoch wegen Polymerisationsgefahr eher schädlich zu sein. Wir fanden⁴⁶⁾, daß das sich bei der Einwirkung von Wasser auf α,β -Dichlorpropionaldehyd zunächst bildende Hydrat bei Raumtemperatur beständig ist, sich jedoch bei 90–100° unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zu α -Chloracrolein zersetzt. Diese Abspaltung benötigt eine gewisse Reaktionszeit. Bei zu kurzer Erhitzungsdauer wird im Destillat neben α -Chloracrolein α,β -Dichlorpropionaldehydhydrat, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist, aufgefunden. Eine zu lange Erhitzungsdauer ist andererseits wegen der Unbeständigkeit des α -Chloracroleins zu vermeiden, da es bei höherer Temperatur in Gegenwart von Wasser sehr rasch verharzt. Es ist daher zweckmäßig, größere Mengen von α -Chloracrolein kontinuierlich herzustellen. α,β -Dichlorisobutyraldehyd.

Analog der Chlorierung von Acrolein läßt sich α -Methylacrolein in Dichlorisobutyraldehyd überführen.

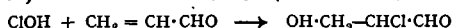


Ein Dichlorisobutyraldehyd wird von Brochet⁴⁷⁾ erwähnt. Er wurde durch Chlorieren in der Wärme von Isobutylalkohol gewonnen und weicht im Siedepunkt mit 122–123° gegen den von uns dargestellten, der bei 147° siedet, ab. Vielleicht handelt es sich bei Brochet um das Isomere: $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CH} \cdot \text{CHO}$. Ausbeute: 71% d.Th. $K_p_{14} = 45^\circ$; $K_p_{750} = 147^\circ$; $D_4^{20} = 1,2701$.

6. 2-Chlorpropanolal-1.3

2-Chlorpropanolal wurde von Wohl⁴⁸⁾ aus dem Acetal hergestellt. Über die Darstellung und Konstitutionsaufklärung des Acetals liegen Untersuchungen von Wohl und Neuberger⁴⁹⁾ und Wohl und Schweitzer⁵⁰⁾ vor. Die Gewinnung über das Acetal wurde wahrscheinlich deshalb gewählt, weil man die oxydierende Wirkung der unterchlorigen Säure auf die Carbonyl-Gruppe befürchtete.

Eigene Versuche zeigten aber, daß die Carbonyl-Gruppe völlig intakt bleibt, und in einheitlicher Reaktion ClOH addiert wird.



Voraussetzung ist die Verwendung einer einwandfreien ClOH-Lösung, die weder Chlor noch Hypochlorit enthalten darf. Freies Chlor liefert α,β -Dichlorpropionaldehyd, Hypochlorit greift an der Carbonyl-Gruppe und an der Doppelbindung an.

Die bekannten Darstellungsvorschriften für unterchlorige Säure aus Chlorkalk und Borsäure oder aus Bicarbonat und Chlor⁵¹⁾ boten dafür keine Gewähr. Recht befriedigende Resultate liefert die Vereinigung von 1 Mol Chlor mit 1 Mol Natriumhydroxyd⁵²⁾, wobei die Einstellung der Lösung sehr gut durch analytische Kontrolle möglich ist.

Der Oxychloraldehyd entsteht mit einer Ausbeute von 70–80%. Er stellt eine farblose halbfeste Masse dar, die in Wasser und sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Beim Erhitzen mit Wasser treten die charakteristischen Schleimhaut-reizenden Dämpfe des α -Chloracroleins auf, was auf eine Wasserabspaltung zurückzuführen ist. Ferner wird beim Erwärmen mit Wasser langsam Chlor unter Verseifung abgespalten; Alkalien verseifen langsam in der Kälte, schnell und quantitativ bei 100°. Dabei findet Verharzung statt.

Mit milde wirkenden basischen Reagenzien wird bei Raumtemperatur langsam, wahrscheinlich primär zu Glycerinaldehyd, verseift, der sich jedoch sofort zu Acrose kondensiert.

Versuche, mit Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumacetat in wäßriger, methanolischer oder essigsaurer Lösung, Glycerinaldehyd zu erhalten, führten nicht zum Ziel.

⁴⁶⁾ Während der Zusammenstellung dieser Arbeit erhalten wir verspätet Kenntnis von der bereits 1947 in der Österreichischen Chemiker-Z. 48, 186ff. [1947] erschienenen Arbeit von Fr. Stitz über Halogenderivate des Acroleins. Abgesehen davon, daß Herr Stitz diese Arbeit aus einem Laboratoriumsbericht der Degussa ohne unsere Genehmigung fast wörtlich abgeschrieben hat und den Anschein erweckt, als ob diese Arbeit bei der Wagscheider Farben G.m.b.H. in deren Interessedurchgeführt worden wäre, müssen wir darüber hinausgehend noch feststellen, daß es sich bei der Abhandlung über α,β -Dichlorpropionaldehyd und α -Chloracrolein nicht einmal um seine eigenen Ergebnisse, sondern lediglich um eine Nacharbeitung unserer Versuche handelt. Problemstellung und Anweisungen zur Durchführung der ganzen Arbeit sind in allen Einzelheiten von uns gegeben worden.

⁴⁷⁾ Ann. Chimie (7), 10, 372 [1897].

⁴⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3102 [1900].

⁴⁹⁾ Ebenda 31, 1799 [1898].

⁵⁰⁾ Ebenda 40, 93–95 [1907].

⁵¹⁾ Ebenda 31, 1799 [1898].

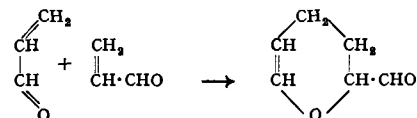
⁵²⁾ F. P. 754531 [1932] u. F. P. 45485 Zus.-Patent (1935) Solvay & Cie.

7. Dimeres Acrolein (2-Formyl-2.3-dihydropyran), seine Homologen und Derivate

a) 2-Formyl-2.3-dihydropyran

Die Neigung des Acroleins zur Vereinigung zweier oder mehrerer Molekeln hat uns die Entstehung eines Tetrahydro-pyran-Derivates (siehe III, 4) gezeigt.

Auch ohne Vermittlung von Wasser bildet sich durch Dimerisation von Acrolein ein Dihydropyran-Derivat nach dem Prinzip der Dien-Synthese. Diese Reaktion vollzieht sich nur bei über 100° mit meßbarer Geschwindigkeit, wobei Acrolein sowohl als Dien als auch als dienophile Komponente fungiert. Praktisch arbeitet man bei 140–160°. Die dabei sich abspielenden Vorgänge wurden erstmals 1939 von Scherlin, Berlin, Szerebrennikowa und Rabinowitsch⁵³⁾ näher untersucht. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß sich bei der thermischen Acrolein-Polymerisation in der ersten Stufe ein Pyran-Derivat, das Formyldihydropyran, bildet, wobei offen gelassen wurde, ob sich die Formyl-Gruppe in 2- oder 3-Stellung befindet. Durch eine Arbeit von Alder und Rüden⁵⁴⁾ wurde der exakte Beweis für die 2-Stellung erbracht. Reaktionsschema:



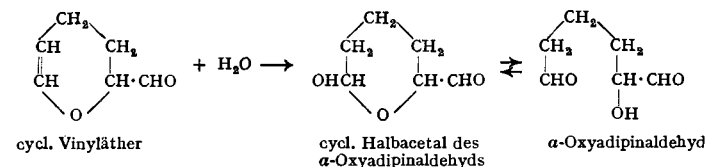
2-Formyl-2.3-dihydro- γ -Pyran

Der Aldehyd entsteht durch 5-stündiges Erwärmen auf 150° in 75–80% Ausbeute.

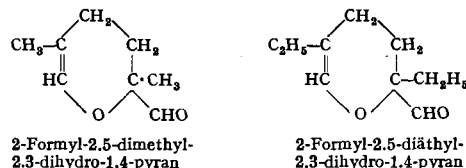
Übereinstimmend mit Alder und Rüden wurde Acrolein-Umsatz von 40–50% zu dem Dimeren festgestellt. Der von Alder als notwendig geschilderte Zusatz von Benzol als Lösungsmittel hat sich als überflüssig erwiesen. Umsatz und Ausbeute werden bei Anwesenheit eines Lösungsmittels nicht schlechter. Dagegen ist die Ausbeute stark abhängig vom Material des Reaktionsgefäßes. In Bronze- und Eisenautoklaven werden Maximalausbeuten von nur 10% neben 80% Harz erhalten, während in einem Silbergefäß Ausbeuten von 75% bei Umsätzen bis zu 48% erzielt werden können. Die optimale Temperatur und Zeit betragen 160° und 5 h.

Die Doppelbindung läßt sich wie bei Acrolein leicht bromometrisch quantitativ bestimmen. Es ist nur erforderlich, daß als Lösungsmittel für den Aldehyd nicht Wasser, sondern Methanol benutzt wird. Derart bestimmt, wurde, auf Formyldihydropyran berechnet, bei verschiedenen Ansätzen ein Gehalt von 97% gefunden. Die Titration mit Hydroxylaminsulfat in wäßriger Lösung liefert einen auf eine Carbonyl-Gruppe berechneten Wert von genau 200%. Es findet also, wie Alder bereits für das Dimer des Vinylmethylketons festgestellt hat, eine Ringaufspaltung unter Bildung einer neuen Carbonyl-Gruppe statt.

Wahrscheinlich verläuft die Ringsprengung über ein als Halbacetal zu deutendes Wasseranlagerungsprodukt.



Dimere von α -Methylacrolein und α -Äthylacrolein.



Die dem 2-Formyl-2.3-dihydropyran entsprechenden Alkylhomologen entstehen im Gegensatz zum dimeren Acrolein bereits nach längerem Stehen bei 0 bis 20°. Wir sind auf diese beiden Produkte gestoßen, als wir die Monomeren nach längerem Lagern durch Destillation reinigten und dabei einen hochsiedenden

⁵³⁾ Chem. Zbl. 1939, I, 1969–1972.

⁵⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 320–32 [1941].

Rückstand feststellten. Nach einem halben Jahr hatte sich das Monomere etwa zu $\frac{1}{3}$ in das Dimere verwandelt. Die Formyl-dialkyl-dihydropyran wurden durch Vakuumdestillation isoliert:

Dimeres Methylacrolein:

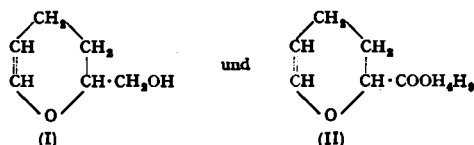
$K_{p,12}$: 55–56°; $K_{p,760}$: 165°; D_4^{20} : 0,9951.

Dimeres Äthylacrolein:

$K_{p,12}$: 92–93°; $K_{p,760}$: 195°; D_4^{20} : 0,9771.

b) Tschitschenko-Reaktion mit 2-Formyl-2.3-dihydropyran

Versetzt man Formyl-dihydropyran mit Aluminiumbutylat, so ist keine Reaktion bemerkbar. Benutzt man jedoch eine butyl-alkoholische Lösung des Aldehyds, so findet lebhaftere Erwärmung unter Disproportionierung nach dem bekannten Reaktionsschema von Tschitschenko statt zu 2-Methylol-2.3-dihydropyran (I) und 2,3-Dihydropyran-2-carbonsäurebutylester (II).



