

**183. Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche: Über die Beeinflussung der Wirksamkeit von Katalysatoren, III. Mitteilung<sup>1)</sup>: Fritz Zetzsche: Oxydative katalytische Dehydrierung von Alkoholen (I.).**

(Eingegangen am 27. Januar 1921.)

Die von Sabatier und Senderens entdeckte und für das gasförmige Medium ausgebauten katalytische Hydrierung hat ihren Siegeszug erst dann antreten können, nachdem deutschen Forschern wie Willstätter, Paal, Skita und anderen die Übertragung auf das flüssige Medium geglückt und somit das Anwendungsgebiet unter gleichzeitiger Vereinfachung der Methode unabsehbar erweitert war. Die weit ältere Oxydation mittels Sauerstoffs wird dagegen wenig ausgeübt. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß unterhalb 200° die Einwirkung zu träge, oberhalb dieser Temperatur aber zu energisch ist und die Bildung einheitlicher Reaktionsprodukte erschwert wird. Wir versuchten daher, auch diese Reaktion auf das flüssige Medium zu übertragen.

Im Folgenden sei über die oxydative Dehydrierung primärer und sekundärer Alkohole zu Aldehyden bzw. Ketonen berichtet.

Im gasförmigen Medium sind über diesen Gegenstand eine Anzahl Untersuchungen ausgeführt worden<sup>2)</sup>. Die Methode führte zu befriedigenden Resultaten bei niederen aliphatischen Alkoholen, sie ließ zu wünschen übrig bei höheren und aromatischen Alkoholen und versagte natürlich dort, wo der Ausgangsstoff sich nicht verflüchtigen ließ.

Zum Studium der Versuchsbedingungen gingen wir vom Benzylalkohol aus, der in indifferenten Lösungsmitteln bei Gegenwart von metallischen Katalysatoren mit Sauerstoff behandelt wurde.

Nach Sabatier wirken Metallkatalysatoren auf Alkohole in folgender Richtung ein:

1. Dehydrierung des Alkohols zum Aldehyd bzw. Keton,
2. Wasserabspaltung aus 1 Mol. Alkohol unter Bildung von Olefin, gegebenenfalls Kondensation des letzteren zu höhermolekularen Verbindungen,
3. Wasserabspaltung aus 2 Mol. Alkohol unter Bildung von Äther.
4. Oxydation des Aldehyds (1.) zur Säure.

<sup>1)</sup> Rosenmund und Zetzsche, B. 54, 425 u. 638 [1921].

<sup>2)</sup> Sabatier, La catalyse en chimie organique, 2. ed., 1920, S. 89 ff.; C. 1920, I 526.

Wir hatten also zu erwarten: Benzaldehyd, Cupren, Benzyläther und Benzoësäure.

Nachdem wir festgestellt hatten, daß Benzylalkohol in siedendem Cumol durch Sauerstoff nur 3 % Aldehyd gab, wiederholten wir die Versuche mit Kupfer, Silber, Magnesium, Platin, Nickel, Aluminium, Zink, Antimon und Kohle. Auch hier war die Aldehyd-Ausbeute nicht nennenswert (Tabelle I, 1. Spalte), dagegen fanden die weiteren Reaktionen 2—4 in ungefähr gleichem Umfange ebenfalls statt.

