

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1932, Nr. 9.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

12. Oktober.

300. A. A. Balandin, N. I. Schujkin, M. P. Neswischsky und T. K. Kosminskaja: Über neue Hydrolysen-Katalysatoren: Hydrolyse des Diäthyläthers.

[Aus d. Laborat. für organ. Katalyse d. Chem. Forschungs-Institutes, Moskau.]

(Eingegangen am 22. August 1932.)

Die Äther, besonders solche von normaler Struktur, sind, wie bekannt, gegen Wasser sehr beständig; von verschiedenen Seiten her wurde dennoch auf deren Hydrolyse, und speziell auf die des Diäthyläthers¹⁾, verwiesen. Die Äther-Hydrolyse ist eine zu einem Gleichgewicht führende Reaktion; bisher wurde die Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die Gegenreaktion, die Dehydratation des Alkohols, gerichtet.

Es war nun von Interesse, diese Hydrolysen-Reaktion vom Standpunkt der chemischen Natur der sie beschleunigenden Katalysatoren zu untersuchen, ohne dabei Säure und Alkali zu benutzen. Als Resultat unserer Versuche ergaben sich als geeignete Misch-katalysatoren: auf Aluminiumoxyd niedergeschlagene Nickel-, Eisen- und Zinkoxyde. Diese, in eine neue Klasse einzureihenden Katalysatoren unterscheiden sich von den bereits bekannten Hydratations- und Dehydratations-Katalysatoren, welche hauptsächlich zur Dehydratation der Alkohole zu Olefinen dienen, wie Thorium-, Silicium-, Aluminium- und Titanoxyd, dadurch, daß sie Oxyde solcher Metalle enthalten, welche als Hydrierungs- und Dehydrierungs-Katalysatoren bekannt sind.

Dieses Ergebnis erlaubt unter anderem, die Taylorsche Theorie der Dehydrierungs- und Dehydratations-Katalyse²⁾ experimentell nachzuprüfen. Nach Taylor spielen die festen Metalloxyde bei der Katalyse der Alkohole die Rolle von binären Katalysatoren: falls das Alkohol-Molekül an einem positiven Metall-Ion adsorbiert wurde, soll Dehydrierung eintreten, falls dagegen die Adsorption am negativen Sauerstoff-Ion stattgefunden hatte, soll dies zur Dehydratation führen. Bei der Katalyse in Gegenwart von Metallen kann die Adsorption nur am positiven Metall-Ion erfolgen, und es

¹⁾ Lieben, Ztschr. Chem. 4, 343 [1868]; Erlenmeyer, A. 165, 136 [1873]; Karpen, Amer. Pat. 1733720; Pease u. Yung, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 390, 2397 [1924]; Clark, Graham u. Winter, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 748 [1925]; Alvarado, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 79 [1928]; Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences 146, 1211 [1908], 148, 227 [1909]; Ipatiew u. Orloff, „Aluminiumoxyd als Katalysator“, Leningrad 1927 (russ.).

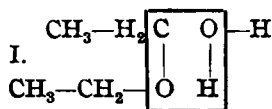
²⁾ H. S. Taylor, Colloid Sympos. Monograph, The Chem. Catalog Co., N.-Y. 4, 24—28 [1926]. Zur Kritik dieser Theorie s. Adkins u. Millington, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2449 [1929]; vergl. Burk, Journ. physical Chem. 32, 1601 [1928].

findet also nun eine Dehydrierung statt. Die Theorie wird von Taylor nicht nur auf Alkohole, sondern auch auf andere Körperklassen (Säuren) erweitert.