Ausbeute an I + II: ca. 40% neben 40% wiedergewinnbarem Formyl-dihydropyran.

Konstanten für I: $K_{p,12}$: 81–82°; D_4^{20} : 1,1014; n_D^{20} : 1,4848

Konstanten für II: $K_{p,12}$: 92–94°; D_4^{20} : 1,0313; n_D^{20} : 1,4560.

Der aus diesem Alkohol und der Carbonsäure sich zusammensetzende Ester tritt nur in geringer Menge auf.

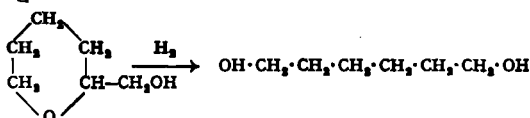
c) 2-Methylol-tetrahydropyran

Der sich von 2-Formyl-2.3-dihydropyran ableitende völlig aushydrierte Alkohol, das 2-Methylol-tetrahydropyran, ist durch katalytische Wasserstoff-Anlagerung ohne Schwierigkeiten mit 90–95% Ausbeute d.Th. herstellbar. Er stellt das Ausgangsmaterial für die Spaltung des Pyran-Ringes zu 1.6-Hexandiol dar.

$K_{p,12}$: 75–77°; D_4^{20} : 1,0694; n_D^{20} : 1,4676.

d) 1.6-Hexandiol

Die Hydrogenolyse des Methylol-tetrahydropyrans zu 1.6-Hexandiol ist Helberger und Civelekoglu gelungen⁵⁵). Die Ringsprengung



wird mit Kupferchromit bei 300° und 300 at H_2 -Druck vorgenommen. Die Ausbeute beträgt unter Berücksichtigung von 25% nicht umgesetzten Ringalkohols bisher ca. 35% d.Th.

Es sei hier auf die Bedeutung des Diols als Komponente für Polykondensate und Rohstoff für Weichmacher hingewiesen.

e) 2-Oxy-adipinaldehyd

Auf die Öffnung des Dihydropyran-Ringes durch Hydratisierung wurde schon in 7a hingewiesen. Sie führt zu 2-Oxy-adipinaldehyd.

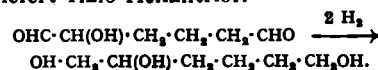
Die Reaktionsfreudigkeit der Dihydropyran-Doppelbindung ist außerordentlich groß und übertrifft noch die des Acroleins, was durch die direkte Nachbarschaft des Sauerstoffs zur Vinyl-Gruppe erklärlich ist. Wir haben den Aldehyd in Substanz isoliert.

Die wäßrige Lösung des Oxyaldehyds enthält zweifellos 100proz. Oxy-adipinaldehyd, der sich bei der Destillation nach Entzug des Wassers durch weitgehende Acetalisierung polymerisiert. Das Destillat, kurz nach der Destillation eine viskose Flüssigkeit und in jedem Verhältnis in Wasser löslich, polymerisiert beim Stehen in einigen Tagen zu einer halbfesten, sirupösen Masse, die schließlich in ein hartes, glasklares Harz übergeht. Molekulargewichtsbestimmungen in Dioxan ergaben mit einem Präparat, das einige Stunden bei Raumtemperatur gestanden hatte, einen Wert von 260, mit demselben Produkt, welches einige Stunden im Wasserbad auf 100° erwärmt worden war, ein Molekulargewicht von 339. Dieser Wert bleibt sodann annähernd konstant. Die Funktionen der Aldehyd-Gruppen treten in Erscheinung, wenn man das Präparat in Wasser auflöst.

⁵⁵) Liebig's Ann. Chem. 561, 215 [1949].

f) 1.2.6-Hexantriol

Die katalytische Hydrierung des hydratisierten Formyl-dihydropyrans liefert 1.2.6-Hexantriol:



Es ist dabei nicht erforderlich, den durch Hydrolyse des Formyl-dihydropyrans entstehenden 2-Oxyadipinaldehyd zu isolieren. Man kann unmittelbar die neutralisierte wäßrige Lösung des Hydrolysates zur Hydrierung mit Raney-Nickel verwenden und erhält das Triol mit einer Ausbeute von 80–90% der Theorie.

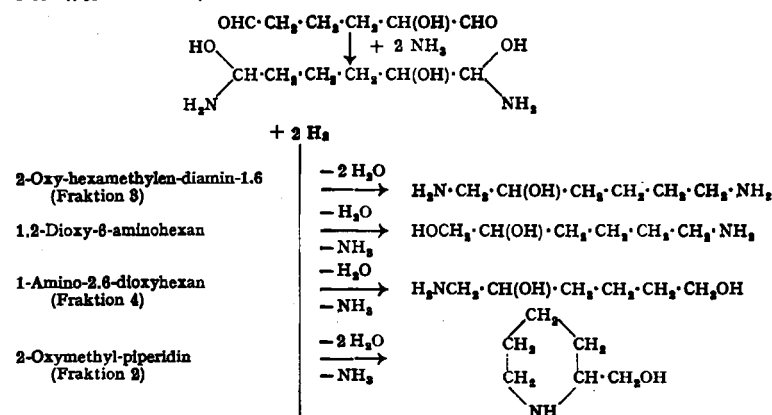
g) 2-Oxy-hexamethylendiamin-1.6

Mit Rücksicht auf die Bedeutung von langkettigen α,ω -Diaminen zur Herstellung wertvoller Kondensationsprodukte, insbes. Superspaltamide, wurde der durch Hydratisierung von 2-Formyl-2.3-dihydropyran gewonnene α -Oxyadipinaldehyd der aminierenden Hydrierung unterworfen, wobei wir neben anderen Reaktionsprodukten 2-Oxy-hexamethylendiamin-1.6 in einer Ausbeute von 45–50% d.Th. erhalten konnten. Wesentlich sind 10 bis 15-facher Ammoniak-Überschuß und Drucke von 150 bis 250 at. Als Katalysatoren waren Raney-Nickel und Raney-Kobalt geeignet. Das Oxydiamin wurde aus dem heterogenen Reaktionsgemisch durch fraktionierte Destillation isoliert.

Die Aufteilung nach Fraktionen zeigt im allgem.:

Fraktion	$K_{p,12}$	Produkt	% vom Einsatz
1	unter 80°	niedrigsiedende, nicht erfaßbare oder im wäßrigen Destillat vorhandene Reaktionsprodukte	14–17
2	80–125°	Vorlauf	5–7
3	125–150°	2-Oxy-hexamethylen-diamin-1,6 (80–90proz.)	45–50
4	150–175°	Nachlauf Rückstand	8–12 12–15

Der uneinheitliche Reaktionsverlauf wird verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß mit der aminierenden Hydrierung die Wasserstoff-Anlagerung an Oxy-adipinaldehyd konkurriert, und überdies die durch die folgende Zusammenstellung ersichtlich werdenden Reaktionen denkbar sind.

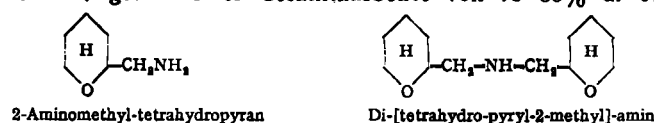


Außer 2-Oxy-hexamethylendiamin-1.6 wurde 2-Oxymethyl-piperidin in Substanz isoliert. Die Bildung der anderen Oxyamine ist auf Grund analytischer Untersuchungen wahrscheinlich.

h) Amino-Derivate von 2-Formyl-2.3-dihydropyran

Die Einwirkung von Ammoniak auf 2-Formyl-2.3-dihydropyran liefert ein kristallisiertes, cyclisches, trimeres Aldimin des 2-Formyl-2.3-dihydropyrans:

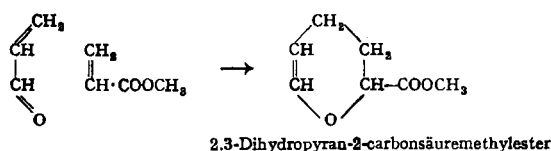
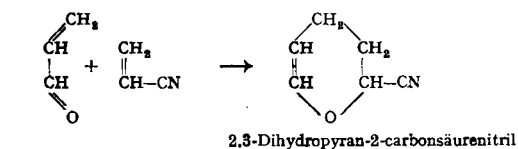
Durch katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel oder Raney-Kobalt erhält man durch Aufsprengen des Hydrotriazin-Ringes in einer Gesamtausbeute von 78–80% d. Th.:



Je nach Anwesenheit oder Abwesenheit von Ammoniak bei der Hydrierung überwiegt dabei das primäre oder sekundäre Amin.¹ Man kann den Prozeß so steuern, daß entweder $\frac{2}{8}$ des gebildeten Amins aus 2-Aminomethyl-tetrahydropyran neben $\frac{1}{8}$ Di-[tetrahydropyrylmethyl]-amin bestehen oder umgekehrt.

i) Diensynthesen von Acrolein mit Acrylnitril und Methylacrylat

Zu Derivaten der 2,3-Dihydropyran-2-carbonsäure (Butylester s. o.), gelangt man auch, allerdings mit sehr unbefriedigenden Ausbeuten, durch Kondensation von Acrolein mit Acrylnitril und Acrylsäureester:



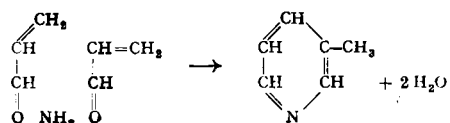
Anlaß zur Ausführung dieser Versuche waren Untersuchungen über Gewinnung von Adipinsäure-Abkömmlingen, die sich aus den primär entstehenden Pyran-Derivaten durch Hydrogenolyse oder Hydratation (s. oben) gewinnen lassen. Die zwischen 10% und 25% schwankenden Ausbeuten ermutigen jedoch nicht dazu, diesen Weg weiter zu verfolgen.

Nitril: K_{p11} : 69–70°; D_4^{20} : 1,1118; n_D^{20} : 1,4674.

Methylester: K_{p11} : 70°.

8. β -Picolin

Ein anders gearteter Ringschlußmechanismus unter gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak führt in das Gebiet der Stickstoff-Heterocyclen. Aus 2 Mol Acrolein und 1 Mol Ammoniak bildet sich in der Gasphase bei 350° an Dehydratisierungskatalysatoren β -Picolin nach:



Eine Darstellung dieser Synthese wurde von *Fr. Stitz*⁵⁶⁾ gegeben. Seine Mitteilungen bedürfen einer Korrektur, soweit sie die Ausbeute und Katalysatorwirksamkeit betreffen. Die von *Stitz* genannte Ausbeutezahl von 57,3% d.Th. bezieht sich auf ein Basengemisch, das nicht als reines β -Picolin angesprochen werden kann. Dieses Gemisch ist heterogen und weist ein Siedeintervall von 117–164° auf. Ausführliche Untersuchungen haben uns gezeigt, daß höchstens die Hälfte davon als β -Picolin zu werten ist, so daß sich die Ausbeute an β -Picolin auf 25–28% erniedrigt. Ferner darf ein Hinweis darauf nicht unterlassen werden, daß die Wirksamkeit der untersuchten Dehydratisierungskatalysatoren infolge Verharzung so rasch abklingt, daß bereits nach 8 h eine Regeneration der Kontakte erforderlich wird.

