

Über die Formaldehyd-Kondensation. VI¹⁾

Über die Formaldehyd-Kondensation und über die Gewinnung von Polyalkoholen aus Formaldehydkondensaten

Von WOLFGANG LANGENBECK, KARL HEINZ KRÜGER, KLAUS SCHWARZER
und JÜRGEN WELKER

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Formaldehyd-Kondensation konnte durch Anwendung geeigneter organischer Katalysatoren so beeinflußt werden, daß die niederen Zucker, die sonst nur als Zwischenprodukte auftreten, angereichert wurden. Dadurch war es möglich, die Polyalkohole Glykol, Glycerin und Erythrit durch Hydrierung von Formaldehydkondensaten in guter Ausbeute zu gewinnen. Auf der Basis von Ionenaustauscher-Harzen wurden heterogene organische Katalysatoren entwickelt, die die Formaldehyd-Kondensation ausreichend beschleunigen und in der gewünschten Richtung lenken. Sie ließen sich leicht zurückgewinnen und zeigten bei wiederholtem Einsatz keinen Aktivitätsverlust. Bei der Hydrierung der Kondensate wurden verschiedene Nickel-Katalysatoren, insbesondere Mischsalzkontakte, auf ihre Verwendbarkeit geprüft.

Bei der Einwirkung von Erdalkalihydroxyden auf Formaldehydösungen entstehen durch Zusammenlagerung von mehreren Molekülen Formaldehyd Monosaccharide, und zwar über die Zwischenstufen der niederen Zucker in der Hauptsache Pentosen und Hexosen. Diese Kondensation des Formaldehyds mit sich selbst ist schon im Jahre 1861 von BUTLEROW entdeckt worden und war in der folgenden Zeit immer wieder Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. In den letzten beiden Jahrzehnten interessierte besonders das Problem, ob sich die Formaldehyd-Kondensation zur Synthese von Polyalkoholen, insbesondere

¹⁾ 1. Mitt. W. LANGENBECK, Naturwiss. **30**, 30 (1942); 2. Mitt. S. HÜNIC, Biochem. Z. **313**, 31 (1942); 3. Mitt. E. KATZSCHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 529 (1944); 4. Mitt. W. LANGENBECK, Angew. Chem. **61**, 186 (1949); 5. Mitt. W. LANGENBECK, Tagungsber. 1953 der Chem. Ges. in der DDR, S. 119 (Berlin 1954), vgl. auch W. LANGENBECK, Die organischen Katalysatoren, S. 36–40, 2. Auflage 1949, H. Mix u. W. LANGENBECK, Erg. Enzymforsch. **13**, 267–272 (1954).

zur Synthese von Glykol, Glycerin und Erythrit heranziehen läßt, indem die Reaktion zu einem geeigneten Zeitpunkt abgebrochen und das Kondensat hydriert wird. Die größte Schwierigkeit dabei besteht darin, die Reaktion so zu lenken, daß die niederen Zucker, die bei der Hydrierung die hauptsächlich gewünschten Polyalkohole mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen ergeben, im Kondensat angereichert werden und sich nicht sofort weiter zu Pentosen und Hexosen umsetzen. In einer Reihe von Patentschriften²⁾ werden die verschiedensten Bedingungen angegeben, um dieses Ziel zu erreichen, doch scheint in all diesen Verfahren keine wirklich befriedigende Lösung gefunden worden zu sein, denn eine praktische Anwendung ist bisher nicht erfolgt.

Wir haben nun eine Reihe von Arbeiten durchgeführt mit dem Ziel, durch Anwendung geeigneter Katalysatoren eine Anreicherung der niederen Zucker im Kondensat zu erreichen. Bei der Formaldehyd-Kondensation müssen mehrere, nach zwei verschiedenen Mechanismen nebeneinander ablaufende Reaktionen unterschieden werden:

1. Die Primärreaktion, bei der sich zwei Moleküle Formaldehyd zu Glykolaldehyd vereinigen. Sie ist eine Art Acyloinkondensation, die ohne Aktivierung durch einen Katalysator offenbar nur recht selten stattfindet. Das zeigt die lange Induktionsperiode der Formaldehyd-Kondensation. Die Primärreaktion wird aber durch einmal gebildeten Glykolaldehyd und auch durch die bei der weiteren Umsetzung des Glykolaldehyds entstehenden Monosaccharide autokatalytisch beschleunigt.

2. Die Sekundärreaktionen, in denen der Glykolaldehyd weiter umgesetzt wird. Von den verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten seien hier nur genannt: Kondensation von Formaldehyd mit Glykolaldehyd zu Triosen, mit Triosen zu Tetrosen usw., Bildung von Pentosen aus Glykolaldehyd und Triosen, Selbstkondensation des Glykolaldehyds zu Tetrosen, usw. Alle diese Reaktionen sind Aldolkondensationen und werden durch die anwesenden OH⁻-Ionen katalysiert.

Ein Katalysator, der eine Anreicherung der niederen Zucker im Kondensat bewirken soll, muß demnach die Primärreaktion beschleunigen und muß aktiver sein als der Autokatalysator der Reaktion, denn bei autokatalytischem Ablauf der Kondensation wird nur eine schlechte Ausbeute an niederen Polyalkoholen erzielt. Gleichzeitig muß versucht werden, die Aldolkondensationen so weit wie möglich zu drosseln, d. h. die Reaktion muß bei einem möglichst niedrigem p_H-Wert ablaufen.

²⁾ DRP. 489361, 654678; D.B.P. 822385, 888096; U.S.P. 2269935, 2272378; E.P. 327193; F.P. 697678. Vgl. auch L. ORTHNER u. E. GERISCH, Biochem. Z. 185, 70 (1927).