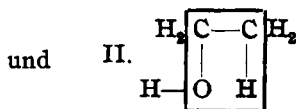
Bei unseren Versuchs-Bedingungen — 275° und 100 Atm. Druck — bewirkte reines Aluminiumoxyd nur eine geringe Hydrolyse des Äthers (sie konnte nur durch die Jodoform-Reaktion nachgewiesen werden). Der Ersatz der Aluminium-Ionen durch Nickel-, Eisen- oder Zink-Ionen sollte nach Taylor keine wesentliche Steigerung der Hydrolyse hervorrufen, da es sich ja um dieselben unverändert gebliebenen Sauerstoff-Ionen handelt, die höchstens nur eine Deformation erlitten haben konnten. Dagegen würde der Ersatz des Aluminium-Ions durch die Ionen solcher Metalle, welche als Dehydrierungs-Katalysatoren bekannt sind, die Dehydrierung des Äthers oder des gebildeten Alkohols bewirken.

Der Versuch führte jedoch zu einem ganz entgegengesetzten Ergebnis: Die Hydrolyse steigt dermaßen, daß die Reaktion beinahe das Gleichgewicht erreicht (Katalysator: 5 % Nickeloxyd + 95 % Aluminiumoxyd, Verhältnis Äther : Wasser = 1 : 6, 300°, 120 Atm. Druck, 46 % des Äthers hydrolysiert), während keine Dehydrierung stattfindet. Letzteres folgt daraus, daß im Autoklaven beim Abkühlen nur ein ganz geringer Restdruck bemerkbar war. Das vorhandene Gas ist zweifellos als Äthylen zu deuten. Somit stimmen unsere Versuchs-Ergebnisse mit der Theorie Taylors, nach welcher das reagierende Molekül nur von einer Ionen-Art des Katalysators angezogen wird, nicht überein.

Die Tatsache, daß zur Hydratation der Äther [I] und der Olefine (oder zu ihrer besser studierten Gegenreaktion: Dehydratation der Alkohole zu Olefinen [II]) Katalysatoren verschiedener chemischer Natur (Nickeloxyd + Aluminiumoxyd usw. einerseits und Thoriumoxyd usw. andererseits) geeignet sind, findet vom Standpunkt der Multipllett-Hypothese³⁾ (Balandin) folgende allgemeine Erklärung: Bei heterogenen Katalysen hat man nicht nur den einen reagierenden Stoff (z. B. Wasser bei Hydratations-Vorgängen), sondern auch die anderen, an der Reaktion beteiligten Stoffe bzw. Teile der Moleküle, zu berücksichtigen. Betrachtet man diejenigen Atome der reagierenden Molekeln, unter denen während den Reaktionen [I] und [II] ein Wechsel der Valenz-Bindungen stattfindet, so ergeben sich folgende Schemata:



Klasse VI, Typus I⁴⁾



Klasse V, Typus I⁴⁾.

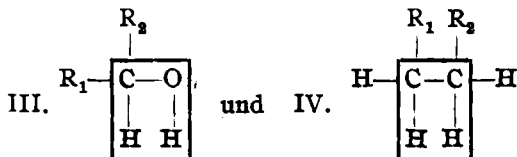
Der Unterschied zwischen [I] und [II] liegt in der chemischen Natur der reagierenden Atome; ein O-Atom in [I] ist durch ein C-Atom in [II] ersetzt worden.

Infolge des chemischen Charakters der zwischen Katalysator und Substrat wirkenden Kräfte kann dies nicht ohne Einfluß auf die Natur der diese Reaktionen beschleunigenden Katalysatoren bleiben, und so ist zu erwarten, daß sich für beide Reaktions-Typen auch die Katalysatoren voneinander unter-

³⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 289 [1929], 3, 167 [1929].

⁴⁾ Journ. allgem. Chem. (russ.) [2] 64, 166 [1932].

scheiden müssen. Ganz analoge Verhältnisse hat man bei der Dehydrierung der Alkohole [III] und der Kohlenwasserstoffe [IV]:



Obwohl die Dehydrierung hier auch durch gewisse gemeinsame Katalysatoren beschleunigt wird, sind doch einige (z. B. Kupfer) mehr für die Dehydrierung der Alkohole, andere (z. B. Platin⁵⁾) hingegen mehr für die Dehydrierung hexahydro-aromatischer Kohlenwasserstoffe geeignet.