IV. Polymolekulare Reaktionsprodukte aus Acrolein

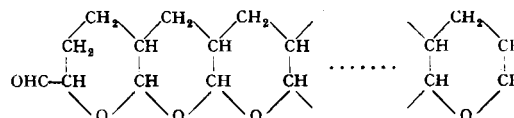
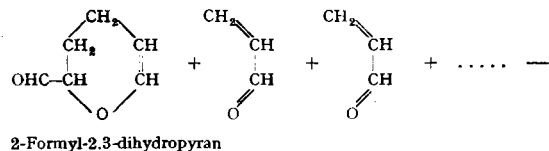
1. Polymeres Acrolein

Bereits vor 25 Jahren haben *Moureu* und *Dufraisse*⁵⁷⁾ gefunden, daß es zwei Formen von Polymerisaten gibt, eine unlösliche, das sog. Disacryl, dessen Bildung durch Hydrochinon verhindert werden kann, und eine lösliche, deren Ent-

stehung durch Verunreinigungen, welche als Begleitsubstanzen bei der Darstellung aus Glycerin auftreten, hervorgerufen werden soll. Außerdem haben sie aus wäßrigen Acrolein-Lösungen mit Alkalien ein Harz ausgefällt, welches nach Auflösung in Alkohol oder Ketonen als Lackharz Verwendung finden soll⁵⁸⁾.

Eine dritte Art der Molekelvergrößerung wird durch Wärmebehandlung erzielt, wobei das durch Diensynthese primär entstehende Formyl-dihydropyran mit Acrolein unter Bildung von Makromolekeln weiter reagiert. (*Scherlin* und Mitarbeiter s. o.).

Man kann sich den Mechanismus wie folgt vorstellen:



Darüber hinausgehend haben wir die Molekelvergrößerung unter dem Einfluß von alkalisch wirkenden Stoffen in Abwesenheit von Wasser untersucht und gefunden:

- 1) Gibt man Spuren von Kaliumcarbonat oder Alkalihydroxyd in der Größenordnung von $\frac{1}{1000}\%$ in Form von n/100 methylalkoholischer Lösung zu völlig reinem unter Stickstoff destillierten Acrolein, so findet unter enormer Wärmeentwicklung und explosionsartigem Verlauf der Reaktion der Übergang in ein festes, gelb gefärbtes Harz statt.
- 2) Der Vorgang wird durch Hydrochinon nicht gehemmt oder verzögert, dagegen durch schwache Säuren oder Luftzutritt zum Stillstand gebracht.
- 3) Nicht unter Luftabschluß destilliertes, d. h. geringe Mengen Acrylsäure enthaltendes Acrolein wird nach Pottasche-Zugabe mehr oder minder schnell viscos, um allmählich zu einem glasklaren, farblosen harten Harz zu erstarren, das in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Der gleiche Effekt wird erzielt, wenn man unter Stickstoff destilliertes Acrolein vor der Pottasche-Zugabe mit definierten Mengen Acrylsäure oder Kaliumacrylat versetzt. Eine Erklärung für die auffällige Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit kann vorerst nicht gegeben werden. Es ist jedenfalls möglich, auf diese Weise durch Blockpolymerisation Harze⁵⁹⁾ zu gewinnen, die zunächst durch Klarheit, Farblosigkeit und hohes Lichtbrechungsvermögen bestechen. Sie sind nicht thermoplastisch, lassen sich jedoch gut spanabhebend bearbeiten. Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften ergab, daß ein Einsatz als hochwertiger Kunstharzwerkstoff wegen der geringen Festigkeitswerte, die etwa nur $\frac{1}{8}$ derjenigen des Plexiglasses erreichen, wenig aussichtsreich ist. Außerdem tritt im Laufe der Zeit starkes Vergilben ein.

Zur Vermittlung einer Vorstellung über den Mechanismus des basisch (NaOH , K_2CO_3 , Amine, Pyridinbasen) induzierten Polymerisationsverlaufes dienen folgende Beobachtungen:

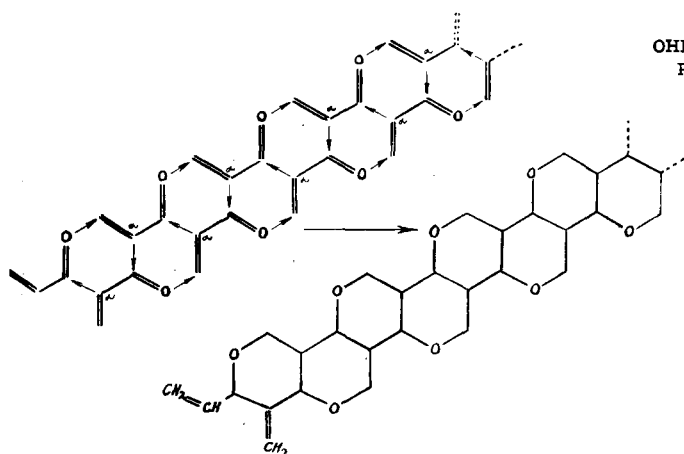
- 1) Während des gelenkten Polymerisationsverlaufes mit Kaliumacrylat als Verzögerer ist mit fortschreitender Reaktion ein Verschwinden der Doppelbindungen und der Carbonyl-Gruppen in äquivalenten Beträgen analytisch feststellbar.
- 2) α -substituiertes Acrolein, also α -Methyl- und α -Äthylacrolein, bei denen am α -C-Atom kein Wasserstoff mehr verfügbar ist, können längere Zeit mit starken Alkalien erwärmt werden, ohne daß Polymerisation zu beobachten ist. Das deutet auf α -C-Kondensation beim Acrolein.
- 3) Durch Erwärmung ist das Harz zu monomerem Acrolein depolymerisierbar. Die Molekelvergrößerung erfolgt also ohne Wasserabspaltung.
- 4) Die Unlöslichkeit, mangelnde Schlagbiegefestigkeit und die Sprödigkeit des Polymerisates weisen auf räumliche Vernetzung hin.

⁵⁶⁾ Österreich. Chemiker-Z. 46, 159–162 [1942]; Chem. Zbl. 1942, II, 2142. – Wir möchten an dieser Stelle festhalten, daß Herr *Stitz* diese Arbeit seinerzeit in unserem Forschungslaboratorium im Auftrag seiner vorgesetzten Stelle ausgeführt hat, wobei ihm genaue Anweisungen über Versuchsbedingungen und Arbeitstechnik gegeben wurden. Genau wie bei der Veröffentlichung der Chlorierungsprodukte des Acroleins hat es Herr *Stitz* auch hier unterlassen, eine Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit von der *Degussa* einzuholen und auf die Umstände, die das Zustandekommen der Anregungen und Ergebnisse betreffen, hinzuweisen.

⁵⁷⁾ Ann. Chimie (9), 16, 160–167 [1921].

⁵⁸⁾ DRP. 349188. ⁵⁹⁾ *Degussa*, Dtsch. Patentanm. D 80351 [1939].

Im Hinblick auf die bereits im Kapitel III, 2 erwähnte Neigung des Acroleins zur Bildung von Hydropyran-Ringen und die oben mitgeteilten Beobachtungen sind wir der Ansicht, daß die alkalisch induzierte Polymerisation einen fortlaufenden Wechsel von α -C-Kondensation und Hydroxylgruppenaddition an die Doppelbindung der nächsten Acroleinmolekel darstellt. Dieser Vorstellung würde folgende Formel gerecht:



Auch folgende Netzstruktur wäre diskutabel, die die räumliche Verankerung noch stärker zum Ausdruck bringt:

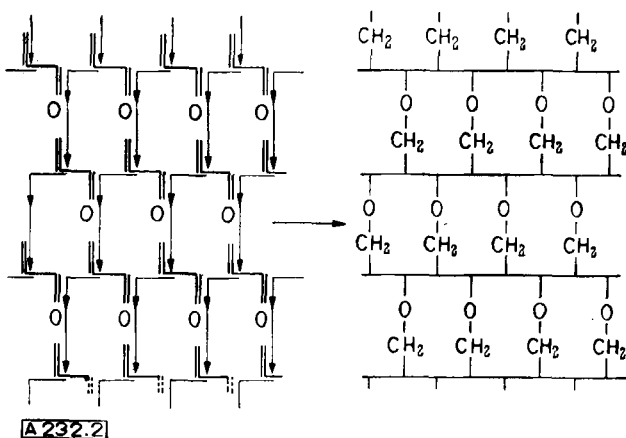


Bild 2

2. Acrolein-Pentaerythrit-Kondensationsprodukte

Der Wert der reinen Acrolein-Polymeren dürfte umstritten sein (s. o.). Durch Kombination von Acrolein mit mehrwertigen Alkoholen, insbes. Pentaerythrit, konnten wir jedoch einen Kunststoff synthetisieren⁶⁰⁾, der in theoretischer Hinsicht wie in seiner praktischen Bedeutung nicht uninteressant ist.

Behandelt man Acrolein mit Pentaerythrit in Gegenwart katalytischer Mengen einer starken Säure, so gelingt es im Gegensatz zur Einwirkung einwertiger Alkohole auf Acrolein zwei cyclische Acetale zu fassen, ohne daß dabei gleichzeitig die Doppelbindung besetzt wird.

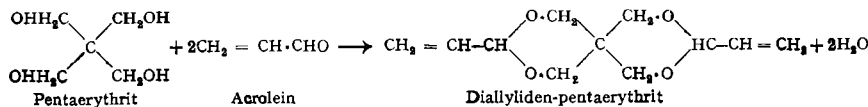
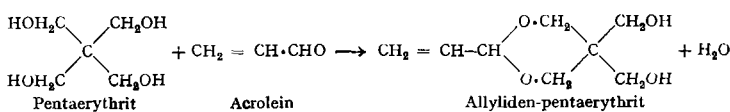
Da sowohl Acrolein als auch Pentaerythrit polyfunktionelle Verbindungen darstellen, mußte es möglich sein, durch nachfolgende Anlagerung noch unbesetzter Oxy-Gruppen an die Acroleinacetal-Doppelbindung Makromolekeln aufzubauen. Dies gelingt auch, wenn man die beiden Reaktionskomponenten im reziproken Verhältnis ihrer Funktionswerte, d. h. 3 Mol Penta auf 4 Mol Acrolein, aufeinander einwirken läßt.

