

HANDBUCH DER KATALYSE

BAND I

SIEBENTER BAND
KATALYSE IN DER ORGANISCHEN
CHEMIE
II

HANDBUCH DER KATALYSE

HERAUSGEGEBEN
VON
G.-M. SCHWAB
ATHEN

SIEBENTER BAND:
KATALYSE
IN DER ORGANISCHEN CHEMIE

SCHRIFTFÜHRUNG:
R. CRIEGEE
KARLSRUHE

ZWEITE HÄLFTE



SPRINGER-VERLAG WIEN GMBH

1943

KATALYSE IN DER ORGANISCHEN CHEMIE

BEARBEITET VON

F. ADICKES · E. BARONI · M. BÖGEMANN · J.W. BREITENBACH
R. CRIEGEE · K. HASSE · G. HESSE · H. HOPFF · H. G. HUMMEL
F. KLAGES · W. KRABBE · J. LINDNER · E. B. MAXTED
H.L. DU MONT · O. NEUNHOEFFER · A. PONGRATZ · A. RIECHE
H. SCHMID · A. SCHÖBERL · R. SEKA · W. THEILACKER
G. TRIEM · M. ULMANN · H. A. WEIDLICH · K. ZIEGLER

SCHRIFTFÜHRUNG:

R. CRIEGEE

KARLSRUHE

MIT 75 ABBILDUNGEN IM TEXT

ZWEITE HÄLFTE



SPRINGER-VERLAG WIEN GMBH

1943

ISBN 978-3-7091-5888-3 ISBN 978-3-7091-5938-5 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-7091-5938-5

**ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN**

**COPYRIGHT 1943 BY SPRINGER-VERLAG WIEN
URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI SPRINGER-VERLAG OHG IN VIENNA 1943
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1ST EDITION 1943**

Inhaltsverzeichnis.

Erste Hälfte.

Allgemeiner Teil.

	Seite
Säure-Basen-Katalyse. Von Professor Dr. HERMANN SCHMID, Wien (Mit 4 Abbildungen)	1
Katalyse durch Komplexbildung. Von Dozent Dr. GERHARD HESSE, Marburg a. d. L. (Mit 4 Abbildungen)	68
Katalyse durch Alkalimetalle und metallorganische Verbindungen. Von Professor Dr. KARL ZIEGLER, Halle a. d. S.	106
Peroxyde als Katalysatoren. Von Professor Dr. ALFRED RIECHE, Wolfen... ..	136
Organische Katalysatoren. Von Dr. GEORG TRIEM, Ludwigshafen a. Rh. (Mit 2 Abbildungen)	171

Spezieller Teil.

Isomerisierung. Von Professor Dr. WALTER THEILACKER, Tübingen	192
Polymerisation und Depolymerisation.	
Allgemeiner Teil. Von Dr. JOHANN WOLFGANG BREITENBACH, Wien (Mit 10 Abbildungen)	304
Praktischer Teil. Von Dr. EUGEN BARONI, Wien (Mit 4 Abbildungen)	344
Oxydation und Reduktion.	
Oxydation mit molekularem Sauerstoff in flüssiger Phase. Von Professor Dr. ALFONS SCHÖBERL, Würzburg	479
Oxydation in der Gasphase. Von Professor Dr. ALFRED PONGRATZ, Berlin-Dahlem	549
Oxydation mit gebundenem Sauerstoff. Von Professor Dr. RUDOLF CRIEGEE, Karlsruhe	588
Dehydrierung unter Abspaltung von Wasserstoff. Von Professor Dr. OTTO NEUNHOEFFER, Breslau	605
Hydrierung mit molekularem Wasserstoff. Von Professor Dr. E. B. MAXTED, Bristol (Mit 22 Abbildungen)	622
Sterischer Verlauf der katalytischen Hydrierung. Von Dozent Dr. H. A. WEIDLICH, Berlin	749
Sonstige Reduktionen. Von Professor Dr. OTTO NEUNHOEFFER, Breslau ..	771
Oxydoreduktion. Von Professor Dr. OTTO NEUNHOEFFER, Breslau ...	780

Zweite Hälfte.

Spezieller Teil (Fortsetzung).

Anlagerungsreaktionen. Von Professor Dr. REINHARD SEKA, Graz	1
Zerfallsreaktionen. Von Dr. habil. MAX ULMANN, Berlin-Dahlem (Mit 11 Abbildungen)	150
Substitution. Von Professor Dr. FRIEDRICH KLAGES, München	222

	Seite
Bildung und Spaltung von Organo-oxyden. Von Professor Dr. FRIEDRICH KLAGES, München	289
Kondensation I. Teil. Kondensation unter Bildung von C—C-Bindungen ohne Abspaltung von Atomen oder Gruppen. Von Professor Dr. FRANZ ADICKES, Berlin und Dozent Dr. habil. HANS L. DU MONT, Danzig	344
Kondensation II. Teil. Kondensation unter Bildung von C—C-Bindungen bei gleichzeitiger Abspaltung von Atomen oder Gruppen.	
Kondensation unter Abspaltung von Wasser. Von Dozent Dr. H. A. WEIDLICH, Berlin	404
Kondensation unter Abspaltung von Alkohol. Von Professor Dr. FRANZ ADICKES, Berlin	445
Kondensation unter Abspaltung von Halogenwasserstoff. Von Dr. HEINRICH HOPFF, Ludwigshafen a. Rh.	470
Kondensation unter Abspaltung verschiedener Atome oder Gruppen. Von Dr. KURT HASSE, Karlsruhe	493
Kondensation III. Teil.	
Polykondensationen. Von Dr. EUGEN BARONI, Wien (Mit 7 Abbildungen)	517
Kondensation unter Bildung anderer als C—C-Bindungen. Von Professor Dr. WALTER KRABBE, Berlin	546
Vulkanisation. Von Dr. MAX BÖGEMANN, Leverkusen	569
Elementaranalyse. Von Professor Dr. JOSEF LINDNER, Innsbruck (Mit 6 Ab- bildungen)	584
Katalytische Prozesse in der organischen Großtechnik.	
Von Dr. H. G. HUMMEL, Mannheim (Mit 5 Abbildungen)	614
Sachverzeichnis	650
Katalysatorenverzeichnis	756
Namenverzeichnis	855

Anlagerungsreaktionen.