Das Ergebnis war mit Rücksicht auf unsere Absichten somit unbefriedigend, keiner der genannten Katalysatoren kam normalerweise in Frage. Jetzt versuchten wir es auf Grund der früher<sup>1)</sup> entwickelten Komplextheorie der Katalyse und ihrer Beeinflussung mit Zusätzen. Bereits der erste Versuch mit geringen Chinolin-Mengen bedeutete einen Erfolg. Die meisten Katalysatoren wurden in Bezug auf alle vier möglichen Reaktionen vergiftet, Kupfer wurde in Bezug auf die Aldehyd-Ausbeute, Ni und Ag in Bezug auf die Wasserabspaltung günstig beeinflußt (Tabelle I, 2. Spalte). Wir haben somit durch den Chinolin-Zusatz eine Katalysatorauslese erreicht, von 9 Katalysatoren blieben nur 3 übrig, welche ihrerseits wieder in Richtung einer Reaktionsauslese beeinflußt wurden, derart, daß Kupfer ausschließlich die Aldehyd-, Ni und Ag fast ausschließlich die Reaktion 3 und 4 bewirkten. Der in unserer Theorie vorhergesetzte Fall<sup>1)</sup>, daß ein einziger Zusatz je nach dem Katalysator und der katalysierten Reaktion zugleich als Ko- und Antiferment wirken kann, ist somit verwirklicht. Von obigen Ergebnissen interessierte uns zunächst lediglich das Kupfer als Aldehyd-Bildner. Die Aldehyd-Ausbeute entsprach bei weitem nicht dem, was man von einer glatten Reaktion verlangen konnte. Vermehrung des Chinolins erhöhte jedoch die Aldehyd-Ausbeuten, deren Optimum mit ca. 54 % bei Zusatz äquimolekularer Chinolin-Mengen lag. Schließlich gelang es, durch gleichzeitigen Zusatz von Nitrokörpern eine Ausbeute von 86 % zu erzielen. Von letzteren erwies sich *m*-Dinitro-benzol am wirksamsten. Weitere Versuche ergaben schließlich, daß sich der Sauerstoff mit Vorteil durch Luft ersetzen ließ.

### Versuche.

#### Oxydation von Benzylalkohol mittels Sauerstoffs mit und ohne Chinolin-Zusatz.

2 g Benzylalkohol werden in 10 ccm Cumol gelöst, in dem früher<sup>2)</sup> beschriebenen Apparat erhitzt und ein Gasstrom von 3—4 l

<sup>1)</sup> B. 54, 425 [1921].

<sup>2)</sup> loc. cit.

Sauerstoff oder 7 l Luft in der Stunde hindurchgeleitet. Nach Beendigung des Versuchs läßt man im Gasstrom erkalten. Benzaldehyd wird nach der früher<sup>2)</sup> beschriebenen Methode isoliert, die Benzoësäure mittels Sodalösung ausgezogen und aus dieser auf übliche Weise bestimmt.

Für die Feststellung der Ausbeute an Benzyläther und Kondensationsprodukten wurde eine größere Anzahl gleichartiger Versuche gemeinsam aufgearbeitet, ersterer durch Fraktionierung, letztere im Rückstand bestimmt.

Die Ergebnisse bezüglich der Aldehyd-Ausbeuten sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt (Versuchsdauer 1 Stde.).

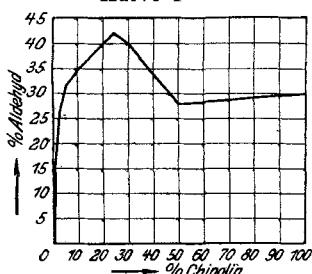
Tabelle I.

Katalysator	Aldehyd	Aldehyd nach Zusatz von 0.1 g Chinolin	Bemerkg.
1. kein	3 %	4 %	
2. Cu 0.5 g	7 >	17.5 >	
3. Ni "	7.5 >	2 >	reichliche Wasserbildung.
4. Ag "	7 >	1.5 >	
5. Al "	4 >	1 >	
6. Mg "	10 >	5.1 >	
7. Pt "	8 >	2.5 >	
8. Zn "	7 >	2.5 >	
9. Sb "	3.5 >	3 >	
10. C "	2.5 >	4.5 >	

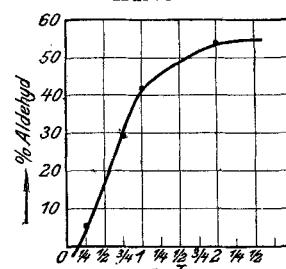
Bei Verlängerung der Versuchsdauer auf 4 Stdn. gab Kupfer eine Ausbeute von 25.3 % Aldehyd bei Gegenwart von 0.1 g Chinolin.

Der Einfluß der Chinolin-Menge auf die Aldehyd-Ausbeute bei Gegenwart von Kupfer geht aus Kurve 1 hervor.