Wir unterteilen den Reaktionsablauf in zwei Stufen, bei dem die erste zu einem flüssigen Vorkondensat führt, während die zweite ein festes Kunstharz liefert. Chemisch spielen sich dabei folgende Vorgänge ab:

1) Stufe der Vorkondensation

Es bilden sich im wesentlichen cyclische Acetale des Pentaerythrits, von denen als definierte Individuen Allyliden-Pen-

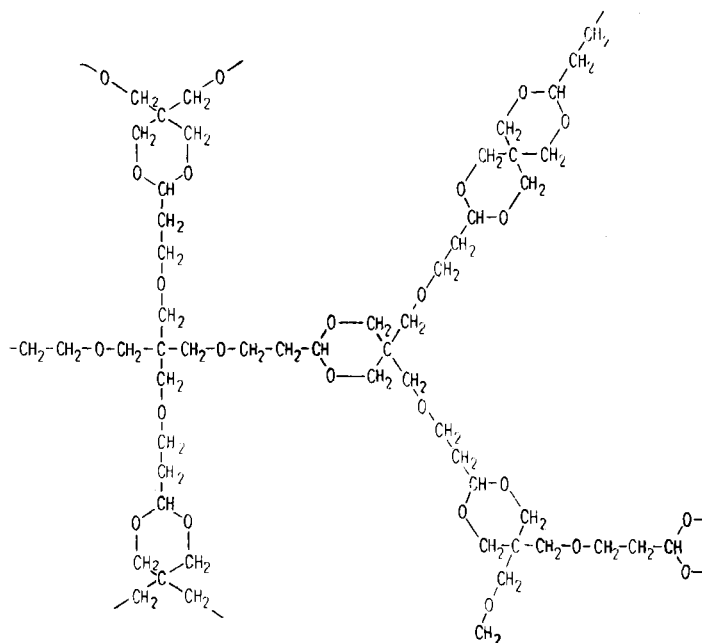
taerythrit und Diallyliden-Pentaerythrit aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden können:



Das Vorkondensat stellt je nach Kondensationsgrad eine mehr oder weniger viskose Flüssigkeit dar, die mit der Zeit, abhängig von der Temperatur, langsam oder schnell zu einem festen Kunstharz aushärtet. Für die Anwendungspraxis ist es wichtig, daß man den Verlauf der Kondensation in diesem Stadium durch Neutralisation der Katalysatorsäure abstoppen kann. Das flüssige Vorkondensat ist sodann jahrelang haltbar und kann nach erneutem Ansäuern mit Mineralsäure oder starken organischen Säuren ausgehärtet werden.

2) Stufe der Aushärtung.

Nach Entfernung des Reaktionswassers durch Destillation im Vakuum vermögen die Doppelbindungen der cyclischen Acetale in Gegenwart saurer Katalysatoren, disponible Hydroxyl-Gruppen von nicht umgesetztem Pentaerythrit und von Allyliden-pentaerythrit anzulagern, wobei durch Verkettung über Äther-Sauerstoff-Brücken ein großmolekulares Gebilde entsteht, das sich aus einem System von m-Dioxan-Ringen und Methyl-äthyl-äther-Brücken zusammensetzt. Zur Veranschaulichung des Aufbauprinzips sei hier eine der denkbaren Bauformen skizziert:

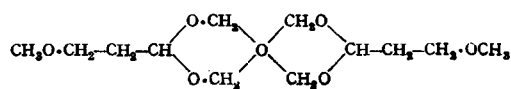
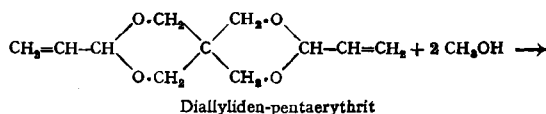


A 232.3

Bild 3

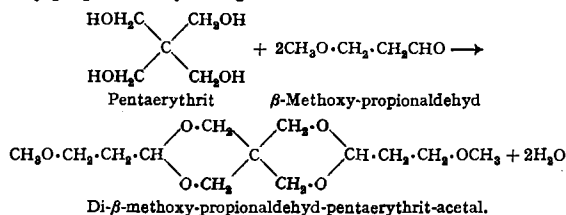
Der Verknüpfungsmodus durch Anlagerung von Hydroxyl-Gruppen an Kohlenstoff-Doppelbindungen ist neuartig und stellt im Prinzip ein Analogon zur Polyurethan-Bildung dar.

Als Beweis für die Fähigkeit der Doppelbindungen des Allyliden-pentaerythrits, alkoholisches Hydroxyl anzulagern, diente die Umsetzung von Diallyliden-pentaerythrit mit Methanol, welche unter den gleichen Reaktionsbedingungen, unter denen das Vorkondensat aushärtet, zu Di- β -methoxypropionaldehyd-pentaerythrit-acetal führt.



⁶⁰⁾ Degussa, Dtsch. Patentanm. D 84823 (9. 4. 1941).

Zur Identifizierung des Methanol-Anlagerungsproduktes haben wir diese Verbindung auch direkt durch Umsetzung von Pentaerythrit mit β -Methoxy-propionaldehyd hergestellt:



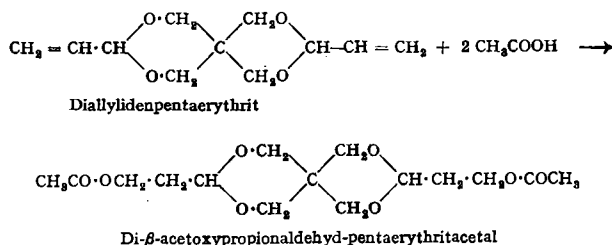
Neben dem oben angeführten Formelbild der Makromolekel sind natürlich eine ganze Reihe anderer Bauformen denkbar, je nachdem die Kombination der einzelnen Bauelemente Pentaerythrit, Allyliden-pentaerythrit und Diallyliden-pentaerythrit vorgenommen wird. Eine Erörterung darüber würde an dieser Stelle zu weit führen. In jedem Fall handelt es sich hier um eine vernetzte sphärische Molekel, was in Übereinstimmung mit den Eigenschaften des Kunstharzes steht.

Der neue Kunststoff stellt ein glasklares, farbloses, in jedem Lösungsmittel praktisch unlösliches Harz mit ausgezeichneten mechanischen und elektrischen Eigenschaften dar. Seine Dichte ist ungefähr so groß wie die des Plexiglasses und beträgt bei 20°: 1,196. Der Habitus des Harzes nimmt eine Mittelstellung zwischen den Polyvinylharzen und den Phenoplasten und Aminoplasten ein. Dafür sprechen das Verhalten bei mechanischer Beanspruchung, die Löslichkeitseigenschaften, sowie eine partiell vorhandene Thermoplastizität. Dem Harz mangelt die charakteristische Sprödigkeit der Formaldehyd-Kondensationsprodukte; es ist im Gegenteil durch gute Schlagbiegefestigkeit und gute Kerbzähigkeit ausgezeichnet, die z. B. diejenige von Plexiglas übertreffen. Als Beispiel für extrem hohe mechanische Beanspruchung mag erwähnt sein, daß sich Plattenmaterial nageln läßt, ohne dabei Sprünge zu erleiden.

Unter partieller Thermoplastizität verstehen wir die Eigenschaft des Harzes, bei Temperaturen oberhalb 90° verformbar zu sein, während es andererseits nicht möglich ist, das Material auf dem Wege des Spritzgußverfahrens zu verarbeiten. Bei Temperaturen über 150° tritt Zersetzung ohne Rückbildung der Ausgangskomponenten auf.

Das Harz kann entweder nach dem Gießverfahren oder durch spanabhebende Verarbeitung geformt werden. Im Gegensatz zu den reinen Acroleinpolymeren zeichnet es sich durch Lichtbeständigkeit aus. Es kann ebenso wie andere Kunstharze durch Weichmacher plastifiziert werden, die man dem entwässerten Vorkondensat vor der Aushärtung zusetzt. Hierfür haben sich Dibutylphthalat, Vorlauffettsäureester, Thiodiglykolsäureester u. a. als brauchbar erwiesen. Durch die Plastifizierung werden kunstlederähnliche Vließ erhalten, welche je nach dem verwendeten Weichmacher mehr oder weniger kältebeständig sind.

Über diese Möglichkeit hinaus sind ähnliche Effekte durch Modifikation des zur Aushärtung gelangenden Vorkondensat-Ansatzes erzielbar. Es handelt sich hier um eine innere Weichmachung, die durch den Einbau von Alkoholen, Säuren oder anderen mit der Allyliden-Doppelbindung reagierenden Verbindungen vorgenommen werden kann. Chemisch tritt in all diesen Fällen eine Anlagerung der funktionellen Gruppe an die Allyliden-Doppelbindung ein. Als einfaches Modell einer derartigen Reaktion mit einer Carbonsäure kann die Umsetzung von Diallyliden-pentaerythrit mit Essigsäure dienen, welche sich bei einem pH von 2 bis 4 vollzieht:



Wie wir gezeigt haben, kann Acrolein in der mannigfaltigsten Weise als Synthesebaustein wertvolle Dienste leisten. Mit den angeführten Beispielen sind die Möglichkeiten keineswegs erschöpft, wenn wir daran denken, daß man es heute unter anderem als Ausgangsmaterial zur Herstellung wertvoller Pharmazeutika, wie Methionin oder Pyrimidin-Verbindungen verwendet. Ein anderes in der Entwicklung befindliches Anwendungsgebiet erschließt sich in der Kunstharz-Industrie, die sich des Acroleins seit 1938 als wertvoller Komponente bedient. Es handelt sich dabei nicht um definierte hochmolekulare Gebilde, wie wir sie oben beschrieben haben, sondern um heterogene Gemische von

Kondensations- oder Polymerisationsprodukten, die durch den Einbau von Acrolein eine Wertsteigerung erfahren.

Die Tatsache, daß Acrolein durch die neue Synthese zu einem Handelsprodukt geworden ist, läßt erwarten, daß man es in vielen Fällen verwenden wird, wo man früher auf seine Verwendung als Rohstoff aus wirtschaftlichen Gründen verzichtete.

Experimenteller Teil

Acrolein aus Formaldehyd und Acetaldehyd

Über eine Kontaktmasse von 300 cm³, die man durch Imprägnation von Silikagel mit 10% ihres Gel-Gewichtes an Na₂Si₂O₅ herstellt, werden stündlich 70 g eines äquimolekularen Gemisches von Acetaldehyd und 30proz. wäßrigen Formaldehyd gepumpt. Die Temperatur des Kontaktes wird auf 305–310° gehalten. Man gewinnt durch Kondensation ein Rohkatalysat, in dem sich Acrolein neben unverändertem Formaldehyd und Acetaldehyd vorfinden. Der Acrolein-Gehalt wird durch Titration mit Bromid-Bromat-Lösung laufend kontrolliert. Er beträgt nach Maßgabe der im Laufe der Versuchsdauer langsam abklingenden Katalysator-Wirksamkeit 21 bis 19%. Nach 100 h ununterbrochenem Betrieb wird das Rohkatalysat durch fraktionierte Destillation aufgearbeitet.

Aus der eingesetzten Menge von 2.200 g Acetaldehyd und 5.000 g 30proz. Formaldehyd werden dabei erhalten: 1150 g Acrolein und 1130 g Acetaldehyd.

Im Destillations-Rückstand finden sich, wie durch Analyse festgestellt werden kann, 660 g unveränderter Formaldehyd vor.