Von

REINHARD SEKA, Graz.

Inhaltsverzeichnis.

Allgemeiner Teil.		Seite
Einteilung des Stoffes		4
Katalytische Einflüsse auf Anlagerungsreaktionen		4
Wirkung des Katalysators auf den Reaktionsmechanismus		5
Reaktionsmechanismen der Anlagerungsreaktionen		6
Lösungsmiteleinflüsse		10
Spezieller Teil.		
A. Anlagerung von Halogenen		11
I. Anlagerung an zweifache Atombindungen		11
1. Reaktionen in der flüssigen Phase		12
a) Olefine und verschiedene ungesättigte aliphatische Verbindungen		12
b) Aromatische Systeme		14
2. Reaktionen in der Gasphase		14
II. Anlagerung an dreifache Atombindungen		16
1. Dihalogen-äthylene		16
2. Tetrahalogen-äthan		17
III. Anlagerung von Halogen an Kohlenoxyd		18
a) Chlor		18
b) Brom		21
B. Anlagerung von Halogenwasserstoff		21
I. Anlagerung an zweifache Atombindungen		21
1. Äthylen		22
a) Fluorwasserstoff		22
b) Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff		22
Reaktionen in der flüssigen Phase		22
Reaktionen in der Gasphase		23
2. Propylen und höhere Olefine		25
Peroxydeffekt		25
3. Diene		28
a) Chlorwasserstoff		28
b) Bromwasserstoff		29
4. Terpene		30
5. Ungesättigte Säuren		30
6. Keten		31
II. Anlagerung an dreifache Atombindungen		31
1. Acetylen		31
a) Reaktionen in der flüssigen Phase		32
Vinylhalogenide		32
Dihalogenäthane		32
b) Reaktionen in der Gasphase		33

	Seite
2. Alkine	35
3. Monovinylacetylen und Divinylacetylen	35
C. Anlagerung von Wasser	37
I. Anlagerung an zweifache Atombindungen	37
1. Einfache Olefine	37
a) Alkoholbildung	37
Reaktionen in der flüssigen Phase	37
Reaktionen in der Gasphase	44
b) Ätherbildung	47
2. Terpene	48
3. α - β -ungesättigte Aldehyde	50
4. Ungesättigte Säuren	50
5. Kohlenoxyd	51
II. Anlagerung an dreifache Atombindungen	54
1. Anlagerung an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen	54
a) Acetylen	54
Reaktionen in der flüssigen Phase	54
Reaktionen in der Gasphase	58
b) Alkine	62
c) Tertiäre Acetylenalkohole	63
d) Acetylen-carbonsäuren	64
e) Vinylacetylen	64
f) Diacetylen	65
2. Anlagerung an Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindungen	66
a) Nitrile	66
b) Cyanamid	68
c) Dinitrile (Dicyan)	70
D. Anlagerung von hydroxylgruppentragenden organischen Verbindungen	71
I. Anlagerung an zweifache Atombindungen	71
1. Alkohole an Olefine	71
2. Phenole an Olefine	73
3. Alkohole an Terpene	74
4. Alkohole und Phenole an Vinyläther bzw. Enoläther	75
5. Alkohole und Phenole an Diene	76
6. Alkohole an Allen	77
7. Alkohole an ungesättigte Aldehyde	77
8. Alkohole an ungesättigte Ketone	77
9. Alkohole an ungesättigte Säuren	78
10. Alkohole an ungesättigte Nitrile	78
11. Alkohole an ungesättigte Nitroverbindungen	78
12. Alkohole an Kohlenoxyd	79
13. Alkohole an Phenylformylessigester	80
14. Alkohole an Ketene	80
15. Alkohole an Isocyansäureester	81
II. Anlagerung an dreifache Atombindungen	82
1. Acetylen	82
a) Reaktionen in der flüssigen Phase	82
b) Reaktionen in der Gasphase	85
2. Substituierte Acetylene	86
3. Acetylen-carbonsäuren und Derivate	88
4. Diacetylene	89
5. Vinylacetylen	89
6. Nitrile	90

	Seite
E. Anlagerung organischer Säuren	91
I. Anlagerung an zweifache Atombindungen	91
1. Olefine	91
2. Terpene, hydroaromatische Verbindungen	95
3. Diene	97
4. Vinylester	97
5. Lactonbildung ungesättigter Säuren	97
II. Anlagerung an dreifache Atombindungen	99
1. Acetylen	99
a) Reaktionen in der flüssigen Phase	99
b) Reaktionen in der Gasphase	103
2. Alkine	103
3. Vinylacetylen	104
F. Anlagerung von Schwefel und schwefelhaltigen Verbindungen..	105
1. Anlagerung von Schwefel an ungesättigte Verbindungen	105
2. Anlagerung von Schwefelchloriden an Äthylen	105
3. Anlagerung von Schwefelwasserstoff	105
a) an zweifache Atombindungen	105
b) an dreifache Atombindungen	108
α) Acetylen	108
β) Nitrile	109
γ) Cyanamid	109
4. Anlagerung von Mercaptanen und anderen Thiokörpern	109
a) an zweifache Atombindungen	109
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	109
α - β ungesättigte Ketone	111
b) an dreifache Atombindungen	112
Acetylen	112
Substituierte Acetylene	112
5. Anlagerung von Thioglykolsäuren	113
6. Anlagerung von Schwefeldioxyd und Bisulfiten	113
a) Kohlenwasserstoffe	113
α) Anlagerung von Schwefeldioxyd	113
β) Anlagerung von Bisulfiten	114
b) Ungesättigte Ketone und Säuren	114
7. Anlagerung von Sulfinsäuren an Acetylen	115
8. Anlagerung von Schwefelsäure an Olefine	115
G. Anlagerung von Ammoniak und Aminen	120
I. Anlagerung an zweifache Atombindungen	120
1. Olefine	120
2. Diene	120
3. α - β -ungesättigte Ketone	120
4. Ungesättigte Säuren	121
5. Alkylensulfone, Alkylensulfoxide	122
6. Isocyansäureester	122
7. Senföle	123
II. Anlagerung an dreifache Atombindungen	123
1. Acetylen	123
2. Alkine	126
3. Acetylenalkohole	126
4. Nitrile	127
5. Cyanamid	127