Kurve 1



Kurve 2



Man erkennt, daß nach einem raschen Ansteigen der Aldehydbildung bei äquimolekularem Verhältnis des Chinolins zum Benzylalkohol ein Optimum eintritt, bei höherem Chinolin-Zusatz sinkt die

<sup>a)</sup> loc. cit.

Ausbeute. Der Versuch lehrt, daß eine Steigerung der Aldehydmenge in 1 Stde über 42 % nicht auf diesem Wege zu erreichen ist. Dies hängt vielleicht damit zusammen, daß auch das Chinolin allmählich unter Bildung dunkler, flockiger Produkte verändert wird, und zwar um so ausgiebiger, je höher der Chinolin-Überschuß ist. Diese Produkte beeinflussen die Wirksamkeit des Katalysators. Dies geht auch aus der Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes nach Kurve 2 hervor.

Während in der ersten Stunde in gleichen Zeiten gleiche Mengen umgesetzt werden, wie der fast geradlinige Verlauf der Kurve zeigt, tritt danach eine merkliche Verlangsamung ein. Nach 2 Stdn. sind 54 % Aldehyd entstanden, dann scheint jede Umwandlung von Alkohol in Aldehyd auszubleiben, denn der Rest des Alkohols läßt sich unverändert wiedergewinnen, gleichgültig ob der Versuch nach 2 oder 3 Stdn. unterbrochen wird.

#### Einfluß der Katalysatormenge und der Temperatur.

2 g Benzylalkohol + 2.4 g Chinolin + 7.6 g Lösungsmittel.  $3\frac{1}{2}$  l Sauerstoff in 1 Stde.

Der Einfluß der Katalysatormenge auf die Umsetzung war nicht sehr erheblich wohl aber der der Temperatur. Die Versuche wurden mit 0.5 g Cu ausgeführt.

Tabelle II.

Toluol . . . . .	$t = 115^\circ$	11 % Aldehyd
Xylol . . . . .	$t = 140^\circ$	36 » »
Cumol . . . . .	$t = 165^\circ$	42 » »
Pyridin . . . . .	$t = 115^\circ$	8.1 » »
Chinolin . . . . .	$t = 115^\circ$	9.2 » »
» . . . . .	$t = 140^\circ$	20.3 » »
» . . . . .	$t = 165^\circ$	30.5 » »
Nitro-benzol . . . . .	$t = 145^\circ$	45.1 » »
» . . . . .	$t = 165^\circ$	58.8 » »
» . . . . .	$t = 195^\circ$	27.7 » »

#### Die Kupfer-Chinolin-Nitro-benzol-Kombination.

Das Ergebnis der vorstehenden Versuchsreihe ist überraschend. Nitro-benzol vermag die Aldehydausbeute des Kupfer-Chinolin-Paars wesentlich zu vergrößern. Dies ist nicht auf die höhere Temperatur zurückzuführen, denn das Optimum liegt beim Siedepunkt des Cumols, sondern zweifellos auf die Nitrogruppe, die die Wasserstoff-Abspaltung aus dem Alkohol unterstützt.

Nach 2 Stdn. betrug die Ausbeute eines Versuches, der mit 2 g Benzylalkohol, 2.4 g Chinolin, 7.6 g Nitro-benzol, 0.5 g Cu und  $3\frac{1}{2}$  l Sauerstoff in der Stunde angesetzt war, 80.8 %.

Der gleiche Erfolg mußte auch mit einer geringeren Nitro-benzol-Menge zu erreichen sein: Tatsächlich gab ein Gemisch von 2 g Benzylalkohol 2.4 g Chinolin, 2.2 g Nitro-benzol und 5.6 g Cumol in 1 Stde. 50.8 % Aldehyd.

Ohne Chinolin-Zusatz sank die Ausbeute auf 15 %, so daß somit erwiesen war, daß das Chinolin auf jeden Fall einen wesentlichen Bestandteil für das Gelingen der Reaktion bildete.