Als Nebenprodukte entstehen:

55 l Gas, (52,2% CO, = 45,3% CO₂, 0,9% C_nH_{2n})

57 g Methanol 24 g Ameisensaures Methyl

40 g Ameisensäure 90 g Crotonaldehyd

Versuchsbilanz:

Umsatz		Ausbeuten						
HCHO	CH ₃ CHO	an Acrolein	Crot. Ald.	CH ₃ OH	Gas	HCOOH	HCOOCH ₃	
		bez. auf HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CHO	HCHO	HCHO	HCHO	HCHO
59,3	48,7	70,8	84,5	0,5	6,2	8,0	0,48	2,73

Formaldehyd-Bilanz

Zurückgehalten	40,70%
Acrolein	42,00%
Methanol	3,68%
Ameisensäure	1,78%
Ameisensaures Methyl ...	1,62%
Gas	4,75%
	94,53%

Acetaldehyd-Bilanz

Zurückgehalten	51,30%
Acrolein	41,20%
Crotonaldehyd	5,15%
	97,65%

Azeotrope Siedegemische.

Acrolein bildet mit Wasser und Methanol binäre und ein ternäres Siedegemisch. Hierfür gelten:

	% Acrolein	% Wasser	% Methanol	Siedepunkt 760 mm Hg
Acrolein-Wasser	97,0	3,0		52,2°
Acrolein-Methanol	84,5		15,5	51,4°
Acrolein-Wasser-Methanol	85,7	0,9	13,4	51,2°

Siedepunkt von 100proz. Acrolein 52,8° bei 760 mm Hg.

α -Methyl-acrolein.

In der gleichen Weise wie bei Acrolein beschrieben, wird α -Methyl-acrolein aus Formaldehyd und Propionaldehyd dargestellt.

Umsatz		Ausbeuten	
HCHO	CH ₃ CH ₂ CHO	an:	α -Methylacrolein
		bezogen auf:	HCHO CH ₃ CH ₂ CHO
98,4%	94,7%	82,5%	87,5%

Kp₇₆₀: 68,5–69°.

Azeotropes Siedegemisch mit Wasser.

α -Methylacrolein: 92,3%

Wasser: 7,7% Kp₇₆₀: 63,2–63,5°.

Löslichkeitsverhältnisse mit Wasser bei 20°.

Wasser in α -Methylacrolein	96,5% α -Methylacrolein
	3,5% Wasser.
α -Methylacrolein in Wasser	95,2% Wasser
	4,8% α -Methylacrolein.

Bemerkenswert ist die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit des α -Methylacroleins in Abwesenheit von Inhibitoren. Bereits nach 1–2 Tagen verwandelt es sich in eine feste weiße Masse, deren Bildung jedoch durch Zusatz von 0,1% Hydrochinon vollständig verhindert wird.

α -Äthyl-acrolein.

Unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen werden in einer Laboratoriums-Kontaktparatur eine 30proz. Formaldehyd-Lösung und Butyraldehyd umgesetzt.

Umsatz		Ausbeuten			
HCHO	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	an:	α -Äthylacrolein	Kondensat. Prod.	Gas
		bez. auf:	HCHO CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	HCHO
92,5%	95,3%		84,2%	84,8%	3,0%
					3,6%

Kp₇₆₀: 92,5–93,0°.

Azeotrope Siedegemische.

	% α -Äthylacrolein	% Wasser	% Methanol	Kp. 760 mm Hg.
α -Äthylacrolein-Wasser	87,7%	12,3	—	78,6–78,8°
α -Äthylacrolein-Methanol	23,8%	—	76,2%	63,7–64,0°

Löslichkeitsverhältnis mit Wasser bei 20°.

Wasser in α -Äthylacrolein 98,5% α -Äthylacrolein
1,5% Wasser
 α -Äthylacrolein in Wasser 98,6% Wasser
1,4% α -Äthylacrolein.

Wie bei α -Methylacrolein ist auch hier ein Zusatz von 0,1% Hydrochinon als Inhibitor erforderlich, um die Umwandlung in Polymerisationsprodukte zu verhindern. Dagegen wird die Bildung von dimeren α -Alkylacroleinen, d. h. von Dihydropyran-Derivaten (s. Kap. III, 7) durch den Zusatz der Stabilisatoren nicht verhindert. Mit wachsender Kettenlänge des Alkylsubstituenten macht sich die Neigung zur Cyclisierung in steigendem Maße bemerkbar.

β -Methoxy-propionaldehyd.

Ein Gemisch von 600 g Acrolein von 93,5% (10 Mol)
1300 g Methanol (40 Mol)
3 g konz. Schwefelsäure

wird 6 h unter Rückfluß gekocht. Bei Siedebeginn beträgt die Temperatur im Gemisch etwa 60°. Sie steigt nach 5 h Kochen auf 75–76°. Diese Temperatur ist ein Kriterium für das Ende der Reaktion, bei dem, wie durch bromometrische Titration des noch vorhandenen Acroleins festgestellt werden kann, ein Umsatz von 95% erreicht wird. Dabei werden etwa 25% des Acroleins in β -Methoxy-propionaldehyd und ca. 70% in das zugehörige Acetal umgewandelt.

Zur Neutralisation und vollkommenen Entfernung von Sulfat-Ionen aus der Reaktionslösung werden unter Rühren 6 g gepulvertes, wasserfreies Bariumhydroxyd oder ein äquivalenter Betrag an wasserhaltigem Bariumhydroxyd zugesetzt und 4 h bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Man fügt sodann 1,8 g gepulverte, wasserfreie Oxalsäure hinzu und rührt 2 h nach.

Da das Gelingen der Reaktion von der genauen Einhaltung der Oxalsäure-Konzentration stark abhängig ist, überzeugt man sich durch Titration davon, daß der Gehalt an freier Oxalsäure auf 0,04% von der Gesamtlösung eingestellt ist. Sollte das nicht der Fall sein, so ist durch Zusatz von Baryt oder Oxalsäure entsprechend zu korrigieren. Nach Filtration der Salze wird an einer mit Dephlegmator versehenen Raschig-Kolonnen von 1,50 m Höhe zunächst bei Atmosphärendruck, anschließend unter Teilvakuum rektifiziert. Wenn das Methanol abdestilliert ist, werden dem Gemisch 6 g gepulvertes Calciumcarbonat zugefügt. Erhalten werden:

Fraktion	Druck mm Hg	Temp. °C	g	Zusammensetzung	Mol % v. Einsatz
1	756	52–67	930	92% Methanol 8% Acrolein	13,2
Zusatz von 6 g gepulvertem CaCO ₃					
2	150	40–70	254	ca. 60% Methoxypropionaldehyd ca. 24% Methanol ca. 16% Wasser	17,3
3	150	70–75	404	ca. 97% Methoxypropionaldehyd ca. 3% Wasser	44,5
4	50	55–60	132	ca. 70% Methoxypropionaldehyd ca. 30% Acetal	10,5 2,9
Rückstand			44	Öle, vermutlich aus α -C-Kondensation	
			1754 g		88,4%

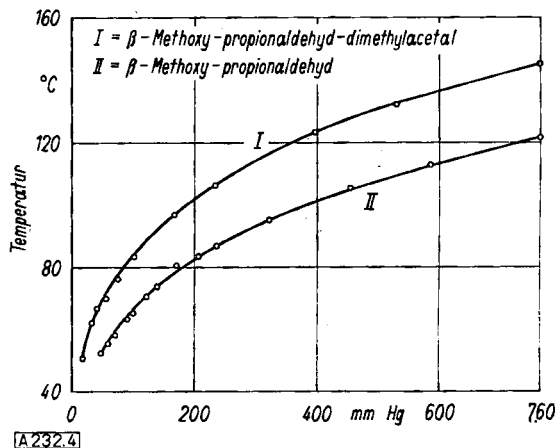
Die Tabelle ergibt: a) Einen Substanzverlust von rund 140 g = ca. 7 1/2% vom Einsatz. b) Eine Gesamtaacroleinbilanz von 88,4% d.Th. c) Eine unmittelbare Ausbeute an Methoxy-propionaldehyd von 72,3% d.Th.

Da die Fraktionen 1 und 4 bei folgenden Operationen ohne weiteres wieder umzusetzen sind, kann man im Mittel mit Ausbeuten an Methoxy-propionaldehyd von 80% d.Th. rechnen. Die Analyse der Gemische ist leicht durch Titration einerseits mit Bromid-Bromat-Lösung, andererseits mit Hydroxylaminsulfat und Lauge durchführbar. Das Acetal wird dabei zuvor durch einstündiges Stehen bei Raumtemperatur mit 5 cm³ n-HCl verseift.

Der bisher noch nicht beschriebene β -Methoxy-propionaldehyd ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Aldehyd-Geruch. Kp₇₆₀: 121°. D₄²⁰: 0,956. Er ist in Wasser löslich und

bildet damit ein azeotropes Siedegemisch.

Dampfdruckkurve des Aldehyds und seines Dimethylacetals:



[A232.4]

Bild 4

Azeotropes Gemisch mit Wasser:

59,7 Gew.% Aldehyd; 40,3 Gew.% Wasser; Kp₇₆₀: 92°; D₄²⁰: 0,990.

Dieses Gemisch, welches zum Teil in der oben angeführten Fraktion 2 vorliegt, läßt sich leicht mit Benzol entwässern.

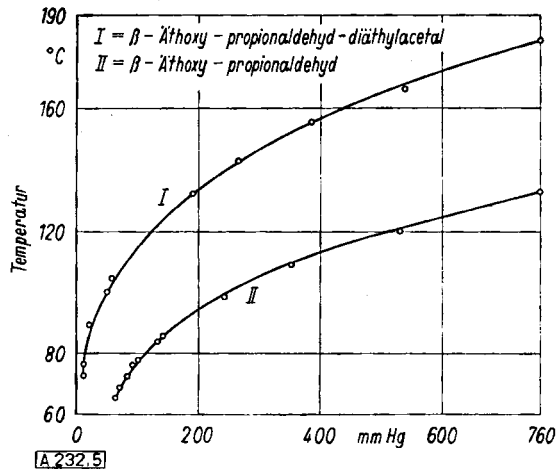
β -Äthoxy-propionaldehyd.

Die Herstellung ist analog der des β -Methoxypropionaldehyds. Ausbeute: 75–80% d.Th.

Aussehen und Eigenschaften des Äthoxypropionaldehyds sind denen des Methoxypropionaldehyds ähnlich.

Kp₇₆₀: 133°. D₄²⁰: 0,932.

Dampfdruckkurve des Aldehyds und seines Diäthylacetals.



[A232.5]

Bild 5

Azeotropes Gemisch mit Wasser:

57,6 Gew.% Aldehyd; 42,4 Gew.% Wasser; Kp₇₆₀: 93°; D₄²⁰: 0,980.

β -Butoxy-propionaldehyd

Dieser Aldehyd wurde ähnlich in einem kleineren Ansatz dargestellt. Der Umsatz betrug 86%. Kp₇₆₀: 146–148°.

β -Methoxy-propionsäure aus β -Methoxy-propionaldehyd.