	Seite
H. Anlagerung verschiedener Stoffe	127
1. Anlagerung von Alkalimetall	127
2. Anlagerung von Magnesium (katalytische Einflüsse bei der Bildung gemischter Organomagnesiumverbindungen)	129
3. Anlagerung von Siliciumtetrachlorid	137
4. Anlagerung von Arsenhalogeniden	137
5. Katalytische Einflüsse bei der Bildung von Oniumverbindungen ...	139
a) Ammoniumsalze	139
b) Phosphonium-, Arsonium-, Stiboniumsalze	143
c) Oxoniumsalze	143
d) Sulfoniumsalze	144
6. Katalytische Einflüsse bei der Bildung von Phthalocyaninen	144
7. Anlagerung von Quecksilberacetat	146
Patentverzeichnis	146

Allgemeiner Teil.

Einteilung des Stoffes. Der folgende Beitrag des Handbuches der Katalyse beschreibt im Gebiete der organischen Verbindungen den Einfluß von Katalysatoren auf den Verlauf von Anlagerungsreaktionen an ungesättigte Systeme. Es ist dabei vorgesehen, nur jene Anlagerungsreaktionen zu behandeln, bei denen sich

1. im Anlagerungsprodukt keine neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen bilden und

2. auch nach erfolgter Anlagerung keine weiteren Veränderungen im Molekül, wie Umlagerungen oder Abspaltungen, eintreten.

Als Katalysatoren kommen nur definierte anorganische und organische Stoffe unter Ausschluß der Fermente in Frage.

Jene Anlagerungsreaktionen, bei denen im Verlaufe der Anlagerung sich neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen bilden, sind dem Beitrage von ADICKES und DU MONT über Kondensationsreaktionen vorbehalten. Das Gebiet der katalytischen Hydrierung behandelt MAXTED in einem besonderen Abschnitt; es wird deshalb hier nicht besprochen.

Die Einteilung des Stoffes erfolgt nach den Anlagerungsreaktionen an die verschiedenen ungesättigten Systeme, wobei sowohl die homogene als auch die heterogene Katalyse berücksichtigt werden. In den einzelnen Kapiteln werden zuerst immer die Reaktionen in der flüssigen Phase und dann die Reaktionen in der gasförmigen Phase behandelt. Die Gruppierung der Katalysatoren bei den einzelnen Reaktionen ergibt sich aus der Eigenart der Reaktion und dem Stande der Erforschung der Katalysatorwirkung.

Katalytische Einflüsse auf Anlagerungsreaktionen. Die Erforschung der Wirkung der Katalysatoren bei den Anlagerungsreaktionen ist in allen Teilen dieses Gebietes durchaus nicht gleich weit fortgeschritten. In vielen Fällen muß man sich damit begnügen, rein empirisch festzustellen, daß einzelne Reaktionen, die unter normalen Bedingungen ohne wesentlichen Umsatz bleiben, nach dem Zusatz von Katalysatoren beträchtliche Reaktionsumsätze aufweisen. Insbesondere zahlreiche Angaben aus der umfangreichen Patentliteratur können hier nur in allgemeiner Form als Aufzählung der empirischen Befunde der Katalyse und der Katalysatoren wiedergegeben werden. Oft ist es auf Grund der Literatur- oder Patentangaben nicht einmal möglich exakt festzustellen, ob eine Anlagerungsreaktion durch wahre Katalyse oder durch sonstige Einflüsse, wie Stufenreaktionen, Lösungsmiteleinflüsse oder „Hilfsstoffe“, nach R. KUHN¹ so verändert wird, daß jetzt erhöhte Umsätze auftreten.

¹ Chemiker-Ztg. 61, 17 (1937).

Wirkung des Katalysators auf den Reaktionsmechanismus. Da die Anlagerungsreaktionen im allgemeinen nicht sehr kompliziert und unübersichtlich sind, kann man grundsätzlich über die Wirkung der Katalysatoren folgendes festhalten:

Der Katalysator ist ein Stoff, der, ohne selbst im Endprodukt zu erscheinen, die Geschwindigkeit ändert, mit der die Reaktion ihrem Gleichgewichte zustrebt. Im Sinne der zuerst von A. MITTASCH¹ in allgemeinste Form gebrachten Zwischenreaktionstheorie der Katalyse schafft der Katalysator durch seine aktive Vermittlung einen neuen Reaktionsweg über Zwischenreaktionen oder Zwischenverbindungen. Dieser neue Reaktionsweg führt zu einem rascheren Gesamtverlauf der Reaktion als die Umsetzung der Moleküle ohne Mitwirkung des Katalysators. Die Anlagerungsreaktion selbst verläuft durch den Eingriff des Katalysators über verschiedene Teilvorgänge; dabei sind sowohl *chemische* als auch *physikalische* Teilvorgänge mit charakteristischen Geschwindigkeiten möglich. Die Aufhellung der Teilvorgänge, die den Gesamtverlauf der katalysierten Reaktion bilden, ist nur dann möglich, wenn der wahre Verlauf der chemischen Reaktionen selbst genau erforscht ist. Die abschließende Aufklärung der Reaktionsmechanismen ist demnach die Grundlage für das Verständnis der Katalyse. Über die Erforschung des wirklichen Verlaufes der chemischen Reaktionen ist hier vor allem festzustellen, daß die meisten chemischen Vorgänge sich nicht nach den Bruttoformeln als *einaktige* Prozesse vollziehen. Die nur die Anfangs- und Endprodukte berücksichtigenden Bruttoformeln sind vielfach das Ergebnis einer Reihe aufeinanderfolgender Teilreaktionen, die über verschiedene, oft nicht isolierbare Zwischenprodukte führen. Da die Zergliederung der Bruttoreaktion in „Urreaktionen nach A. SKRABAL“ zumeist noch nicht erfolgt ist, macht auch die Aufklärung der Katalyse bis in diese letzten Teilvorgänge der Reaktionen Schwierigkeiten. Es ist aber notwendig, die Bruttoreaktion bis in die letzten Elementarprozesse aufzulösen, wenn man die Wirkung des Katalysators bei der Schaffung neuer Elementarakte, die den Anstoß zu neuen Reaktionen geben, erkennen will. Die Erforschung der Wirkung des Katalysators hängt demnach in erster Linie von dem Stande ab, den die Erforschung der Elementarprozesse der chemischen Reaktionen erreicht hat. Da dieses Kapitel in allgemeinste Form von berufener Seite im Handbuch der Katalyse besprochen wird, braucht hier nicht näher darauf eingegangen zu werden, zumal die entscheidenden Erkenntnisse über diese Vorgänge nicht im Bereiche der Anlagerungsreaktionen gewonnen wurden.