Um festzustellen, ob Nitrogruppen allgemein ein günstiger Einfluß zuzuschreiben ist, wurde folgende Versuchsreihe ausgeführt:

Tabelle III.

1 g Benzylalkohol, 5 ccm Xylool, 1.2 g Chinolin, 0.1 g Cu, 7 l Luft pro Stde.  
T = 60 Min., A = 145°.

Zusatz in Mol.	Ausbeute an Aldehyd
1. Nitro-benzol . . . . .	1.2 45.5 %
2. o-Nitro-toluol . . . . .	1.3 44.4 »
3. $\alpha$ -Nitro-naphthalin . . . . .	1.7 44.4 »
4. m-Dinitro-benzol . . . . .	1.6 55.6 »
	in 2 Stdn. 86.6 %
5. 2.4.6-Trinitro-toluol . . . . .	2.2 9 »

Für Mono-nitroverbindungen (1—3) ist die Wirkung gleich, *m*-Dinitro-benzol ist erheblich überlegen. Die Versuche mit Trinitro-toluol verlaufen anomal. Der nach Zusatz von Chinolin rötliche Röhreninhalt färbt sich nach einigen Min. tiefrot und scheidet zähe Massen aus, es tritt Geruch nach Stickoxyden auf. Es lag nun nahe, zu prüfen, ob bei Gegenwart von Nitrokörpern die Zufuhr von Sauerstoff überhaupt überflüssig sei. Das System Cu-Chinolin-Nitrokörper konnte als solches bereits dehydrierend wirken. Tatsächlich erhielten wir bei einem entsprechend angesetzten Versuch nach 1 Stde. 15.2 % Benzaldehyd.

Da wir ohne Nitrokörper mit Luft 42 %, mit Nitrokörper und Luft 58 % Aldehyd erhalten hatten, so geht daraus hervor, daß die Dehydrierung durch den Luft-Sauerstoff und die Nitrogruppe unabhängig von einander verlaufen und sich die Wirkung beider glatt addiert.

#### Einfluß der Chinolin-Nitrokörper-Kombination auf andere Katalysatoren außer Kupfer.

Es war nun noch zu prüfen, ob durch den Zusatz von Nitrokörpern die selektive Wirkung des Chinolins auf die bereits früher untersuchten Metalle erhalten blieb.

Die in der Tabelle I genannten Katalysatoren wurden daher nochmals auf ihre Wirksamkeit geprüft, indem sie mit 1 g Benzyl-

alkohol, 1.2 g Chinolin, 1.2 g Nitro-benzol und 5 ccm Cumol der Einwirkung von Sauerstoff unterworfen wurden. Die gefundenen Aldehydmengen stimmten mit Ausnahme des Kupfersversuchs mit dem in Tabelle I, Spalte 2, angegebenen Aldehydmengen fast genau überein, so daß die Katalysatorauslese nicht beeinflußt war.

### Die Nebenreaktionen.

Die Aufarbeitung der aus dem weit über 100 allein mit Kupfer-Chinolin ausgeführten Versuchen bleibenden Lösungsrückstände ergaben 10 g einer bei 295° siedenden Flüssigkeit und ungefähr 3 g eines Harzes.

Erstere stellt den Dibenzyläther dar:

0.1482 g Sbst.: 0.4622 g CO<sub>2</sub>, 0.0950 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{14}H_{14}O$ . Ber. C 84.82, H 7.12.  
 Gef. • 85.08, \* 7.17.

Das Harz wurde nicht näher untersucht.

Berücksichtigt man, daß aus ca. 200 g Benzylalkohol nur 10 + 3 g Nebenprodukte entstanden sind, so kann man sagen, daß die Wasserabspaltende Wirkung unserer Katalysatorkombination neben der dehydrierenden fast verschwindet.

### Nickel und Chinolin.

Außer dem Kupfer hatten noch Nickel und Silber eine Reaktion durch starke Wasserbildung angezeigt.

Die Aufarbeitung eines Nickelversuches ergab folgende Resultat: 2 % Aldehyd, 54 % Dibenzyläther, der Rest Harz. Das Chinolin befähigt also das Ni zur Wasserabspaltung und unterdrückt die Oxydation.