Katalysatoren für die Formaldehyd-Kondensation sind bereits seit längerem bekannt. Nachdem SCHMALFUSS³⁾ 1927 die Beschleunigung durch Monosaccharide und den autokatalytischen Ablauf der Reaktion nachgewiesen hatte, fand KUSIN⁴⁾, daß auch andere Verbindungen mit einer Oxy-oxo-Gruppierung an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen (z. B. Benzoin, Acetoin usw.) katalytisch wirksam sind. Vergleichende kinetische Untersuchungen von LANGENBECK⁵⁾ über die Wirkungsweise all dieser Katalysatoren ergaben jedoch, daß zwar alle die Induktionsperiode der Formaldehyd-Kondensation mehr oder weniger stark abkürzen, daß sie aber die Geschwindigkeit der nach Ablauf der Induktionsperiode einsetzenden Reaktion nicht beeinflussen. Die Kondensation verläuft also trotz Katalysatorzusatz nach wie vor autokatalytisch. Die zugesetzten Beschleuniger leiten die Reaktion nur ein und sind dann von untergeordneter Bedeutung, denn eins der Formaldehydkondensationsprodukte übertrifft sie alle an Aktivität. Bisher ist noch nicht geklärt, welcher der im Verlaufe der Reaktion gebildeten Zucker der eigentliche Autokatalysator ist. Von den bereits durchgemessenen Kohlenhydraten hat Xylose die größte Aktivität⁶⁾.

Bei der Suche nach weiteren katalytisch wirksamen Verbindungen fand dann LANGENBECK in der Reihe der Aroylcarbinole Katalysatoren, die die Reaktion nicht nur einleiten, sondern auch die Autokatalyse „überspielen“⁷⁾. Schon der Grundkörper dieser Reihe, das Benzoylcarbinol, ist ein äußerst wirksamer Katalysator. Durch Substitution im Benzolring gelang dann noch eine weitere Steigerung der Aktivität⁸⁾, doch wurden diese Verbindungen bei der vorliegenden Arbeit nicht mitverwendet, da schon das sehr viel leichter zugängliche Benzoylcarbinol allen Anforderungen genügte.

Mit Benzoylcarbinol als Katalysator wurden nun eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um die Reaktionsbedingungen zu ermitteln, bei denen die stärkste Anreicherung der niederen Zucker im Kondensat erfolgt. Dabei wurden variiert: Formaldehyd- und Katalysator-Konzentration, Reaktionstemperatur sowie Art und Menge des als basisches Kondensationsmittel wirkenden Metallhydroxyds. (Der organische Katalysator wird erst durch Komplexbildung mit diesem basischen Konden-

³⁾ H. SCHMALFUSS u. M. CONGEHL, Biochem. Z. **185**, 70 (1927).

⁴⁾ A. KUSIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 619, 1494, 2169 (1935); **69**, 104 (1936); Chem. Zbl. **36**, II, 1546; **37**, I, 330; **37**, II, 3323; **38**, II, 2936; **39**, I, 4329; **39**, II, 2912.

⁵⁾ W. LANGENBECK, Naturwiss. **30**, 30 (1942).

⁶⁾ M. ROTHE, Dissertation Rostock 1952.

⁷⁾ W. LANGENBECK, Angew. Chem. **61**, 186 (1949).

⁸⁾ W. LANGENBECK, Tagungsber. 1953 der Chem. Ges. in der DDR, S. 119 (Berlin 1954).

sationsmittel aktiviert⁸.) Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Abnahme der Formaldehyd-Konzentration nach der LEGLERSchen Ammoniak-Methode verfolgt. Leider gibt es bisher kein einfaches, für Serienmessungen geeignetes Verfahren, das eine Bestimmung der einzelnen niederen Zucker nebeneinander ermöglicht. Da aber Glykolaldehyd, Triosen und Tetrosen FEHLINGSche Lösung schon in der Kälte reduzieren, kann aus dem Kaltreduktionsvermögen des Kondensats wenigstens auf den Gesamtgehalt an niederen Zuckern geschlossen werden. Einzelne Kondensationen mit besonders günstig erscheinenden Verhältnissen wurden beim Maximum der Kaltreduktion abgebrochen und hydriert. Durch fraktionierte Destillation wurden dann die einzelnen Polyalkohole isoliert und bestimmt. Weiterhin wurde noch durch papierchromatographische Untersuchungen festgestellt, welche Kondensationsprodukte in den einzelnen Reaktionsphasen vorliegen.

Als basische Kondensationsmittel kamen vor allem Calciumhydroxyd und Bleioxyd in Frage. Bei Verwendung von Calciumhydroxyd verlaufen die Kondensationen auch bei niedriger Temperatur (35°) sehr schnell. Bei Verwendung von Bleioxyd muß dagegen die Reaktions temperatur mindestens 75° betragen, damit die Kondensation in etwa der gleichen Zeit zu Ende geführt werden kann. Wie Abb. 1 zeigt, liegt jedoch die Kaltreduktion beim Bleioxyd sehr viel höher, da dieses infolge seiner geringeren Basizität die Aldolkondensationen und damit die weitere Umsetzung der niederen Zucker weniger stark begünstigt als Calciumhydroxyd.

Die Abb. 2 gibt den Einfluß der Bleioxydmenge auf den Verlauf der Kondensation wieder. Bei Anwendung steigender Mengen Bleioxyd nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zwar zu, doch fallen, wie zu erwarten, die Kaltreduktionswerte rasch ab. Die zugehörigen p_H -Kurven (die Messungen wurden mit einer Glaselektrode durchgeführt) lassen erkennen, daß die Kondensation des Formaldehyds nicht nur im alkalischen Medium, sondern auch bei schwach saurer Reaktion der Lösung abzulaufen vermag. Jede p_H -Kurve zeigt ein Maximum der alkalischen Reaktion. Zu diesem Zeitpunkt ist offenbar die Gesamtmenge des Blei

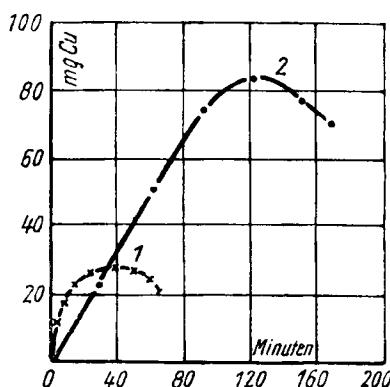


Abb. 1. Vergleich der Kaltreduktionskurven 4proz. CH_2O -Lösungen, kondensiert mit 1/400 Mol Benzoylcarbinol und 1:1/100 Mol CaO; 2:1/100 Mol PbO; Gesamtvolumen: 100 ml

oxyds in die Reaktion eingetreten. Der dann einsetzende Abfall des p_{H} -Wertes kann zum Teil vielleicht auf die Bildung von Ameisensäure infolge CANNIZZARO-scher Reaktion zurückgeführt werden, doch ist das sicherlich nicht die einzige Ursache, wie der auch nach vollständigem Umsatz des Formaldehyds noch anhaltende Abfall der p_{H} -Kurve zeigt.