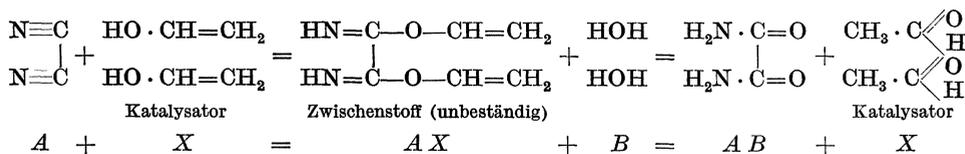
Für die Anlagerungsreaktionen soll hier vielmehr nur gezeigt werden, welche Vorstellungen man über die Teilvorgänge entwickeln kann, die im Gesamtverlauf der Reaktion durch die chemischen und physikalischen Einflüsse auftreten können.

1. Der Katalysator bildet mit einem Reaktionspartner eine *chemische* Verbindung, einen Zwischenstoff, dessen besondere Reaktionsfähigkeit nun den neuen Reaktionsweg eröffnet. Unter dem Einfluß der Molekularkräfte des Katalysators reagiert nun der Zwischenstoff mit dem anzulagernden Molekül. Am Ende der Reaktion wird der Katalysator wieder freigelegt; in der Beschreibung der Bruttoreaktion scheint er demnach gar nicht auf. Für diesen Fall der sogenannten *Hauptvalenzkatalyse* hat bei den Anlagerungsreaktionen W. LANGENBECK² besonders eindrucksvolle Beispiele erbracht. Bei der Wasseranlagerung an Dicyan unter Mitwirkung von Acetaldehyd als Katalysator konnte er den

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 23ff. (1926).

² Die organischen Katalysatoren, S. 32. Berlin: Springer 1935.

Mechanismus der Katalysatorwirkung eindeutig aufklären. Die Reaktion verläuft dabei über folgende Zwischenstufen: Der Katalysator Acetaldehyd vereinigt sich zuerst in der Enolform als Vinylalkohol mit dem Dicyan zum Oxalimino-divinyläther. Dieser sehr unbeständige Zwischenstoff geht unter Wasser-



aufnahme in das Reaktionsendprodukt, das Oxamid, über. Dabei wird der Katalysator Acetaldehyd wieder in Freiheit gesetzt.

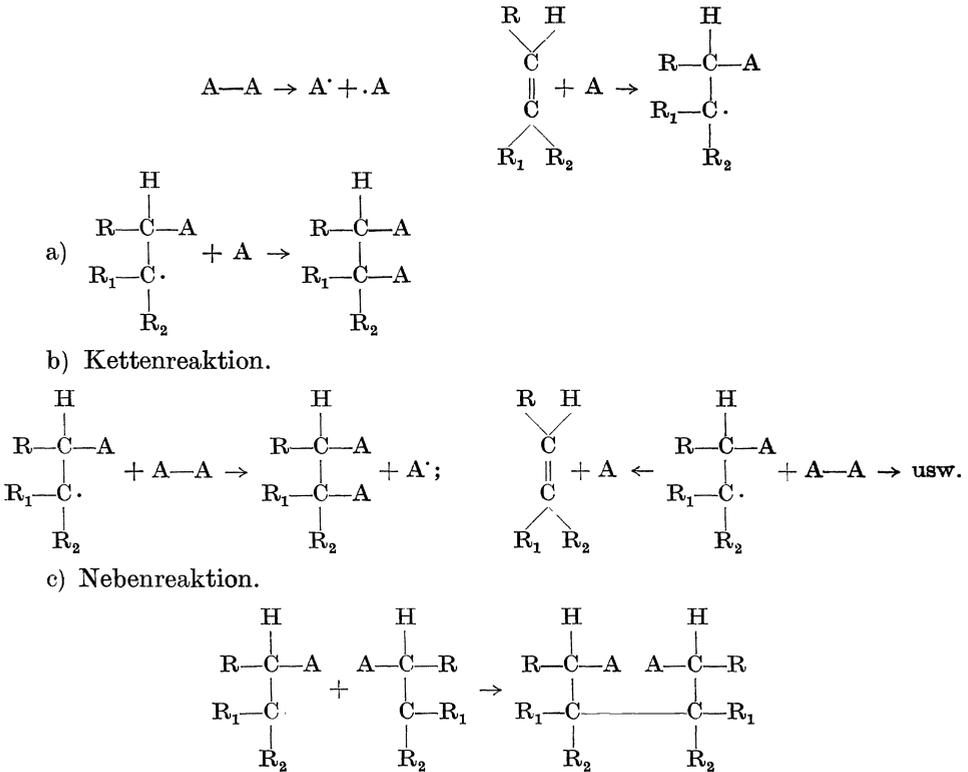
Die Anlagerung von Alkohol an Diphenylketen in Gegenwart von Chinolin als Katalysator (siehe S. 80 ff.) oder die über quecksilberhaltige Zwischenstufen verlaufende Wasseranlagerung an Acetylen in Gegenwart von Säuren und Quecksilberverbindungen (siehe S. 54 ff.) oder die Anlagerung von Wasser, Alkohol oder Fettsäuren an bestimmte Olefine unter dem katalytischen Einfluß starker Säuren (siehe S. 37 ff., 75 ff., 91 ff.) sind weitere Beispiele für Hauptvalenzkatalysen. Die Beständigkeit und Lebensdauer der einzelnen Zwischenstoffe ist bei den Anlagerungsreaktionen sehr verschieden. Die Isolierung und Identifizierung der Zwischenstoffe gelingt wegen der besonderen Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen nur in ganz seltenen Fällen.