Beschreibung der Versuche.

Die Hydrolyse des Diäthyläthers wurde bei 275–300° in einem Dreh-autoklaven ohne Rührer von 400 ccm Inhalt ausgeführt. Es wurde absoluter, vollständig alkohol-freier Äther verwendet. Näheres über die übrigen Versuchs-Bedingungen (Mengen-Verhältnisse von Äther und Wasser, Menge und Natur des Katalysators, Versuchs-Dauer u. a.) findet sich in der Tabelle.

Katalysator:	g Katalysator	g ⁶⁾ Wasser	Temp.	Druck Atm.	Sdp. d. wäsrig. Schicht °	d_4^{15}	% Gehalt an Alkohol (pyknometr. Bestimm.).	% des um-gesetzt. Äthers
Al ₂ O ₃	5	18	100	11	100	—	Spuren	—
„	5	18	150	25	100	—	„	—
„	5	18	200	50	100	—	„	—
„	5	18	225	60	100	—	„	—
„	5	36	250	78	100	—	„	—
„	30	36	275	103	100	0.9989	„	—
Aktivierte Kohle	20	54	275	103	100	0.9979	< 1 %	—
„ „	20	54	300	120	100	0.9982	< 1 %	—
Al ₂ O ₃ 90 % + Fe ₂ O ₃ 10 %.	24	54	275	102	100	0.9928	3.5 %	4.2
„ „	14	54	300	120	100	0.9959	1.7 %	2.0
„ „	25	54	275	100	100	0.9904	5 %	6.1
Al ₂ O ₃ 63 % + Fe ₂ O ₃ 37 %.	50	54	275	100	78—100	0.9704	20.3 %	28.5
Al ₂ O ₃ 50 % + Fe ₂ O ₃ 50 %.	50	54	275	100	78—100	0.9646	24.8 %	36.4
„ „	50	54	300	120	78—100	0.9659	23.8 %	34.6
Fe ₂ O ₃	50	54	275	100	100	0.9982	< 1 %	—
„	50	54	300	120	100	0.9979	< 1 %	—
Al ₂ O ₃ 95 % + NiO 5 % ...	28	54	275	100	78—100	0.9753	16.3 %	22.0
„ „ ...	28	54	300	120	78—100	0.9572	29.8 %	46.0
Al ₂ O ₃ 90 % + ZnO 10 % ..	20	54	275	100	78—100	0.9627	26.1 %	38.8

⁵⁾ Zelinsky, s. z. B., B. 44, 3121 [1911].

⁶⁾ Zu jedem Versuch wurden 37 g Äther verwendet.

⁷⁾ Während alle übrigen Versuche 4 Stdn. dauerten, betrug die Dauer dieses Versuches 6 Stdn.

Nach Schluß des Versuches wurde der Katalysator von dem Autoklaven-Inhalt abfiltriert; dann wurden beide Schichten des letzteren im Scheidetrichter voneinander getrennt und jede für sich abdestilliert. Die ätherische Schicht hatte einen Stich ins Braune. Sie ging bei der Destillation vollständig bei 35° über; von 20–40 ccm Flüssigkeit (je nach dem Versuch) hinterblieben im Kolben nur 3–4 braune Tropfen. Das ätherische Destillat enthielt stets etwas Alkohol (Jodoform-Reaktion).

Auch das Destillat der wäßrigen Schicht wurde auf Alkohol geprüft, dessen Gehalt dann pyknometrisch bestimmt wurde; die Berechnung erfolgte nach der Tabelle von Mendelejeff⁸⁾. Da vor der Ausführung der Bestimmung des spezif. Gew. das Wasser-Alkohol-Gemisch, wie erwähnt, abdestilliert wurde, war dieses Gemisch frei von Äther, durch welchen die Bestimmung beeinflußt werden könnte. Parallel wurden auch Kontrollbestimmungen durch Titration mit Kaliumbichromat⁹⁾ angestellt.