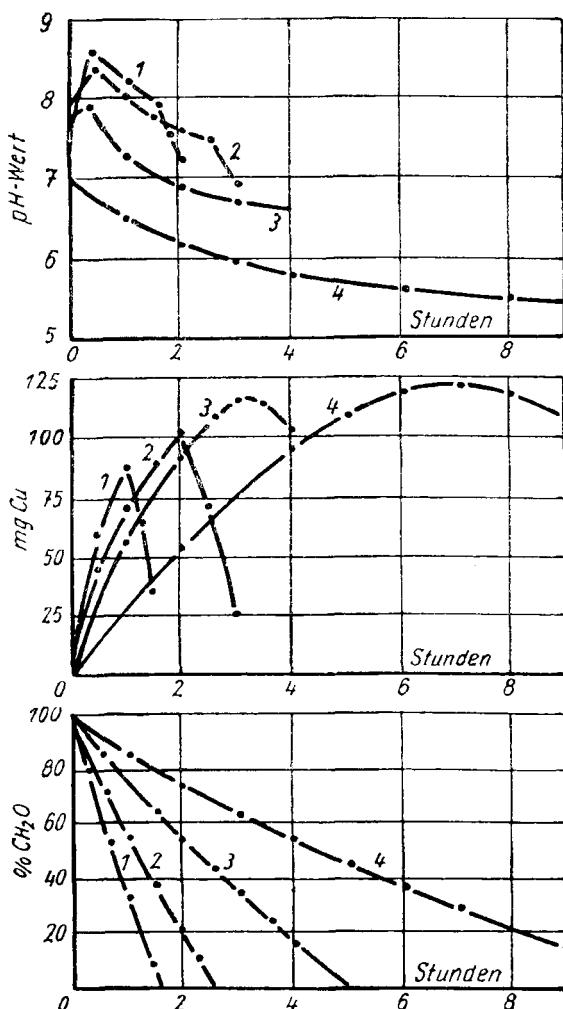


Abb. 2. Reaktionsgeschwindigkeit, Kaltreduktion und p_{H} -Wert der Lösung in Abhängigkeit von der Bleioxymenge. Ansatz: 100 ml 20proz. CH_2O -Lösung, 1/100 Mol Benzoylcarbinol und 1:4 g PbO , 2:2 g PbO , 3:1 g PbO , 4:0,5 g PbO , $T = 75^\circ$

Eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration wirkt sich im wesentlichen nur auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus (Abb. 3). Der Einfluß auf die Anreicherung der niederen Zucker ist überraschend gering; bei einer Verdoppelung der Katalysatormenge nimmt die Kaltreduktion nur um etwa 10 % zu. Ebenso wird die Höhe des Kaltreduktionsmaximums durch Änderung der Formaldehydkonzentration nur unwesentlich beeinflußt. (Vgl. Kurve 4 in Abb. 2 mit Kurve 1 in Abb. 3.) Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur um 10° steigt die Reaktionsgeschwindigkeit auf etwa das Doppelte, die Höhe der Kaltreduktion ist jedoch wiederum kaum verändert.

Nach diesen Ergebnissen sind, wenn die Reaktionszeit innerhalb praktisch vertretbarer Grenzen bleiben soll, die günstigsten Voraus-

setzungen für die Gewinnung von niederen Polyalkoholen aus dem Kondensat durch folgenden Ansatz gegeben: Auf je 100 ccm Lösung (Wasser mit 30 % Methanol) werden 20 g Formaldehyd, 1 g Bleioxyd und 1/100 Mol Benzoylcarbinol eingesetzt. Das Maximum der Kaltreduktion, das bei etwa 75proz. Umsatz des Formaldehyds liegt, wird dann bei 75° nach 230 min, bei 90° nach 70 min erreicht. Alle weiteren Untersuchungen wurden mit Kondensaten aus diesem Standard-Ansatz durchgeführt.

Durch papierchromatographische Trennung sowohl von hydrierten als auch von nicht hydrierten Proben wurde qualitativ die Zusammensetzung des Kondensats in den einzelnen Reaktionsphasen festgestellt. Die Abb. 4 und 5, die Ausschnitte aus den Chromatogrammen schematisch wiedergeben, lassen erkennen, daß die Aldolkondensationen trotz des niedrigen p_H -Wertes der Lösung noch mit beträchtlicher Geschwindigkeit ablaufen. Schon gleich nach Beginn

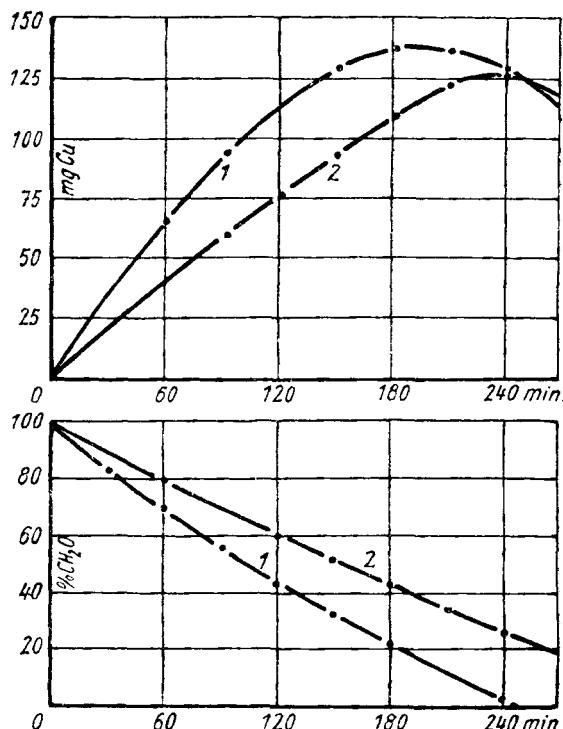


Abb. 3. Einfluß der Katalysatorkonzentration auf Reaktionsgeschwindigkeit und Kaltreduktion. Ansatz: 100 ml 10proz. CH_2O -Lösung, 0,5 g PbO und Benzoylcarbinol als Katalysator 1:1/100 Mol, 2:1/200 Mol, $T = 75^\circ$