2. Der Katalysator kann auch durch *physikalische* Einflüsse auf die Reaktionspartner und damit auch auf den Reaktionsverlauf entscheidend einwirken. Dabei braucht man nicht nur die im Bereiche der heterogenen Katalyse besonders wichtigen Adsorptionserscheinungen in Betracht zu ziehen; sondern die Wirkung des Katalysators kann auch darin bestehen, daß er die Reaktionsfähigkeit des Moleküls z. B. durch Dehnung oder Verzerrung erhöht. Durch spezifisch wirkende Katalysatoren können dabei auswählend nur ganz bestimmte Molekülbereiche deformiert, bzw. bestimmte für die Reaktion wichtige Einzelbindungen aktiviert werden. Da es dabei nicht notwendig ist, das ganze Molekül, sondern nur einzelne für die Reaktion wichtige Teile des Moleküls zu aktivieren, sind durch den Einfluß des Katalysators schon bei geringeren Aktivierungsenergien verschiedene Reaktionen möglich.

Zu diesen physikalischen Einflüssen der Katalysatoren gehören außer Adsorptionserscheinungen auch Dipolwirkungen, Polarisierungen von Bindungen, mesomere Verschiebungen, Dissoziations- und Ionisationserscheinungen. Hierher gehört auch der Fall, bei dem der Katalysator mit einem Reaktionspartner einen stark ionisierten Komplex bildet, der für die Anlagerung an die ungesättigte Gruppe geeigneter ist, als die nicht mit dem Katalysator in den Komplex eingebauten Moleküle. Schließlich kann der Katalysator besonders befähigt sein, Energie abzuleiten oder Energie auf andere zu aktivierende Moleküle zu übertragen.

Reaktionsmechanismen der Anlagerungsreaktionen. Bevor hier nun Beispiele für die physikalischen Einflüsse der Katalysatoren auf das Reaktionsgeschehen erörtert werden können, muß man in Betracht ziehen, daß die Anlagerungsreaktionen nach verschiedenen Reaktionsmechanismen verlaufen können. Die Formulierung der Anlagerungsreaktionen hängt von den Annahmen ab, die über den Zustand des ungesättigten Systems und über den Zustand jenes Moleküls oder Molekülteiles gemacht werden, der angelagert werden soll. Der Eingriff des Katalysators wird je nach dem Reaktionsmechanismus verschieden sein.

I. Das Molekül, das an die Doppelbindung angelagert werden soll, zerfällt durch entsprechende Einflüsse zuerst in die reaktionsfähigen Atome (Radikale). Das Elektronenpaar, das die Bindung vermittelt, wird dabei in zwei Einzel-



elektronen entkoppelt. Die Anlagerung der Atome an die Doppelbindung führt in der ersten Stufe zu einem Radikal, dessen Auftreten in einzelnen Fällen aus Nebenreaktionen oder Nebenprodukten erwiesen werden konnte (siehe S. 13). Dieses Radikal kann nun in verschiedener Weise weiterreagieren:

- Es kann mit einem zweiten Atom das Endprodukt der Anlagerung bilden.
- Im Wege einer Kettenreaktion kann sich das Radikal mit einem zweiten Molekül des anzulagernden Stoffes so umsetzen, daß einerseits das Anlagerungsprodukt und andererseits ein neues reaktionsfähiges Atom entsteht, das sich im weiteren Verlauf der Reaktionskette mit einem Molekül des ungesättigten Stoffes zum Radikal vereinigt, worauf nun derselbe Zyklus von neuem beginnt.
- In einer Nebenreaktion können sich auch zwei Radikale zu einem größeren dimeren Reaktionsprodukt vereinigen.

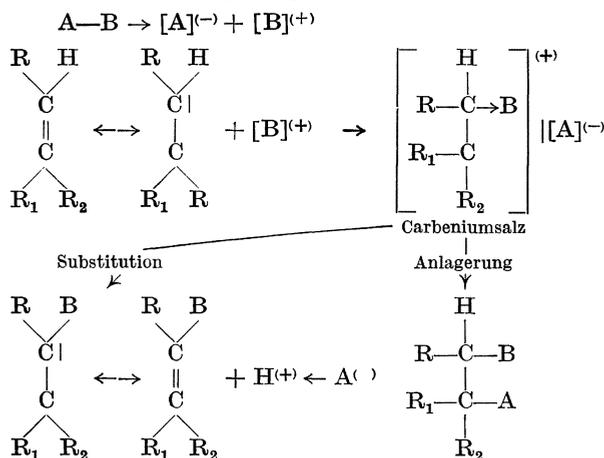
Bei diesem Reaktionsschema sind die Träger der Reaktion die Atome (Radikale) des anzulagernden Stoffes und die aus den Atomen und den Doppelbindungssystemen als Zwischenprodukte auftretenden Radikale. Beispiele für Anlagerungsreaktionen mit *atomarem* Verlauf sind die Anlagerung von katalytisch angeregtem Wasserstoff an Doppelbindungen, die Halogenanlagerung an Doppelbindungen unter Lichteinfluß oder die Anlagerung von Natrium an Doppelbindungssysteme. Weiter muß insbesondere bei Reaktionen, die bei hohen Temperaturen in der Gasphase durchgeführt werden, mit dem Auftreten von Radikalen und Atomen gerechnet werden.