### Zusammenfassung.

1. Aus einer Reihe fast gleichwertiger Katalysatoren, (Cu, Ni, Ag, Mg usw.) kann durch gesignete Zusätze (Chinolin) eine Katalysatorauslese stattfinden (Cu, Ni, Ag).
2. Der gleiche Zusatz (Chinolin) bewirkt eine Reaktionsauslese, indem von mehreren möglichen Reaktionen 1. Aldehyd, 2. Säure, 3. Äther, 4. Kondensationsprodukt das Cu fast ausschließlich Reaktion 1, Ni Reaktion 3 und 4 katalysiert.
3. Aus wenig wirksamen Katalysatoren wurden durch den Zusatz wirksame und spezifische geschaffen.
4. Die dehydrierende Wirkung katalytisch erregten Sauerstoffs und von Nitrogruppen addiert sich. Von letzteren ist *m*-Dinitro-benzol am wirksamsten.

5. Für die präparative Darstellung von Aldehyden aus Alkoholen gibt die katalytische Oxydation eines äquimolekularen Gemisches von Alkohol, Chinolin, *m*-Dinitro-benzol in Cumol-Lösung bei Gegenwart von Kupfer die besten Ausbeuten.

Bern, Institut für anorganische Chemie.

**134. Gustav Heller und Hugo Kretzschmann: Über  
1.8-Dioxy-naphthalin<sup>1)</sup>.**

[Mitteil. aus dem Laborat. f. angew. Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.]  
(Eingegangen am 21. März 1921.)

Über das 1.8-Dioxy-naphthalin sind bisher in der wissenschaftlichen Literatur nur wenige Angaben zu finden. Der Grund liegt wohl zum Teil in der Unbeständigkeit der Substanz, die selbst beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß bei Abwesenheit des Lichtes nach einiger Zeit grau, schließlich schwarz wird, während andere Dioxy-naphthaline meist beständig sind oder erst in alkalischer Lösung zur Zersetzung neigen, wie 1.2-, 1.5-, 1.7-<sup>2)</sup> und 2.7-Dioxy-naphthalin<sup>3)</sup>.

Die Reindarstellung erfolgt am bequemsten nach Fr. Bayer & Co.<sup>4)</sup> durch Erhitzen einer wäßrigen Lösung der 1.8-Dioxy-naphthalin-4-sulfonsäure<sup>5)</sup>, — welche ebenfalls zersetztlich ist und beim längeren Aufbewahren zum Teil in Wasser unlöslich wird — mit verd. Schwefelsäure im Autoklaven auf 150°. Jedenfalls dürfte die Methode der älteren, durch Schmelzen des Naphthsultons nach H. Erdmann<sup>6)</sup> mit Ätzkali vorzuziehen sein.

Die Einwirkung von diazotiertem Anilin verläuft am glattesten in mineralsaurer Lösung, wobei ein Azorest eintritt. In essigsaurer Lösung entstehen 10%, in sodaalkalischer Lösung 7½% alkaliunlösliche Nebenprodukte, darunter ein Disazofarbstoff, im übrigen

<sup>1)</sup> Die Untersuchung wurde im Jahre 1913 von cand. chem. Alexander Ruhtenberg aus Riga begonnen. Nachdem dieser in den inneren Kämpfen Rußlands gefallen war, konnte die Arbeit erst 1919 wieder aufgenommen werden.

<sup>2)</sup> Die Lösungen des 1.7-Dioxy-naphthalins färben sich an der Luft schnell braun; Emmert, A. 241, 372 [1887].

<sup>3)</sup> Liebermann und Jacobson, A. 211, 58 [1882]; O. Fischer, J. pr. [2] 94, 13, 24 [1916]; Clausius, B. 23, 520 [1890].

<sup>4)</sup> D. R. P. 67829; Frdl. III, 448.

<sup>5)</sup> Sie wurde von der Firma freundlichst zur Verfügung gestellt.

<sup>6)</sup> A. 247, 356 [1888].