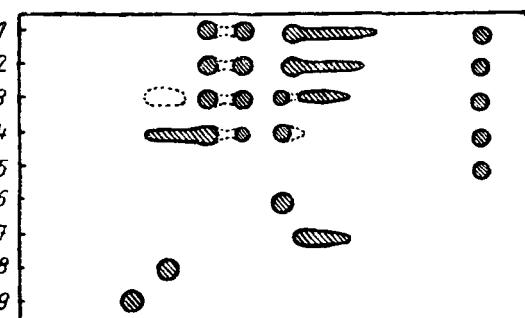


Abb. 4. Papierchromatographische Trennung von Formaldehydkondensaten. Lösungsmittel: Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5), 1: Probe bei 15% CH_2O -Umsatz, 2: Probe bei 30% CH_2O -Umsatz, 3: Probe bei 65% CH_2O -Umsatz, 4: Probe bei 100% CH_2O -Umsatz, 5: α , β -Dioxy-propiophenon, 6: Dioxyacetone, 7: Glycerinaldehyd, 8: Xylose, 9: Glucose

der Reaktion sind fast sämtliche möglichen Kondensationsprodukte nachweisbar. Umgekehrt treten schon unmittelbar nach vollständigem Umsatz des Formaldehyds — sobald also die Neubildung von Glykolaldehyd aufhört — die Flecke für Glykolaldehyd bzw. Glykol nicht mehr in den Chromatogrammen auf.

Zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung des Kondensats wurde die Reaktion beim Maximum der Kaltreduktion durch Zusatz von Schwefelsäure abgebrochen, die neutralisierte und vom Bleisulfat befreite Lösung hydriert und das dabei erhaltene Gemisch der

Polyalkohole (aus 200 g Formaldehyd durchschnittlich 130–135 g) durch Destillation im Vakuum fraktioniert. Die Tabelle 1 zeigt für die einzelnen Fraktionen die Zusammensetzung und den prozentualen Anteil an der Gesamtmenge. Die Gesamtausbeute an niederen Polyalkoholen mit zwei bis vier Kohlenstoff-

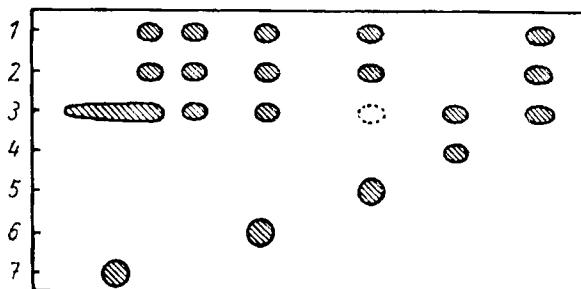


Abb. 5. Papierchromatographische Trennung hydrierter Formaldehyd-Kondensate. Lösungsmittel: Butanol—Essigsäure—Wasser (4:1:5). 1: Probe bei 8% CH_2O -Umsatz, 2: Probe bei 15% CH_2O -Umsatz, 3: Probe bei 100% CH_2O -Umsatz, 4: Phenylglycerin, 5: Glykol, 6: Glycerin, 7: Sorbit

atomen beträgt etwa 75%, davon ist mehr als die Hälfte Glykol. Das ist wesentlich mehr, als sich bei autokatalytischem Ablauf der Formaldehyd-Kondensation erreichen lässt.

Tabelle 1

	Siedebereich bei 2–3 mm Hg	Ausbeute bezog. auf die Gesamtmenge	Zusammensetzung
Glykolfraktion	60–105°	40–42%	Überwiegend Glykol, etwas Glycerin
Glycerinfraktion	110–140°	10–12%	Überwiegend Glycerin, etwas Glykol
Erythritfraktion	145–196°	18–21%	Glycerin und Erythrit

Auf die Gewinnung der höher siedenden Fraktionen wurde verzichtet. Der Rückstand betrug 20–25%.

Die Aufgabe, die Formaldehyd-Kondensation so zu lenken, daß sie zur Synthese von niederen Polyalkoholen herangezogen werden kann,

konnte also durch Anwendung eines geeigneten organischen Katalysators gelöst werden. Weiterhin wurde nun versucht, die Formaldehyd-Kondensation heterogen zu katalysieren, damit der Katalysator zurückgewonnen werden kann und seine Hydrierungsprodukte nicht, wie bisher, die Glycerin- und Erythritfraktion verunreinigen.

Heterogene Katalysen mit organischen Beschleunigern sind wenig bekannt und wurden bisher in der Weise verwirklicht, daß entweder die katalytisch wirksame organische Verbindung an einer geeigneten Trägersubstanz, wie Aktivkohle, Tonerde usw. adsorbiert wurde oder daß die Löslichkeit der organischen Verbindung durch Substitution geeigneter, eventuell hochmolekularer Reste herabgesetzt wurde. Wir haben nun gefunden, daß Ionenaustauscher-Harze, die sich ja in den letzten Jahren in vielen Fällen von Säuren-Basen-Katalyse als heterogene Katalysatoren bewährt haben, auch sehr gut für die Herstellung von heterogenen organischen Katalysatoren geeignet sind⁹⁾.

Die Bindung der katalytisch wirksamen organischen Gruppen an die Ankergruppen der Austauscher-Harze kann entweder ionogen oder auch kovalenzmäßig erfolgen. Die ionogene Bindung kann durch saure oder basische Gruppen im Molekül des organischen Katalysators vermittelt werden. Formal läßt sie sich mit der Adsorption an einer Trägersubstanz vergleichen, nur daß bei den Ionenaustauscher-Harzen die Bindung außer durch VAN DER WAALSSCHE Kräfte auch noch durch die wesentlich stärker wirksamen COULOMBSCHEN Kräfte erfolgt. Die Gefahr, daß durch Herauswaschen aus dem Adsorbat unerwünschte Katalysatorverluste eintreten, ist daher im allgemeinen sehr viel kleiner als bei Verwendung von Trägern wie Aktivkohle, Tonerde usw. Eine Eluierung kann nur durch Ionen vom gleichen Ladungstyp bewirkt werden.