Bei dieser Reaktionsform kann der Katalysator folgende Rolle spielen:

1. Der Katalysator kann die Bildung besonders reaktionsfähiger Atome aus dem Molekül erleichtern. Mit Hilfe des Katalysators kann die in der unkatalysierten Reaktion ungeteilte Aktivierungsenergie in kleinere Beträge unterteilt werden. Die Dissoziationsenergie des Chlors in zwei Chloratome wird dadurch verkleinert, daß durch den Zusatz von Jod mit einer kleineren Aktivierungsenergie Chlor-Jod gebildet wird, das wieder mit einer kleineren Aktivierungsenergie in die Chlor- und Jodatome zerfällt (siehe S. 13).

2. In gewissem Sinne gehören die Kettenreaktionen selbst zu den katalysierten Reaktionen; denn bei ihnen bilden sich die reaktionsbeschleunigenden Stoffe aus den Ausgangsprodukten und verschwinden am Ende der Kette wieder in den Endprodukten der Reaktion. Die Funktion des Katalysators geht bei der Kettenreaktion ständig auf neue Atome oder Radikale über, die sich aus den reagierenden Molekülen bilden. Der Unterschied zwischen den übrigen katalysierten Reaktionen besteht nur darin, daß bei der Kettenreaktion die die Katalysatorfunktion tragenden Zwischenstoffe aus den reagierenden Molekülen selbst gebildet werden, während der Katalysator sonst ein selbständiges, chemisches Individuum ist, das in den Reaktionszyklus eingreift.

II. Das zweite Reaktionsschema deutet den Verlauf der Anlagerungsreaktion als *ionogene* bzw. *kryptoionogene* Reaktion. H. MEERWEIN¹ hat den Ausdruck *kryptoionogene* Reaktion für jene organischen Reaktionen geprägt, die man als Ionenreaktionen auffassen darf, wenn auch die Fähigkeit der Reaktionspartner zur Ionenbildung nicht unmittelbar durch Leitfähigkeitsmessungen nachzuweisen ist. F. ARNDT, B. EISTERT, CH. K. INGOLD und R. ROBINSON haben die Elektronentheorie der Valenz zur Erklärung der Reaktionsfähigkeit organischer Verbindungen in der flüssigen Phase ausgewertet. Der Begriff *Polarität* und der Begriff *Polarisierbarkeit*² erlauben die Reaktionsfähigkeit zahlreicher organischer Verbindungen zu erklären. Dabei sieht man die Polarisierbarkeit als ein Vorstadium der Ionisation an, während der Grenzzustand der Polarisierung der einfachen Bindungen die Dissoziation in Ionen wäre. Eine zusammenfassende Darstellung aller dieser Anschauungen hat B. EISTERT³ in seinem Buche „Tautomerie und Mesomerie“ gegeben. Zur Erklärung der Anlagerungsreaktionen nimmt man nun folgendes an:



¹ Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 897.

² Siehe auch z. B. G. WITTIG: Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 471 (1936); Chem. Zbl. 1936 I, 4132 (über die Polarisierbarkeit der Äthylenbindung).

³ Tautomerie und Mesomerie, Gleichgewicht und Resonanz. Stuttgart: Ferdinand Enke 1938. — Siehe auch EUGEN MÜLLER: Neuere Anschauungen der organischen Chemie. Berlin: Springer 1940.

Das Molekül, das an die Doppelbindung angelagert werden soll, dissoziiert in Ionen; dabei verbleibt das gemeinsame Elektronenpaar bei der einen Gruppe des sich in Anion und Kation spaltenden Moleküls. Um nun mit den Ionen reagieren zu können, muß die Doppelbindung im Rahmen der mesomeren Grenzzustände in die polare, zwitterionische Form übergehen, in der an einem Kohlenstoffatom der Doppelbindung das einsame Elektronenpaar, am zweiten Kohlenstoffatom die entsprechende Lücke vorliegen. Die Anlagerungsreaktion vollzieht sich nun so, daß das einsame Elektronenpaar der Doppelbindung mit dem Kation des anzulagernden Molekülteiles sich zuerst unter Bildung eines *Carbeniumsalzes* vereinigt. Die in diesem Carbeniumsalz am zweiten Kohlenstoffatom der Doppelbindung vorhandene Valenzlücke (Sextett) strebt nun danach, sich dadurch aufzufüllen, daß das einsame Elektronenpaar des Anions des anzulagernden Molekülteiles in die Lücke eintritt. Dabei bildet sich das normale Anlagerungsprodukt.

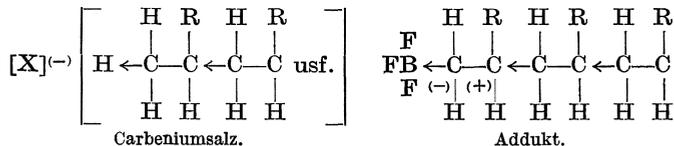
Allerdings kann das Anion auch so mit dem Carbeniumion reagieren, daß diesem Ion ein Proton entzogen und dadurch im Molekül eine Doppelbindung gebildet wird. Als Endprodukt dieses Prozesses entsteht dann kein Additionsprodukt, sondern ein Substitutionsprodukt.

Bei diesem Reaktionsschema müssen demnach wenigstens vorübergehend beide Komponenten, aus denen sich das Anlagerungsprodukt bilden soll, ionoid bzw. kryptoionoid werden: die Doppelbindung durch Polarisierung und das anzulagernde Molekül durch Dissoziation.

Die Katalysatoren können bei diesem Reaktionsschema der Anlagerungsreaktionen verschieden wirken:

1. Der Katalysator kann die Doppelbindung dadurch aktivieren, daß er die Elektronenverteilung umordnet, d. h. daß er die Doppelbindung polarisiert. Dadurch erleichtert er die Ausbildung zwitterionischer Grenzlagen, die eine Voraussetzung für die Reaktion bilden.