Folgende Stoffe wurden als Katalysatoren geprüft: 1. Aluminiumoxyd, 2. aktivierte Kohle, 3. Aluminiumoxyd 90 % + Eisenoxyd 10 %, 4. Aluminiumoxyd 63 % + Eisenoxyd 37 %, 5. Aluminiumoxyd 50 % + Eisenoxyd 50 %, 6. Eisenoxyd, 7. Aluminiumoxyd 95 % + Nickeloxyd 5 %, 8. Aluminiumoxyd 90 % + Zinkoxyd 10 %¹⁰⁾.

Darstellung und Eigenschaften der Katalysatoren.

Zur Darstellung sämtlicher Katalysatoren dienten chemisch reine Ausgangsstoffe.

Das Aluminiumhydroxyd, welches zur Herstellung des Oxyds diente, wurde durch Füllen von Natriumaluminat mit Schwefelsäure bereitet. Zur Darstellung des Aluminats wurde wasser-haltiges Aluminiumsulfat verwendet. Das Aluminiumhydroxyd wurde sorgfältig bis zum Verschwinden der SO_4^{--} -Ionen gewaschen und bei 120° getrocknet. — Die aktivierte Kohle wurde von den Moskauer Gaswerken bezogen. Sie wurde bei 100° getrocknet. Spezif. Gew. 0.185, Asche-Gehalt 1.8 %, Aktivität gegen Äther 26.1 % (24 Stdn.) und 19.78 % (1 Stde.). — Zur Darstellung des Misch-katalysators Aluminiumoxyd 90 % + Eisenoxyd 10 % wurden 120 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ und 5.1 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durch Erwärmen in Wasser gelöst. Zu der heißen Lösung dieser Salze wurde 25-proz. Ammoniak-Lösung im Überschuß hinzugefügt. Der Niederschlag wurde sorgfältig durch Dekantieren bis zum Verschwinden der SO_4^{--} -Ionen gewaschen und bei 120° getrocknet. — Die Katalysatoren Al_2O_3 63 % + Fe_2O_3 37 % und Al_2O_3 50 % + Fe_2O_3 50 % wurden ganz analog dargestellt. — Das Eisenoxyd wurde durch Füllen einer heißen Ferrisulfat-Lösung mit konz. Ammoniak und Trocknen bei 120° des SO_4^{--} -ionen-freien Niederschlags erhalten. — Misch-katalysator Al_2O_3 95 % + NiO 5 %: Zu einer Lösung von 315 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ in Wasser wurde so viel Natronlauge zugegeben, daß der Niederschlag gerade wieder gelöst war. Darauf wurde die Flüssigkeit mit einer Lösung von 10 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ versetzt, wobei ein Niederschlag von Aluminiumhydroxyd entstand. Schließlich wurde die alkalische Reaktion durch Zusatz von Schwefelsäure gegen Lackmus abgestumpft. Der Niederschlag der Aluminium- und Nickelhydroxyde wurde gewaschen und bei 120° getrocknet. — Misch-katalysator Al_2O_3 90 % + ZnO 10 %: Die Lösung von 295 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ und 10 g ZnSO_4 wurde erst mit Natronlauge bis zur Auflösung des anfänglich entstandenen Niederschlags behandelt und darauf mit Schwefelsäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gegen Lackmus versetzt. Der Niederschlag wurde gewaschen und bei 120° getrocknet.

⁸⁾ Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, Berlin 1912, S. 301.

⁹⁾ Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden III, 831.

¹⁰⁾ Alle Oxyde sind wasser-haltig. Die Prozentzahlen bedeuten Mol-% des entspr. wasser-freien Oxyds.