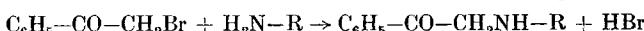
Wie GRUBHOFER¹⁰⁾ fand, können die Ankergruppen von Ionenaustauschern auch verhältnismäßig leicht zur Betätigung von Atombindungen angeregt werden. Werden katalytisch wirksame organische Gruppen auf diese Weise an das Austauscher-Harz gebunden, so entsteht ein hochpolymerer heterogener organischer Katalysator. Die Möglichkeit, solch eine Bindung herzustellen, ist bei Ionenaustauschern viel eher gegeben als bei anderen hochmolekularen Substanzen, da in den Ankergruppen der Austauscher reaktionsfähige Gruppen der verschiedensten Art zur Verfügung stehen.

⁹⁾ D.P.(DDR)-Anmeldung vom 24. 10. 55 (Erfinder: W. LANGENBECK u. K. SCHWARZER).

¹⁰⁾ N. GRUBHOFER u. L. SCHLEITH, Naturwiss. **40**, 508 (1953). Herrn Dr. GRUBHOFER sind wir für die Überlassung von etwas Polyaminostyrol und Amberlite XE 64 zu Dank verpflichtet.

Bei der heterogenen Katalyse der Formaldehyd-Kondensation hat sich die ionogene Bindung des organischen Katalysators an die Ankergruppen der Ionenaustauscher nicht bewährt. Die Aminoderivate des Benzoylcarbinols sind als aromatische Amine nur sehr schwache Basen. Ihre Salze mit Kationen-Austauscher sind daher auch bei Verwendung von Sulfonsäureharzen weitgehend hydrolytisch gespalten, zumal die Reaktionslösung — zumindest im Anfangsstadium der Kondensation — schwach alkalische Reaktion zeigt. Hinzu kommt noch die hohe Affinität der Kationen-Austauscher für die zweiseitigen Blei-Ionen, so daß unter den Bedingungen der Formaldehyd-Kondensation der Katalysator in beträchtlichem Maße aus dem Adsorbat eluiert wird. Etwas günstiger sollten die Voraussetzungen bei Verwendung von Anionen-Austauschern und Sulfonsäure- oder Carbonsäure-Derivaten des Benzoylcarbinols sein, doch haben unsere Versuche ergeben, daß sich auch bei stark basischen Trägern, wie z. B. Wofatit L 150 oder L 160, eine Eluierung des Katalysators durch die OH-Ionen der Reaktionslösung nicht vermeiden läßt.

Bei der Suche nach Möglichkeiten, die katalytisch wirksame organische Gruppe auf einfache Weise kovalenzmäßig an Ionenaustauscher zu binden, haben wir gefunden, daß nicht nur Substanzen mit einer α, β -Oxy-oxo-Gruppierung Katalysatoren für die Formaldehyd-Kondensation sind, sondern daß die OH-Gruppe auch durch eine Aminogruppe ersetzt werden kann. Die nach der Gleichung



in glatter Reaktion aus Phenacylbromid und primären bzw. sekundärer Aminen erhältlichen Derivate des Phenacylamins sind katalytisch wirksam.

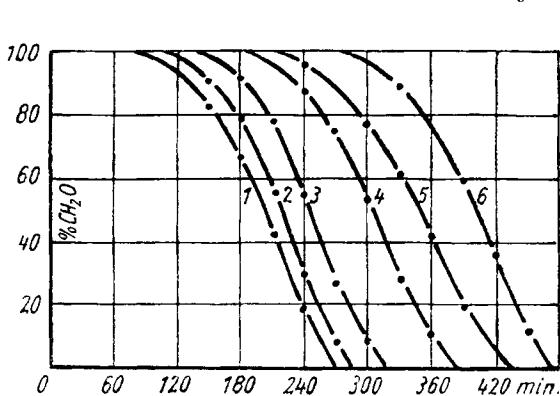


Abb. 6. Derivate des Phenacylamins als Katalysatoren der Formaldehyd-Kondensation. 1: Phenacyl-p-phenetidin, 2: Phenacyl-anilin, 3: Phenacyl-morpholin, 4: Phenacyl-acetamid, 5: Phenacyl-benzamid, 6: ohne Katalysator

Die Aktivität ist dabei, wie Abb. 6 zeigt, sehr stark von der Natur des Substituenten an der Aminogruppe abhängig. (Die Abb. 6 kann nicht ohne weiteres mit den übrigen Diagrammen verglichen werden, da infolge der geringen Löslichkeit der Phenacylamine etwas andere Reaktionsbedingungen erforderlich waren.) Der Grundkörper der Reihe, das nicht substituierte

ω -Amino-acetophenon, zeigt keine Wirksamkeit, doch dürfte das wahrscheinlich auf seine geringe Beständigkeit in alkalischer Lösung zurückzuführen sein.

Es wurden nun die Phenacylderivate einer Reihe von Anionen-Austauschern mit überwiegend primären und sekundären Aminogruppen (Polyamino-styrol, Wofatit N, Wofatit MD) hergestellt und auf ihre Brauchbarkeit als heterogene Katalysatoren geprüft. Die besten Ergebnisse wurden mit Polyamino-styrol erzielt. (Abb. 7) Dieser heterogene Katalysator erreicht zwar noch nicht die Aktivität des Benzoylcarbinols bei homogener Katalyse, verkürzt aber die Reaktionszeit gegenüber der nicht katalysierten Kondensation schon um mehr als die Hälfte. Bei Rückgewinnung des Katalysators und wiederholtem Einsatz konnte keine Änderung der Aktivität festgestellt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung heterogener Katalysatoren ist die kovalenzmäßige Verknüpfung von Derivaten des Benzoylcarbinols mit den Ankergruppen von Ionenaustauschern durch eine Amidbindung. (Die Bindung als Ester kann ebenso leicht verwirklicht werden, doch besteht bei einem Ester die Gefahr, daß unter den Bedingungen der Formaldehyd-Kondensation Hydrolyse eintritt.) So wurde z. B. aus einem Carbonsäureharz (Amberlite XE 64) und p-Amino-benzoylcarbinol-acetat ein polymeres Acylamino-Derivat des Benzoylcarbinols hergestellt, dessen Aktivität nur wenig kleiner ist als die von ähnlich gebauten Derivaten des Benzoylcarbinols bei homogener Katalyse (Abb. 7). Auch hier konnte bei wiederholtem Einsatz des Katalysators kein Nachlassen der Wirksamkeit festgestellt werden.