Es ist bekannt, daß die Polymerisation von Äthylenen nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Halogenide, wie Borfluorid, Aluminiumchlorid oder Zinntetrachlorid katalysiert werden kann. B. EISTERT¹ erklärt diesen katalytischen Effekt dadurch, daß aus dem Olefin und dem Halogenid Carbeniumsalze bzw. Addukte entstehen, die durch die Polarisierung der Doppelbindung eine Oktettlücke besitzen und nun weitere Äthylenmoleküle polarisieren und einlagern können.



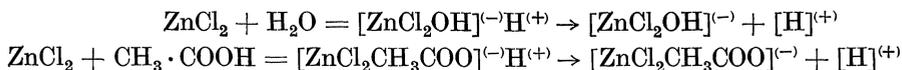
Die polarisierende Wirkung dieser Art von Katalysatoren erklärt EISTERT dadurch, daß sie unausgefüllte Außenelektronenschalen besitzen, in die sie das π -Elektronenpaar des Äthylens einlagern können.

Zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung ist es gar nicht notwendig, daß sich wirklich die Addukte bilden; es genügt oft schon die gegenseitige Polarisierung von ungesättigtem System und Katalysator.

2. Der Katalysator kann auch die Ionisation des anzulagernden Moleküles durch Komplexbildung erleichtern; er kann eine auswählende Aktivierung einer einzelnen Bindung, in diesem Falle der ionisierbaren Bindung herbeiführen. Die

¹ Tautomerie und Mesomerie, S. 107. 1938.

umfassenden Untersuchungen von H. MEERWEIN¹ haben gezeigt, daß die Ionisation von Stoffen, wie Alkohol, Wasser oder Essigsäure, die sonst nicht oder nur schwach ionisiert sind, durch Komplexbildung so stark gesteigert werden kann, daß sie sich an ungesättigte Systeme anlagern können. Die Halogenwasserstoffsäuren zeigen z. B. mit Metallhalogeniden, wie SnCl₄, SbCl₅, SbCl₃, FeCl₃, AlCl₃, HgCl₂, sehr beträchtliche Aciditätssteigerungen. H. MEERWEIN nennt jene Stoffe, die die Fähigkeit haben, Anionen von nur ganz schwach dissoziierenden Verbindungen zu Komplexen zu binden, in denen das Dissoziationsgleichgewicht zugunsten der Ionenbildung verschoben ist, *Ansolvosäuren*. Beispiele für derartige Komplexe sind: die Hydroxosäure aus Chlorzink und Wasser (siehe S. 39),



die Chlorzinkessigsäure (siehe S. 92, 96) oder das Borfluoriddihydrat (siehe S. 39), das Borfluoriddialkoholat (siehe S. 73) und die Borfluoridessigsäure (siehe S. 93).

Da die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit durch die Ansolvosäuren letzten Endes auf die Bildung dissoziationsfähiger und damit saurer Komplexe zurückzuführen ist, hat man diese Form der Katalyse auch als eine Art Säurekatalyse bezeichnet.

Lösungsmiteleinflüsse. Die hier entwickelten theoretischen Vorstellungen über den Verlauf der Anlagerungsreaktionen berücksichtigen noch nicht den rein mechanischen Vorgang der Reaktion. Die Fragen der Einordnung der Elementarprozesse im Sinne der Stoßtheorie der Reaktionen oder die Verteilung der Aktivierungsenergie auf die Teilvorgänge sind nur bei einzelnen katalysierten Anlagerungsreaktionen als teilweise geklärt anzusehen. Im Falle der homogenen Katalyse werden die Prozesse noch durch die *Lösungsmiteleinflüsse*, im Falle der heterogenen Katalyse durch die Erscheinungen der *Adsorption* und *Desorption* an der Oberfläche des Katalysators kompliziert. Die sich an der Oberfläche des Katalysators abspielenden Prozesse werden hier nicht näher besprochen, da sie den Gegenstand besonderer Beiträge des Handbuches bilden. Die Lösungsmiteleinflüsse auf verschiedene katalysierte Reaktionen behandelt R. P. BELL in einem besonderen Beitrage des zweiten Bandes des Handbuches der Katalyse. Bei verschiedenen katalysierten Anlagerungsreaktionen, z. B. bei der Halogenanlagerung (siehe S. 12), bei der Halogenwasserstoffanlagerung (siehe S. 21, 25, 27, 28, 31) u. a., kann man sehr bemerkenswerte Einflüsse des Lösungsmittels auf den Verlauf der Anlagerungsreaktion feststellen. Bekannt ist die MENSCHUTKINSche Reaktion², die in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufende Anlagerung von Jodäthyl an Triäthylamin, die in der letzten Zeit insbesondere von H. G. GRIMM, H. RUF und A. WOLFF³ sehr eingehend bearbeitet wurde. Die Deutung derartiger Lösungsmiteleinflüsse ist schwierig; sie hängen mit dem Problem der Solvatation, dem Problem der Beteiligung der Lösungsmittel an den Reaktionen zusammen. Es konnten hier bis jetzt keine allgemeingültigen Beziehungen zwischen *einer* Eigenschaft der Lösungsmittel und dem kinetischen Effekt aufgefunden werden. Da demnach Lösungsmittel und Katalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen können, ist es oft sehr schwer, einen scharfen Unterschied zwischen Katalyse und Lösungsmiteleinfluß zu machen. Es kommt vor, daß ein Stoff als Zusatz zu einem indifferenten Lösungsmittel dieselben kinetischen Wirkungen entfaltet, die er auch dann

¹ Liebigs Ann. Chem. **455**, 227 (1927).

² N. MENSCHUTKIN: Z. physik. Chem. **6**, 43 (1890).