In einem zylindrischen Reaktionsrohr, welches am Boden mit eingeschmolzener Gaszuleitungsfritte und Thermometer versehen ist, werden vorgelegt:

300 g Methoxy-propionaldehyd, 98proz. = 294 g = 3,34 Mol
0,15 g Manganacetat in 5 g Methoxy-propionsäure (bzw., wenn noch keine Säure vorhanden ist, in Eisessig).

In 12 h werden 209 l Luft durch die Flüssigkeit geleitet. Die Temperatur wird durch Einsetzen des Reaktionsrohres in ein Wasserbad auf 25° gehalten. Es werden insgesamt 38 l Sauerstoff von 20° aufgenommen. Im Abgas finden sich anfänglich 2–3% CO₂ neben 3–5% O₂, gegen Ende nimmt der Sauerstoff zu und die Kohlensäure ab. Der Aldehyd wird zu 95% umgesetzt.

Es werden 352 g Rohsäure erhalten, die neben nicht umgesetztem Aldehyd noch eine geringe Menge anderer nicht näher untersuchter Oxydationsprodukte enthält. Die Aufarbeitung durch Rektifikation an einer kleinen 50 cm hohen *Raschig*-Kolonne liefert reine Säure.

Fraktion	mm Hg	Temp. °C	Menge g	Aldehyd %	Aldehyd g abs.	Säuer %	Säuer g abs.	
1	150–12	bis 102	32	45,2	14,4	31,3	10	Zur Ausbeuteberechnung sind 5 g Säure für die beim Einsatz vorgelegte Menge abzuziehen.
2	12	103	291	—	—	98,6	287	
Rückstd.			17					
			340		14,4		297	

Die Ausbeute beträgt also, auf die in Substanz isolierte Fraktion 2- und die gesamte eingesetzte Aldehyd-Menge bezogen, 81,3% d.Th. Wie aus größeren Ansätzen mit 35 kg Methoxy-propionaldehyd hervorgeht, läßt sich aus der Fraktion 1 durch Entwässern mit Benzol und Rektifikation noch Aldehyd und Säure gewinnen. Legt man die oben angeführten analytischen Daten zugrunde, so errechnet sich im Bestfälle eine Ausbeute von 88,2% für diesen Ansatz.

Die Äthoxy-propionsäure wird analog gewonnen; die Ausbeuten sind größenordnungsmäßig die gleichen. Kp₁₆: 112°.

Acrylsäure-methylester aus β -Methoxy-propionsäure.

Als Zersetzungsapparat dient ein 500 cm³-Rundkolben mit Einlaufstutzen und 25 cm hoher mit Dephlegmator versehener Kolonne. Der Kolben wird im Öl- oder Luftbad (250–280° außen) geheizt.

Vorgelegt

I) 116 g konz. Schwefelsäure, 16 g Wasser, 16 g Methanol, 10 g Hydrochinon, 60 g Methoxypropionsäure, 98,5%;

innerhalb 3–5 h laufen zu

II) 514 g Methoxypropionsäure, 98,5%, 134 g Methanol; nach Einlauf von II innerhalb etwa 1 h

III) 20 g Methanol, 20 g Wasser; ferner

IV) ca. 60 g Wasser.

Die Temperatur im Reaktionsgefäß wird während des Einlaufs auf etwa 150° gehalten. Bei dieser Temperatur findet die Zersetzung der Methoxy-propionsäure statt, während am Kopf der Kolonne ein Gemisch von Methylacrylat mit Methanol, gegen Schluß auch mit Wasser innerhalb 64–80° übergeht. Aus dieser Charge werden insgesamt 740 g Rohester gewonnen, welcher 60% Methylacrylat, 20% Methanol, etwa 1% Acrylsäure, etwa 0,2–0,5% SO₂, Rest Wasser enthält. Zur Verarbeitung auf Reinester wird das Rohprodukt einer Waschdestillation an einer gut wirkenden *Raschig*-Kolonne von etwa 1,50 m Höhe unterworfen. Man neutralisiert den Rohester mit Lauge, versetzt mit 10 g Hydrochinon und gibt während der Rektifikation kurz unterhalb des Dephlegmators 70° warmes, mit 1% Hydrochinon versehenes Wasser auf. Die kontinuierlich auftretende Wassermenge soll dreimal so groß sein wie die Destillatmenge. Zur Vermeidung von Verlusten durch Polymerisation ist es empfehlenswert, auch den Rohester kontinuierlich in die Kolonne einlaufen zu lassen. Bei 71–72° destilliert Methylacrylat alkoholfrei mit 4% Wasser über. Es werden insgesamt 430 g Ester von 96% erhalten, was 88,3% Ausbeute d.Th. entspricht.

Glycol-Gemisch aus Acrolein (1.3-Propylenglycol).

a) Hydratisierung.

18000 g Wasser

2450 g (92,0 Proz.) Acrolein | Hydratisierungsbedingungen:
= 2250 g absolut | 120 h bei 20°.

300 g Schwefelsäure

Acroleingehalt zu Beginn 10,85%
nach 120 h bei 20° 0,70%.

Umsatz: 93,5%.

Aldehyd-Gehalt titriert (ber. als Hydracrylaldehyd):
12,4% = 85,5% d.Th.

Neutralisation auf p_H 6,2 (bestimmt mit Tüpfelapparatur nach Freye) mit 800 cm³ einer ca. 30proz. NaOH-Lösung.

b) Hydrierung.

Angewandt: 21550 g neutralisierte Lösung, 7% Raney-Nickel,

Reaktionsbedingungen: 80–140°, 100–150 at H₂,

Reaktionsdauer: 4 h, Wasserstoff-Aufnahme: 85% d.Th.

Das Hydrierungsprodukt wird nach Abtrennung vom Katalysator durch Vakuumdestillation vom Wasser befreit und anschließend fraktioniert destilliert

c) Destillation.

1. Frakt. Kp ₁₂	40–114°	50 g Vorlauf
2. „ Kp ₁₂	114–120°	1560 g 1,3 Propylenglycol
3. „ Kp ₁₂	120–180°	586 g }
4. „ Kp ₃	135–155°	247 g } cyclische Glycole
Rückstand		102 g

Aus Fraktion 3 werden durch nochmaliges Fraktionieren 365 g 3-Oxymethyl-4-oxytetrahydropyran (IV), Kp₃ = 121–123° erhalten.

Ausbeute an 1.3-Propylenglycol: 51,1% d.Th.

Ausbeute an cyclischen Glycolen: 27,3% d.Th.

Aus 100 kg Acrolein (100%) werden 69,3 kg 1.3-Propylenglycol erhalten.

1.3-Propylendiamin aus Acrolein.

56 g Acrolein werden in 200 g Wasser gelöst und unter Wasserstoffatmosphäre zu 300 g einer 17proz. wäßrigen Ammoniak-Lösung zugetropft. Die Reaktionstemperatur wird auf 0 bis 5° gehalten. Das Umsetzungsprodukt wird in einem Edelstahlautoklaven nach Zugabe von 8 g Raney-Nickel und Einpressen von 150 g flüssigem Ammoniak hydriert. Wasserstoff-Druck 150–200 at, Hydrierungstemperatur 140–170°. Nach Abtrennen des Katalysators wird das Reaktionsprodukt durch Destillation aufgearbeitet. Nachdem die Hauptmenge Wasser übergegangen ist, destilliert Wasser mit Propylendiamin bei 90–124° unter Atmosphärendruck ab. Durch Behandeln dieser Fraktion mit festem Ätznatron und nochmaliges Rektifizieren werden 12,5 g Propylendiamin erhalten. Aus dem Rückstand sind durch Vakuumdestillation unter 3 mm zwischen 70° und 230° Polyamine in einer Menge von 27 g erhältlich.

Ausbeute an 1.3-Propylendiamin = 16,9%.

Pikrat aus Alkohol Fp = 212° (Zersetzung).

Das Prinzip der Herstellung von Diaminen durch hydrierende Aminierung ungesättigter Aldehyde, das bei Acrolein nur mit unbefriedigenden Ausbeuten zu 1.3-Propylendiamin führt, ist mit wesentlich besserem Erfolg auf Crotonaldehyd anwendbar. Führt man die Umsetzung unter den in dem oben angeführten Beispiel angegebenen Bedingungen mit Crotonaldehyd durch, so wird 1.3-Diaminobutan mit einer Ausbeute von 55–60% d.Th., erhalten.

α -Chloracrolein aus α - β -Dichlor-propionaldehyd.

In einem 3 l-Kolben mit aufgesetzter 1 m hoher Reaktionskolonne und Dephlegmator werden 2500 cm³ Wasser vorgelegt. Das Wasser wird zum Sieden erhitzt und durch den Dephlegmator ein starker Rücklauf in der Kolonne erzeugt. Sodann werden innerhalb 4 h 636 g Dichlorpropionaldehyd in das untere Drittel der *Raschig*-Kolonne eingebracht. Am Kopf der Kolonne wird α -Chloracrolein in dem Maße, als es sich bildet, abgezogen.

Als Destillat werden unter der Wasserschicht 443 g nasses α -Chloracrolein erhalten. Die Bromtitration der Ölschicht zeigt einen Gehalt von 90% α -Chloracrolein an. Das Öl wird mit 14 g Chlorecalcium getrocknet und im Vakuum bei 19 mm Hg fraktioniert:

Fraktion	Temperatur	Menge	enthaltend:
1	21–23°	40 g	{ 3% H ₂ O
2	23°	325 g	{ 96% α -Chloracrolein
3	23–48°	41 g	{ 97,8% α -Chloracrolein
			{ 65,0% α -Chloracrolein
Rückstand		19 g	{ 30,0% Dichlorpropionaldehyd

Ausbeute 86,5% d.Th. Kp₇₅₅: 108–109°.

Analytisch läßt sich α -Chloracrolein durch Titration mit einer 2n-Bromlösung in Eisessig bestimmen.

2-Chlorpropanolal-1.3 aus Acrolein.

Unter lebhaftem Rühren wird eine Lösung von 1,190 Mol ClOH in 1 l/H₂O bei einer anfänglichen Temperatur von 28°, welche am Schluß der Reaktion bis auf 30° gesteigert wird, in eine Lösung von 66 g Acrolein abs. in 250 cm³ Wasser im Laufe von 1 1/2 h gedrückt. Die Geschwindigkeit des Einlaufs der unterchlorigen Säure wird nach Maßgabe des Verbrauchs durch Acrolein geregelt. Die Kontrolle erfolgt durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier.

Die Reaktionslösung wird 18 h im Schachtel-Extraktor mit Äther extrahiert. Nach Abtrennung von Äther und einem kleinen Wasservorlauf wird der viscose Rückstand bei 2,5 mm fraktioniert.

Einsatz zur Destillation: 121 g

Erhalten:

Fraktion 1 bei 15 mm bis 80°	5 g (wasserhaltiger Vorlauf)
„ 2 „ 2,5 mm 91–92°	94 g Chlorpropanolal
Rückstand	5 g
Im Tiefkühler	1,5 g
	105,5 g

Ausbeute: 73,5% d.Th.

Analytisch läßt sich die Aldehyd-Gruppe gut nach *Ripper*⁶¹⁾ bestimmen. Es wurde ein Gehalt von 99% gefunden.