Während bei der Reaktion in homogener Phase die günstigsten Bedingungen für die Gewinnung von niederen Polyalkoholen bei Einsatz

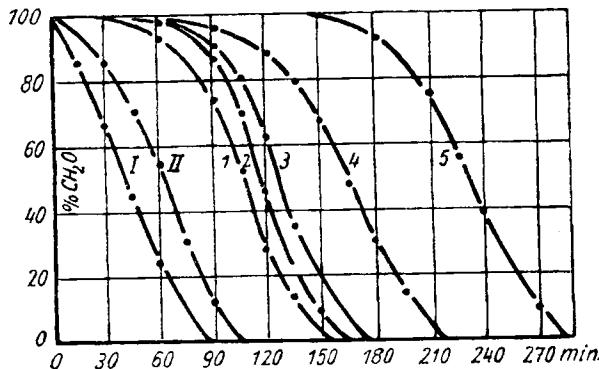


Abb. 7. Die Formaldehyd-Kondensation mit heterogenem Katalysator. Ansatz: 100 ml 4proz. CH_2O -Lösung, 2 g PbO, 2,5 mVal. Katalysator, 75°. 1: Acylamino-Verbindung aus Amberlite XE 64 und p-Aminobenzoylcarbinol-acetat, 2: Phenacyl-polyaminostyrol, 3: Phenacyl-Wofatit MD, 4: Phenacyl-Wofatit N, 5: ohne Katalysator. Zum Vergleich: I: Benzoylcarbinol II: p-Acetamino-benzoylcarbinol bei homogener Katalyse

von 20 g Formaldehyd, 1 g Bleioxyd und 1/100 Mol Katalysator auf je 100 cm³ Lösung gegeben waren, mußte bei den Kondensationen in heterogener Phase die Bleioxyd-Menge auf 2 g erhöht werden, da sonst die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering war. Bei Verwendung von Phenacylpolyaminostyrol, das eine recht gute Aktivität zeigt und zugleich auch sehr leicht herstellbar ist, betrug unter diesen Bedingungen das Maximum der Kaltreduktion 120 mg Cu und wurde bei 75° Reaktionstemperatur nach etwa acht Stunden erreicht. Bei der Hydrierung der Kondensate

wurden im Durchschnitt aus 200 g Formaldehyd 130 g Polyalkohole erhalten, die dann durch Destillation im Vakuum aufgetrennt wurden. Den prozentualen Anteil der einzelnen Fraktionen gibt die Tabelle 2 wieder. (Die Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren Messungen mit dem-

Tabelle 2

Glykolfraktion	44—46%
Glycerinfraktion	8—10%
Erythritfraktion	21—25%
Rückstand	18—20%

selben Katalysator, der jedesmal zurückgewonnen und erneut eingesetzt wurde.) Ein Vergleich mit den entsprechenden Werten der Tabelle 1 zeigt, daß mit dem heterogenen Katalysator Phenacylpolyaminostyrol etwa die gleichen Ergebnisse erzielt werden wie mit Benzoylcarbinol bei Reaktion in homogener Phase.

Bei der Hydrierung der Formaldehyd-Kondensate haben wir eine Reihe verschiedener Nickel-Katalysatoren auf ihre Verwendbarkeit geprüft. Ganz allgemein hat sich dabei ergeben, daß der Hydrierkatalysator auf keinen Fall alkalische Reaktion zeigen darf, da sonst unerwünschte Nebenreaktionen, insbesondere Aldolkondensationen der niederen Zucker, eintreten. Da Nickel-Katalysatoren unter bestimmten Bedingungen eine CANNIZZAROSche Reaktion bewirken können, muß bis zur vollständigen Hydrierung der niederen Zucker nach Möglichkeit bei Zimmertemperatur gearbeitet werden. Und schließlich ist auch die Katalysatormenge von Einfluß: wenn — bezogen auf die Menge des Hydriergutes — weniger als 10% aktives Nickel eingesetzt werden, ist die Hydrierung meist nicht ganz vollständig und die Produkte sind dunkel gefärbt.

Sehr gute Ergebnisse haben wir mit RANEY-Nickel erzielt. Unter den von LANGENBECK und Mitarbeitern¹¹⁾ entwickelten Nickel-Mischsalz-Kontakten ist der durch Zersetzung von Nickel-Zink-Mischoxalat erhältliche Katalysator dem RANEY-Nickel gleichwertig. Mit beiden Katalysatoren verläuft die Hydrierung glatt und schnell und das Hydriergut wird fast farblos erhalten. Der bei der Zersetzung von Nickel-Zink-

¹¹⁾ W. LANGENBECK, A. GILLER, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 64 (1953); W. LANGENBECK, H. DREYER u. D. NEHRING, Naturwiss. **41**, 328 (1954); W. LANGENBECK, H. DREYER, D. NEHRING u. J. WELKER, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 90 (1955).

Mischformiat entstehende Katalysator ist ebenfalls brauchbar, hat aber eine etwas geringere Aktivität. Bei Kontakten aus Nickel—Magnesium-Mischsalzen bewirkt das bei der Zersetzung gebildete Magnesiumoxyd während der Hydrierung unerwünschte Aldolkondensationen. Diese konnten zwar vermieden werden, wenn das Magnesiumoxyd mittels CO_2 und Wasser herausgewaschen wurde, doch ist das Verfahren sehr umständlich und das Ergebnis nicht recht befriedigend, denn die Vorbehandlung hatte ein Absinken der Aktivität zur Folge und das Hydriergut war stets dunkelbraun oder tief violett gefärbt. Wurde das Magnesiumoxyd durch Waschen mit Ammonchlorid-Lösung entfernt, so hielt der Kontakt hartnäckig Ammoniak fest und bei der Destillation der Polyalkohole konnten erhebliche Mengen stickstoffhaltiger Produkte isoliert werden.