Die Versuchs-Ergebnisse sind in der Tabelle auf S. 1559 zusammengefaßt. Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß die Misch-katalysatoren die Hydrolyse des Äthers wesentlich beschleunigen. Am wirksamsten zeigte sich der Katalysator Al_2O_3 95 % + NiO 5 %; als ausgezeichneter Katalysator bewährte sich auch das Gemisch von Al_2O_3 90 % und ZnO 10 %. Gute Resultate lieferten folgende Katalysatoren: Al_2O_3 50 % + Fe_2O_3 50 % und Al_2O_3 63 % + Fe_2O_3 37 %. Ebenso wie das reine Aluminiumoxyd erwies sich auch reines Eisenoxyd für sich unter unseren Versuchs-Bedingungen kaum als aktiv. Bei den Versuchen mit Al_2O_3 50 % + Fe_2O_3 50 % und Al_2O_3 95 % + NiO 5 % fand eine geringe Zersetzung des Äthers statt, denn nach Beendigung des Versuches und nach Abkühlen des Autoklaven zeigte das Manometer einen Restdruck von etwa 10 Atm. bei Zimmer-Temperatur. Bei den übrigen Versuchen konnte keine Zersetzung des Äthers festgestellt werden.

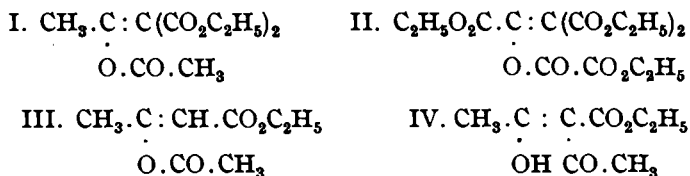
Nach dem Überleiten der Dämpfe von Äther und Wasser (1 Mol : 6 Mol) mit einer Geschwindigkeit von 7 + 13 Tropfen pro Minute bei 275° über Al_2O_3 50 % + Fe_2O_3 50 % (30 g) im Glasrohr unter Atmosphärendruck zeigte die wäßrige Schicht des Katalysats: Sdp. 95–100°, $d_4^{15} = 0.9886$, Alkohol-Gehalt 6.1 %.

Wir beabsichtigen, unsere Versuche über den Einfluß der beschriebenen Katalysatoren auf die Hydrolyse der Äther weiter fortzusetzen.

301. K. v. Auwers: Zur Bildung von „Triacetyl-essigester“.

(Eingegangen am 13. August 1932.)

Nach einer soeben erschienenen Mitteilung von Seidel¹⁾ soll bei der Acetylierung des Acetessigesters neben anderen Substanzen auch der echte Triacetyl-essigester, $(\text{CH}_3\text{.CO})_3\text{C.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, entstehen. Dies wäre sehr bemerkenswert, denn nach einer bekannten Regel von Claisen sind Verbindungen vom Schema $\text{C}(\text{CO—})_4$ im allgemeinen nicht existenzfähig. An ihrer Stelle bilden sich isomere *O*-Acyl-Derivate ungesättigter Oxy-ketone. Für die Diacyl-Derivate der 1,3-Diketone haben dies schon Nef²⁾ und Claisen³⁾ festgestellt. Später wurde dann nachgewiesen, daß dies auch für die Acylierungsprodukte von Säure-estern gilt, also beispielsweise die ursprünglich als Diacetyl- und Dioxalyl-malonsäure-ester aufgefaßten Substanzen in Wirklichkeit *O*-Ester von den Formeln I und II sind⁴⁾:



Die einzigen Ausnahmen von der Claisenschen Regel bilden bisher die Methan-tetracarbonsäure-ester, $\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_4$, für die dies Claisen

¹⁾ B. 65, 1205 [1932].

²⁾ A. 277, 69 [1893].

³⁾ A. 277, 184 ff. [1893], 291, 47 ff., 97 ff. [1896].

⁴⁾ Auwers u. E. Auffenberg, B. 50, 929 [1917]; 51, 1087 [1918].