2-Oxyadipinaldehyd.

250 g Formyldihydropyran werden mit 100 cm³ 2,5proz. Ameisensäure versetzt und geschüttelt. Nach Auflösung werden portionsweise

⁶¹⁾ Mh. Chemie 21, 1079 [1900].

noch 650 cm³ Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbad auf 50° zugesetzt. Die Mischung bleibt 1 h stehen und wird dann im Vakuum vom Wasser befreit. Bei 12 mm Hg geht zwischen 120 und 155° ein viscoses Öl ohne scharfen Siedepunkt über. Gasförmige Zersetzungsprodukte treten nicht auf. Neben 60 g Rückstand, einer braunen festen Harzmasse, werden 210 g Destillat erhalten. Die auf das Destillat bezogene Ausbeute beträgt demnach 72,5% d.Th.

1.2.6.-Hexantriol.

a) Hydratisierung von Formyldihydropyran.

320 g Formyl-dihydropyran werden unter Umschütteln nach und nach mit 480 cm³ Wasser versetzt. Die Temperatur steigt dabei spontan auf 45°. 15 min nach der Wassergabe werden zur Vervollständigung der Hydrolyse 54 cm³ einer wäßrigen 0,2-n-p-Toluolsulfosäure-Lösung zugefügt; die Temperatur steigt auf 50°. Weitere Temperaturerhöhung ist mit Rücksicht auf Verharzungsvorgänge zu vermeiden; gegebenenfalls muß gekühlt werden. Man überläßt die Lösung sich selbst und stellt nach 1½ h mit n-NaOH auf einen pH-Wert von 5,0 bis 5,4 ein. In unserem Fall waren hierzu 13,7 cm n-NaOH erforderlich.

Durch Bestimmung der Carbonyl-Gruppen mit Hydroxylaminsalz und n-NaOH läßt sich ermitteln, daß die Hydrolyse zu 98–99% erfolgt ist.

b) Katalytische Hydrierung.

780 cm³ Hydrolysat-Lösung werden in einem 2 l-Schüttelautoklaven aus Edelstahl nach Zusatz von 30 bis 40 g Raney-Nickel hydriert. 2¼ h bei 85° und 100 atm.

Nach Filtration des Katalysators wird das Wasser anfänglich bei Atmosphärendruck, zum Schluß im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Das Triol destilliert man zweckmäßig unter Ölpumpenvakuum.

Fraktion	Druck	Temperatur	Menge
1	760 mm	100°	515 g Wasser
2	3 mm	170°	322 g Hexantriol
Rückstand			20 g

Ausbeute: 322 g = 84,1% d. Th.

1.2.6.-Hexantriol ist eine farblose viscose Flüssigkeit, die in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar ist.

2-Oxy-hexamethyldiamin-1.6.

112 g frisch destilliertes 2-Formyl-2.3-dihydropyran werden mit 112 g Wasser verdünnt und 20 cm³ n-p-Toluolsulfosäure-Lösung in 2 Anteilen von je 10 cm³ unter Schütteln dazu gegeben. Durch vorübergehende Kühlung wird Sorge getragen, daß die Reaktionstemperatur nicht über 45° steigt; zuletzt wird während 3 h auf dem Wasserbad bei 40–45° zu Ende hydratisiert und die freie Säure mit 4 cm³ n-Natronlauge neutralisiert.

pH: 5,9 bis 6,1 (gemessen mit Pehavi oder Tüpfelindikatoren). Die Lösung kommt nach Zugabe von 10–12 g Raney-Nickel oder Raney-Kobalt in einen mit Silber ausgekleideten 2 l-Autoklaven und wird nach Einfüllen von 270–300 g flüssigem Ammoniak und Aufdrücken von Wasserstoff auf 110–150 at hydriert.

Im Falle einer gut gelungenen Hydrierung ist das Katalysat farblos. Unter der Einwirkung von Luftsauerstoff färbt es sich sehr rasch gelb bis braun.

Mit Wasser destillieren Ammoniak sowie nicht näher identifizierte niedermolekulare Amine, vielleicht auch Alkohole ab. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert.

1. Fraktion	3 mm Hg	90–120°	9 g
2. „	2 „	120–155°	55 g
3. „	2 „	155–175°	23 g
Rückstand			23 g

Die Fraktion 2 (Kp₂: 120–155°) besteht zu 85–90% aus 2-Oxy-hexamethyldiamin-1.6 und erstarrt in der Kälte kristallinisch. Aus Fraktion 1 und 3 werden durch nochmaliges Rektifizieren und Ausfrieren 14 g 2-Oxyhexamethyldiamin-1.6 gewonnen.

Ausbeute: 47% 2-Oxyhexamethyldiamin-1.6.

2-Oxyhexamethyldiamin-1.6 wurde durch Bestimmung der Basizität, durch Titration mit n-Schwefelsäure sowie durch die Verbrenungsanalyse seines Chlorhydrates und Pikrates identifiziert. Kp₁: 120°; Fp = 38°.

Van Slyke Stickstoffbestimmung:

Einwaage: 0,0559 g 2-Oxy-hexamethyldiamin-1.6,

Gefunden: 18,6 cm³, Theorie: 18,95 cm³.

2-Oxyhexamethyldiamin-1.6 ist wie alle Verbindungen dieser Körperklasse hygroskopisch und empfindlich gegen CO₂ und Sauerstoff. Beim Stehen an der Luft zerfließen die Kristalle unter Braunfärbung. Chlorhydrat: Fp = 220°. Pikrat aus Alkohol: Fp = 212°.

2-Oxymethylpiperidin wird aus der Fraktion 1 durch Rektifikation isoliert. Es ist eine farblose, viscose piperidinähnliche Flüssigkeit. Kp₂: 72–75°.

Trimeres Imin des 2-Formyl-2.3-dihydropyrans.

112 g frisch destilliertes 2-Formyl-2.3-dihydropyran werden mit 112 g Benzol verdünnt und auf 0 bis +5° abgekühlt. Beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak scheiden sich an der Oberfläche 18 g Wasser ab. Die Wasserschicht wird von der benzolischen Lösung getrennt. Benzol im Vakuum abdestilliert. Es hinterbleibt ein weißlich-gelber kristalliner Rückstand, aus dem nach Umkristallisieren aus Essigester 90 g trimeres Aldimin (Fp 125–126°) erhalten werden. Ausbeute: 81%.

Durch Titration mit Säure läßt sich ein Gehalt von 98,8% Aldimin feststellen.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab ein Molgewicht von 338. Theorie: 333.

2-Aminomethyl-tetrahydropyran.

112 g 94proz. 2-Formyl-2.3-dihydropyran werden in 112 g Benzol gelöst und bei 0 bis 10° mit gasförmigem Ammoniak behandelt. Nach Abtrennung des Reaktionswassers wird die benzolische Lösung in einem Druckgefäß aus Edelstahl mit 10 g Raney-Nickel und 220 g Ammoniak versetzt. Unter 150–200 at Wasserstoffdruck wird bei 150–200° hydriert. Es werden 85–90% der theoretischen Wasserstoff-Menge aufgenommen. Nach Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

1. Fraktion: Kp₁₀ 46–55° = 80 g (Hauptfraktion); 2. Fraktion: Kp₂ 145–150° = 8 g; Rückstand 7 g.

Die Hauptfraktion hat ein acidimetrisch bestimmtes Molekulargewicht von 115 (Theorie: 115) und geht bei nochmaligem Destillieren bei 45 bis 48° über. Ausbeute: 73 g = 63,5% d.Th.

Di-[tetrahydro-pyryl-methyl]-amin.

Die wie oben hergestellte benzolische Lösung des Aldimins aus 112 g 2-Formyl-2.3-dihydropyran wird ohne Ammoniak-Zusatz mit 8 g Raney-Nickel oder Raney-Kobalt bei 150–170° und 150–200 at hydriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

1. Fraktion	Kp ₁₄ = 58–120°	19 g
2. „	Kp ₂ = 122–124°	6 g
Rückstand		5 g

Die bei 122–124° siedende Fraktion stellt auf Grund der Verbrenungsanalyse und der acidimetrischen Titration Di-[tetrahydropyryl-methyl]-amin dar. Ausbeute: 62,0% d.Th.

Herstellung des Acrolein-Pentaerythrit-Harzes.

Beabsichtigt man, ein farbloses plexiglas-ähnliches Kunstharz herzustellen, so muß frisch destilliertes Acrolein und schmelzpunktreiner Pentaerythrit verwendet werden und die Kondensation in Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre ausgeführt werden. Selbst kleine Mengen Dipentaerythrit im Pentaerythrit verursachen Trübungen. Am besten destilliert man Acrolein im Stickstoff-Strom in das mit Pentaerythrit beschickte Reaktionsgefäß und setzt sodann den in wenig Wasser gelösten Katalysator hinzu.

350 g Acrolein werden im Stickstoff-Strom in einen mit Thermometer und Rückflußkühler versehenen Rührkolben, in dem sich 510 g Pentaerythrit befinden, destilliert. Nach Zugabe von 2,8 g p-Toluolsulfosäure in 5 cm³ Wasser wird unter Rühren 1½–2 h auf 75–80° erhitzt. Dabei ist dafür zu sorgen, daß das Reaktionsgemisch unter Stickstoff gehalten wird. Man destilliert sodann das Reaktionswasser im Vakuum bei 12–15 mm Hg ab. Der Kolbeninhalt soll eine Temperatur von 75 bis 80° nicht überschreiten. Das viscose Vorkondensat wird in Formen gegossen und bei 60–80° in 12–24 h ausgehärtet. Bei der Aushärtung tritt eine Volumenkontraktion von ca. 15% ein.

Eigenschaften des gehärteten Pentaerythrit-Harzes.

1) Mechanische Eigenschaften:

	Schlagbiegefestigkeit cmkg/cm ²		Kerzhähigkeit cmkg/cm ²	Zugfestigkeit kg/cm ²	Kugeldruckhärte kg/cm ²
	bei +20°	bei -60°	bei 20°	bei 20°	bei 20°
Pentaerythrit-Acrolein-Kunstglas	65–100	10–20	5–6	500–650	10–12,4
gemäß Beispiel					
Plexiglas Sorte M 33	20–22	5–10	3–4	430–480	18–20
Reilit	70–120	20–34		570–585	7–8

2) Elektrische Eigenschaften:

1. Spezifischer Widerstand 10¹⁴ Ω/cm; 2. Dielektrischer Verlustwinkel 1,4·10⁻²; 3. Dielektrizitätskonstante 3,0–3,5.

3) Verhalten gegen Lösungsmittel und wäßrige Lösungen:

Zur Untersuchung des Verhaltens gegen Lösungsmittel und wäßrige Lösungen wurden Probekörper aus Kunstharzplatten gesägt, welche 3 cm lang, 1 cm breit und 0,5 cm hoch waren. Die Probekörper wurden 48 h bei 20° in das Lösungsmittel getaucht und nachher nach Abtrocknen mit Filterpapier gewogen.