Experimenteller Teil

Ausführung der Kondensationen

Als Reaktionsgefäß diente ein dreifach tubulierter Kolben, der unter Zuhilfenahme eines ANSCHÜTZ-Aufsatzes mit einem Rührer, einem Gaseinleitrohr und einem Rückflußkühler mit Bunsenventil versehen war. Die Katalysator und Formaldehyd enthaltende Reaktionslösung (der Formaldehyd wurde in Form einer 50proz. methanolischen Lösung zugesetzt) wurde in einem Thermostaten auf die jeweilige Reaktionstemperatur gebracht und die Kondensation dann durch Zugabe des Bleioxyds eingeleitet. Alle Kondensationen wurden in wäßrig-methanolischer Lösung mit einem Gehalt von 30% Methanol ausgeführt. Um eine Oxydation des Katalysators durch Luftsauerstoff zu vermeiden, wurde ständig ein schwacher Wasserstoffstrom durch die Lösung geleitet.

Die heterogenen Katalysatoren waren bei wiederholtem Einsatz jedesmal durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser von anhaftenden Kondensationsprodukten befreit worden. (Bei Katalysatoren auf Anionenaustauscher-Basis war von Zeit zu Zeit noch eine Behandlung mit verdünnter Natronlauge erforderlich, um die infolge von CANNIZZAROScher Reaktion gebildete und vom Austauscher gebundene Ameisenäsüre zu entfernen.) Der Gehalt der Reaktionslösung an Methanol diente ursprünglich nur zur Lösung des Katalysators und wäre daher bei Kondensationen mit heterogenem Katalysator entbehrlich gewesen. Er wurde jedoch auch in diesen Fällen beibehalten, da durch das Methanol die CANNIZZAROSche Reaktion unterdrückt wird.

Die Aktivität der Phenacylamine bei homogener Katalyse mußte wegen der geringen Löslichkeit der Verbindungen in 70proz. Methanol gemessen werden.

Messung der Reaktionsgeschwindigkeit

Die Bestimmung der Formaldehyd-Abnahme erfolgte nach der LEGGLERSchen Ammoniak-Methode. Die Proben von jeweils 200 mg Formaldehyd oder Formaldehyd-Kondensationsprodukten (bei einer 20proz. Lösung also z. B. 1 cm³) wurden in Jodzahlkolben genau neutralisiert und mit 7 cm³ 1 n Ammoniak versetzt. Nach genau 10 Minuten wurde der Überschuß an Ammoniak mit eingestellter Salzsäure zurücktitriert. Als Indikator diente Neutralrot oder Bromthymolblau. Bei Kondensationen mit heterogenem Katalysator wurde die Probe zunächst etwas größer genommen, durch rasches Ab-

kühlen eine Weiterkondensation verhindert und der Katalysator mittels einer Zentrifuge abgetrennt. Aus der überstehenden klaren Lösung wurde dann die 200 mg Substanz entsprechende Probe entnommen.

Messung der Kaltreduktion

Zur Bestimmung der Kaltreduktion wurden die ebenfalls 200 mg Substanz enthaltenden Proben in einem Zentrifugenglas mit 30 cm³ Wasser verdünnt, mit 30 cm³ FEHLINGScher Lösung versetzt und bei 3000 U/min zentrifugiert. Die Reaktionszeit betrug stets genau 20 Minuten. Der Kupferoxyd-Niederschlag setzte sich fest und gut auswaschbar ab. Die Menge des Niederschlages wurde nach der Methode von BERTRAND¹²⁾ durch Lösen in Eisen-Ammonium-Alaun oder EisenIII-sulfat und manganometrische Titration des gebildeten Fe⁺⁺ bestimmt. Bei Kondensationen mit heterogenem Katalysator wurde der Katalysator wiederum vorher entfernt. Die bei Beginn der Kondensation durch Benzoylcarbinol ausgeschiedene Kupfermenge wurde von den weiteren Bestimmungen abgezogen.

Herstellung der Chromatogramme

Sämtliche Papierchromatogramme wurden nach der absteigenden Methode auf WF-1-Papier mit einem Butanol—Essigsäure—Wasser-Gemisch im Verhältnis 4:1:5 hergestellt. Die Entwicklung erfolgte bei den Proben aus nicht hydrierten Kondensaten mit Triphenyl-tetrazoliumchlorid, bei den Zuckeralkoholen durch Besprühen mit Bleitetraacetat.

Hydrierung der Kondensate und Destillation der Polyalkohole

Die Kondensationen wurden jedesmal beim Maximum der Kaltreduktion gestoppt, indem das Bleoxyd durch Zugabe eines etwa 50proz. Überschusses an 1 mol. Schwefelsäure als Sulfat ausgefällt wurde. Gleichzeitig wurde gut gekühlt, um die Bildung von Methylglyoxal aus dem im Kondensat vorhandenen Dioxyaceton zu vermeiden. Anschließend wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert, das Gemisch von Blei- und Calciumsulfat abfiltriert und die Lösung in einem Schüttelautoklaven unter einem Wasserstoffdruck von 100—130 at mit aktivem Nickel als Katalysator hydriert. Die Menge an aktivem Nickel betrug dabei 10% vom Gewicht der zu hydrierenden Substanz. (Zur Herstellung der Hydrierkatalysatoren vgl. LANGENBECK¹⁴⁾.) Um jede Hitzeeinwirkung auf die schon in der Kälte hydrierbaren niederen Zucker auszuschließen, wurde zunächst bei Raumtemperatur gearbeitet. Erst wenn hier kein Druckabfall mehr zu beobachten war (bei Verwendung von Nickel—Zinkoxyd-Katalysatoren meist nach 6—8 Stunden), wurde die Temperatur auf 130° erhöht. Nach weiteren 5—6 Stunden war die Hydrierung dann meistens beendet.

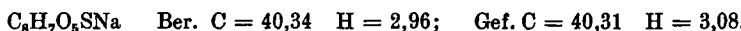
Das Lösungsmittel wurde durch Einengen im Vakuum entfernt und das zurückbleibende hellgelbe Gemisch der Polyalkohole im Ölpumpen-Vakuum beim Druck von durchschnittlich 1—3 mm destilliert. Bei der zähflüssigen Glycerin- und Erythrit-Fraktion wurde der steil abfallende Kühler mit warmem Wasser beschickt. Glykol und Glycerin wurden in Form der Di- bzw. Tribenzoate identifiziert (F. 72° bzw. 76—77°), Erythrit als Dibenzalverbindung (F. 205°).