Angreifendes Agens	Gewichtsveränderung in %	Angreifendes Agens	Gewichtsveränderung in %
Benzin	+ 0,116	Wasser	+ 2,42
Schmieröl	+ 0,197	Essigsäure 10%	+ 2,300
Benzol	+ 1,69	Schwefelsäure 10%	+ 1,277
Xylol	+ 0,157	Salzsäure 10%	+ 0,990
Tetrachlorkohlenstoff	+ 0,107	Salpetersäure 10%	+ 1,835
Trichloräthylen	+ 24,800	Natronlauge 10%	+ 1,020
Äther	+ 0,164	Ammoniak conc.	+ 1,310
Essigester	+ 11,770	Salzsäure conc. (nach 2 Tagen vollkommen aufgelöst)	
Amylacetat	+ 0,176	Salpetersäure conc. (nach ¾ Tagen vollkommen aufgelöst)	
Äthylalkohol	+ 3,070	Chlorkalklauge	+ 1,335
Äthylenglykol	- 0,102		
Essigsäure 100%	+ 19,000		

Modifiziertes Kunstharz.

In 700 g entwässertes Vorkondensat werden 70 g Butanol eingearbeitet, und die Mischung 2 Stunden auf 65–70° erwärmt. Das ausgegossene Reaktionsprodukt wird 20–24 Std. bei 75–80° gehärtet; es liefert ein weiches kunstlederartiges Vließ. An Stelle von Butanol können auch 70 g eines Vorlauffettsäuregemisches mit einer Kohlenstoffkette von 6–9 Kohlenstoffatomen verwendet werden.

Diallyliden-pentaerythrit.

448 g Acrolein, 136 g Pentaerythrit und 1,5 g Oxalsäure werden 19 h unter Rühren am Rückfluß gekocht. Nach Neutralisation der Säure mit NaOH wird vom Reaktionswasser (35 g) und überschüssigen Acrolein (316) abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

1. Fraktion 2 mm Hg 107–115° 168 g Diallylidenpentaerythrit.
2. „ 2 mm Hg 115–155° 25 g
- Rückstand 32 g

Durch Umkrystallisieren aus 60proz. wäßrigem Methylalkohol wird ein schmelzpunktrees Produkt erhalten; Diallyliden-pentaerythrit kann durch Titration mit n_{10} Kaliumbromid-Kaliumbromat-Lösung in der gleichen Weise wie Acrolein quantitativ bestimmt werden.

Ausbeute an Diallylidenpentaerythrit; 67,4% auf Acrolein berechnet; 79,4% auf Pentaerythrit berechnet. $Kp_s = 108–110^\circ$, $Fp = 42–43^\circ$.

Allyliden-pentaerythrit.

280 g Acrolein, 0,07 g p-Toluolsulfosäure und 510 g Pentaerythrit werden 14 h unter Rühren am Rückfluß gekocht. Nach Abtrennung von 140 g ungelöstem Pentaerythrit werden 95 g Reaktionswasser und 23 g Acrolein abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert (632 g).

1. Fraktion 2,5 mm Hg 115–120° 115 g Diallylidenpentaerythrit
2. „ 2,5 mm Hg 120–159° 91 g Zwischenfraktion
bestehend aus { 45 g Diallylidenpentaerythrit
46 g Monoallylidenpentaerythrit
125 g Allylidenpentaerythrit
3. „ 2,5 mm Hg 159–161° 33 g
4. „ 2,5 mm Hg 161–180° 33 g
- Rückstand 250 g

Durch Umkrystallisieren aus Benzol wird ein schmelzpunktrees Produkt erhalten. Unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Acroleins und Pentaerythrits errechnen sich folgende Ausbeuten:

Diallyliden-pentaerythrit-Ausbeute berechnet auf Acrolein	33,1 %
„ „ „ Pentaerythrit	27,7 %
Allyliden-pentaerythrit-Ausbeute „ „ Acrolein	21,3 %
„ „ „ Pentaerythrit	36,2 %

$Kp_s = 160^\circ$, $Fp = 79–80^\circ$.

Di-β-methoxy-propionaldehyd-pentaerythrit-acetal.

42 g Diallylidenpentaerythrit, 13 g Methanol und 0,1 g p-Toluolsulfosäure werden 5–6 h unter Rühren auf dem Wasserbad auf 85–90° erhitzt. Nach Neutralisation mit 2 cm³ n-NaOH ($p_H = 6,5–7,0$) wird im Wasserstrahlvakuum fraktioniert.

Es werden 30 g Di-β-methoxy-propionaldehyd-pentaerythritacetal erhalten. $Kp_{0,5} = 153–155^\circ$. $Fp = 58^\circ$ aus Ligroin.

Di-β-acetoxy-propionaldehyd-pentaerythrit-acetal.

10,5 g Diallyliden-pentaerythrit, 7 g Essigsäure und 0,01 g p-Toluolsulfosäure werden 7–8 h unter Rühren auf 60–70° erwärmt. Nach Neutralisation der Säure ($p_H = 7,0$) wird das Reaktionsprodukt bei 0,5 mm Hg fraktioniert. Es werden 5,2 g Di-β-acetoxy-propionaldehyd-pentaerythrit-acetal erhalten. $Kp_{0,5} = 200–204^\circ$. $Fp = 71,5^\circ$ aus Benzin.

Eingeg. am 4. Oktober 1949.

[A 232]

Die Gewinnung von Rubidium aus Carnalliten und seine Bestimmung neben Kalium

Von Prof. Dr. J. D'ANS, Berlin, Kaliforschungsanstalt G.m.b.H.

Mit F. Busch¹⁾ wurde gezeigt, wie durch eine kombinierte fraktionierte Spaltung und Krystallisation aus Carnalliten das Rubidium gewonnen werden kann. Nach dem ausgearbeiteten Verfahren wurden in den letzten Jahren größere Mengen Rubidiums Salze gewonnen. Durch Abscheidung des isomorphen Gemisches der Perchlorate, Reduktion einer gewogenen Menge des Gemisches durch Erhitzen im trockenen HCl-Strom und gravimetrische oder maßanalytische Analyse des entstandenen Chlorid-Gemisches, läßt sich Rubidium schnell bestimmen.

Präparativer Teil

Die Mengen an RbCl in den natürlichen Carnalliten²⁾ sind nicht ganz konstant; der Gehalt nimmt in primären Ablagerungen vom Liegenden zum Hangenden ab. Dies konnte auch für die Carnallite von Krügershall (Teutschenthal) durch spektrophotographische Bestimmungen bestätigt werden. Nur erwies sich der Gehalt an RbCl kleiner als bisher angenommen wurde. Er beträgt dort nur 0,013% auf den Carnallit-Inhalt berechnet gleich 0,077% im Rohsalz mit 55% Carnallit. Bisher wurden 0,02 bis 0,04% RbCl im Carnallit-Anteil angenommen.

Der Gehalt im Meerwasser beträgt 0,000 02% Rb und 0,000 000 2% Cs. Das Mengenverhältnis zum Kalium beträgt

	K	Rb	Cs	Rb: Cs
in g	100	0,054	0,000 54	100:1
in Atomen	100	0,024	0,000 16	100:0,67.

In den untersuchten Carnalliten ist das Mengenverhältnis

	K	Rb	Cs	
in Atomen	0,36	0,000 11	0,000 000 8	in 100 g Carnallit
	100	0,030	0,000 22	
		100	0,72.	

Berücksichtigt man aber, daß ein Teil des Kaliums in den Kalisalzlagern als Polyhalit und in der Kieseritregion als Sylvinit und Carnallit in Hartsalzen krystallisiert, ein weiterer Anteil mit den Bischofit-Laugen verloren gegangen ist, so stellt man fest, daß von 1,3 Teilen des Kaliums des Meerwassers 1,0 Teile in der Carnallitregion vorliegen. Zu berücksichtigen ist ferner, daß im Carnallit der Kieseritregion und in den Bischofit-Laugen auch Rubidium in geringeren Mengen enthalten ist. Demnach kann man annehmen, daß das gefundene Rubidium-Kalium-Verhältnis auf 120 Teile Kalium zu beziehen sei, oder korrigiert auf 100 Atome K 0,025 Atome Rubidium in guter Übereinstimmung mit dem K-Rb-Verhältnis des Meerwassers.

Die Fraktionierung ist nach den früher ausgearbeiteten Vorschriften durchgeführt worden. Dagegen ist für die Abscheidung des Rubidiums aus dem reinen Rb-Carnallit die Weinsäure mit

Vorteil durch Oxalsäure ersetzt worden, wobei das Rubidium als wenig lösliches Tetraoxalat auskrystallisiert.

Dieser Teil des Verfahrens ist wie folgt gestaltet worden. Der aus der Fraktionierreihe abgesonderte Rubidiumcarnallit wird mit wenig Wasser und mit so viel überschüssiger Oxalsäure warm versetzt, daß nach Abkühlen und Abscheidung des $RbH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ die stark salzsauer gewordene Lösung auch an Oxalsäure gesättigt ist, was leicht mikroskopisch festgestellt werden kann. Man saugt das wohlkrystallisierende Tetraoxalat ab und krystallisiert es durch Lösen in heißem Wasser und Abkühlen um. Die Tetraoxalate sind kongruent in heißem Wasser leicht löslich. Will man das Caesium, welches das Rubidium begleitet, gewinnen, so führt man eine kurze Fraktionierreihe des Tetraoxalates durch, das Caesium geht als die leichter lösliche Komponente in die Mutterlauge.

Das Rubidium-tetraoxalat wird bei mäßiger Temperatur nach Carbonat verglüht. Man erhält ein weißes Produkt. Beim Verglühen des Bitartrates kann die Abscheidung von Kohlenstoff nicht verhindert werden, man muß daher das Carbonat lösen, filtrieren und eindampfen, was bei diesem sehr leicht löslichen Salz nicht bequem und verlustlos durchzuführen ist.

Die salzsauren oxalsäure-haltigen Mutterlaugen enthalten noch merkliche Mengen an Rb und etwas Cs. Sie werden mit $Mg(OH)_2$ neutralisiert; es bildet sich Magnesiumchlorid, während die Oxalsäure als Magnesiumoxalat ausfällt. Dies wird abfiltriert und mit Wasser ausgekocht, um alles anhaftende Rubidium herauszulösen. Die neutralen Filtrate werden gemeinsam so weit eingedampft, daß beim Abkühlen Carnallit auskrystallisiert und die Mutterlauge an $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ gesättigt ist. Die $MgCl_2$ -reiche Mutterlauge geht an passender Stelle in die Hauptfraktionierreihe zurück, desgleichen der Carnallit. Will man dagegen das Caesium gewinnen, das in diesem Carnallit angereichert ist, so führt man diesen wieder in Tetraoxalat über, das man in die entsprechende Fraktionierreihe einfügt. Das in den Mutterlaugen der Oxalat-Reihen angereicherte Caesium wird durch Eindampfen, Trocknen und Verglühen in Carbonat übergeführt, dieses in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure neutralisiert, mit Aluminium-

¹⁾ Z. anorg. Chem. 232, 337–368 [1937].

²⁾ E. Witke-Dörfurt, ebenda 76, 132 [1912]; Kall 6, 245–254 [1912].