¹²⁾ G. BERTRAND, Bull. Soc. chim. France (3) **35**, 1285 (1906).

Darstellung der Katalysatoren

Benzoylcarbinol: Benzoylcarbinol-acetat¹³⁾ wurde nach ROTHE⁶⁾ mit der 20fachen Menge 1proz. Schwefelsäure 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt, die Lösung mit etwas Tierkohle versetzt und heiß filtriert. Beim langsamen Abkühlen schied sich das Carbinol in reinweißen Kristallen ab, die durch Umkristallisieren aus Äther oder Petroläther wasserfrei erhalten wurden. F. 86°.

Benzoylcarbinol-p-sulfosäure: Acetophenon-p-sulfosäure¹⁴⁾ wurde als Na-Salz in der 20fachen Menge Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur allmählich mit zwei Äquivalenten Brom versetzt. Die Reaktion setzte sehr langsam ein, verlief dann aber mit rasch zunehmender Geschwindigkeit. Eine Isolierung der ω -Bromacetophenon-p-sulfosäure war nicht erforderlich, sondern es wurde die wahrscheinlich schon während der Bromierung einsetzende Hydrolyse zur Benzoylcarbinol-p-sulfosäure durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Anschließend wurde mit Sodalösung neutralisiert und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und aus verdünntem Methanol umkristallisiert. Eine zweite, weniger reine Fraktion konnte aus der Mutterlauge durch Ausfällung mit Methanol erhalten werden. Gesamtausbeute etwa 70%.



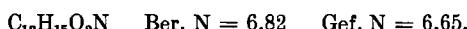
p-Acetamino-benzoylcarbinol¹⁵⁾: Aus p-Acetamino- ω -chloracetophenon über das Acetat. F. 181°. Analog das p-Amino-benzoylcarbinol¹⁵⁾. F. 165°.

Phenacyl-anilin¹⁶⁾: Aus ω -Bromacetophenon und Anilin. F. 99°.

Phenacyl-p-phenetidin¹⁷⁾: Aus ω -Bromacetophenon und p-Phenetidin. F. 98°.

Phenacyl-morpholin: Äquimolekulare Mengen Morpholin und ω -Bromacetophenon wurden in alkoholischer Lösung (1/10 Mol in 100 cm³) 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen schied sich das Phenacyl-morpholin-bromhydrat in hellgelben Kristallen ab und war nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol völlig rein. Ausbeute 65%. F. 230° (Zersetzung). Das Verfahren von BAHNER¹⁸⁾, nach dem ohne Lösungsmittel gearbeitet wird, führte nicht zum Ziel.

Die freie Base wurde durch Ätherextraktion einer alkalischen Lösung des Bromhydrats gewonnen. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels kristallisierte das Phenacyl-morpholin in kleinen Säulen. F. 58°.



Phenacyl-acetamid¹⁹⁾: Aus ω -Amino-acetophenon-chlorhydrat²⁰⁾ und Essigsäureanhydrid. F. 86°.

Phenacyl-benzamid²¹⁾: Aus ω -Amino-acetophenon-chlorhydrat, Benzoylchlorid und Natronlauge. F. 124°.

¹³⁾ W. MADELUNG u. H. E. OBERWEGNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 934 (1932).

¹⁴⁾ A. WAHL u. J. ROLLAND, Ann. chim. (10) **10**, 32 (1928).

¹⁵⁾ F. KUNCKELL, Ber. dtsch. pharm. Ges. **21**, 419 (1911).

¹⁶⁾ A. BISCHLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2865 (1892).

¹⁷⁾ F. KUNCKELL, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 376 (1897).

¹⁸⁾ C. T. BAHNER, E. KITE, F. PIERCE, L. M. RIVES, M. D. PICKENS u. C. MYERS, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4011 (1951).

¹⁹⁾ S. GABRIEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1283 (1910).

²⁰⁾ C. MANNICH u. F. L. HAHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1545 (1911).

²¹⁾ A. PICTET u. A. GAMS, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2387 (1910).

Phenacyl-Derivate von Anionenaustauschern: Das in einer Korngröße kleiner als 0,2 mm vorliegende Aminharz wurde in Alkohol suspendiert und mit einem Überschuss an ω -Bromacetophenon 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die erforderliche Menge an ω -Bromacetophenon wurde auf Grund der Kapazität des jeweils eingesetzten Aminharzes errechnet. (Auf 50 g Wofatit N, Gesamtgewichtskapazität 4,2 mVal/g, wurden z. B. 25 g ω -Bromacetophenon verwendet.) Nach beendeter Reaktion wurde das Harz abfiltriert und zur Herauslösung von nicht umgesetztem ω -Bromacetophenon mit Alkohol extrahiert. Die bei der Reaktion gebildete Bromwasserstoffsäure wurde durch Behandeln mit verd. Natronlauge entfernt. Anschließend wurde mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Das Äquivalentgewicht des fertigen heterogenen Katalysators betrug bei Verwendung von Polyaminostyrol 295 g, bei Verwendung von Wofatit N 590 g und bei Wofatit MD 625 g.

Acylamino-Verbindung aus Amberlite XE 64 und p-Amino-benzoylcarbinol: Das Carbonsäure-Harz Amberlite XE 64 wurde mit Thionylchlorid in das Säurechlorid überführt²²⁾. Der Chlorgehalt des Harzes betrug 20,5%. Es wurde in Benzol suspendiert und mit zwei Äquivalenten p-Amino-benzoylcarbinol-acetat vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Anschließend wurde filtriert und das nicht umgesetzte p-Amino-benzoylcarbinol sowie das Amin-chlorhydrat durch Extraktion mit Methanol entfernt. Die Analyse des Harzes ergab einen Stickstoffgehalt von 3,22%. Die Ausbeute betrug demnach 76% der Theorie und das Äquivalentgewicht des fertigen Katalysators 435 g.

²²⁾ N. GRUBHOFER u. L. SCHLEITH, Naturwiss. **40**, 508 (1953).

Rostock, Institut für Katalyseforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin und Halle (Saale), Institut für organische Chemie an der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1955.