³ Z. physik. Chem., Abt. B **13**, 301 (1931).

zeigt, wenn er im großen Überschuß der Reaktion als Lösungsmittel zugesetzt wird. Bei vielen Beispielen homogener Katalyse bei Anlagerungsreaktionen in der flüssigen Phase fällt es auch auf, daß man in konzentrierteren Lösungen mit größeren Katalysatormengen und höheren Katalysatorkonzentrationen arbeiten muß. Oft verlaufen die Reaktionen leichter in konzentrierteren, wie in verdünnteren Lösungen. Es kommt auch der Fall vor, daß die Reaktionen ohne Lösungsmittel nur mit den Komponenten und dem Katalysator durchgeführt werden, oder daß der Katalysator selbst die Rolle des Lösungsmittels spielt. In diesem ersteren Falle werden auch undissoziierte Säuren und Basenmoleküle als Katalysatoren wirksam sein müssen, da unter diesen Umständen eine Dissoziation oft gar nicht möglich ist (siehe z. B. S. 67).

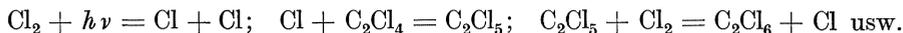
Die Grenzen zwischen reiner Katalysatorwirkung und Lösungsmiteleinflüssen oder anderen Einflüssen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerungsreaktionen sind oft nicht scharf zu erkennen. Deshalb wird im folgenden speziellen Teile eine möglichst umfassende Darstellung der hier in Frage kommenden Reaktionen versucht werden; dabei ist es aber möglich, daß auch Verfahren besprochen werden, bei denen die Natur der Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit noch nicht ganz geklärt sind, deren Zugehörigkeit zu den katalytisch beschleunigten Anlagerungsreaktionen aber zumindestens wahrscheinlich ist.

Spezieller Teil.

A. Anlagerung von Halogenen.

I. Anlagerung von Halogenen an zweifache Atombindungen.

Die Anlagerung von Halogenen an gut reaktionsfähige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen vollzieht sich im *Lichte* meist sehr rasch. Äthylen lagert Brom fast augenblicklich an und geht bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in Äthylenbromid über. Das Gleichgewicht dieser Anlagerungsreaktion liegt ganz auf der Seite der gesättigten Verbindung. Je nach der Substitution der Doppelbindung können die Anlagerungsgeschwindigkeiten und das Gleichgewicht, bis zu dem sich die Anlagerung entwickeln kann, verschieden sein. Zahlreiche Erfahrungen weisen darauf hin, daß die Halogenaddition durch physikalische und katalytische Einflüsse nachhaltig beeinflußt werden kann. Durch die Wahl entsprechender Reaktionsbedingungen, die das Studium ganz bestimmter Einflüsse auf den Reaktionsverlauf ermöglichen, gelang es auch bei diesen mit großer Geschwindigkeit verlaufenden Reaktionen, sowohl die Wirkung katalytischer Einflüsse zu erkennen, als auch den Reaktionsmechanismus insbesondere für Lichtreaktionen festzustellen. H. J. SCHUMACHER¹ hat den Mechanismus der Photohalogenierung von Doppelbindungen als Kettenreaktion folgenden Schemas mit „atomaren“ Reaktionsverlauf erkannt:



Zuerst werden primär (durch die Lichteinwirkung) Halogenatome gebildet, die mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff unter Bildung von Radikalen reagieren. Diese Radikale reagieren weiter mit Halogenmolekülen; dabei entsteht das gesättigte Halogenanlagerungsprodukt und ein Halogenatom, das die Reaktionskette fortsetzt. Die Kette wird durch Reaktionen beendet, bei denen entweder Halogenatome oder Kohlenstoffradikale verbraucht werden, ohne neue Kettenträger zu bilden. Bereits geringe Mengen *Sauerstoff* sind in der Lage, die Photo-

¹ Angew. Chem. 49, 613 (1936); Chem. Zbl. 1938 I, 2523; Angew. Chem. 53, 503 (1940).

halogenierung der Doppelbindungen, soweit die Reaktionen unter 180° stattfinden, vollkommen zu unterdrücken. Bei Anwesenheit großer Mengen Sauerstoffs treten sensibilisierte Oxydationsreaktionen auf.

1. Reaktionen in der flüssigen Phase.

a) Olefine und verschiedene ungesättigte aliphatische Verbindungen.

Der Verlauf der Halogenanlagerung an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in der flüssigen Phase kann sowohl nach dem atomaren (siehe S. 7) als auch nach dem kryptoionogenen Reaktionsschema (siehe S. 8) erklärt werden¹. Für die photochemischen Reaktionen hat H. J. SCHUMACHER denselben Kettenmechanismus wie bei den Gasreaktionen (siehe S. 11) erwiesen². Auch hier hemmt Sauerstoff die Anlagerungsreaktion.

Die Feststellung der katalytischen Einflüsse auf die Halogenanlagerungsreaktionen in Lösung unter Lichtabschluß erfordert einwandfreie Versuchsbedingungen. Als Lösungsmittel kommen für derartige Messungen vor allem Stoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. a., die keine Hydroxylgruppen enthalten, in Frage.

W. BOCKEMÜLLER³ hat nachgewiesen, daß man prinzipiell auch Fluor an Doppelbindungen anlagern kann. Die bei dieser Anlagerung frei werdende Energie (107,2 kcal) übersteigt aber wesentlich die Spaltungsarbeit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (71 kcal). Deshalb ist eine direkte Vereinigung, z. B. zwischen Äthylen und Fluor unmöglich, weil durch die bei der Anlagerung frei werdende Energie die C—C-Bindung des entstehenden Difluoräthans zerrissen würde. Als Wandreaktion oder als Reaktion in flüssiger Phase, also in Lösung, ist es jedoch möglich, Fluor an Doppelbindungen anzulagern, wobei aber auch unter diesen Bedingungen die Anlagerungsreaktionen von Substitutionsreaktionen und Polymerisationsreaktionen begleitet sind. Man hat aber auch versucht, die Verwendung elementaren Fluors bei der Fluoranlagerung an Doppelbindungen zu vermeiden und hat mit „abgeschwächtem Fluor“ gearbeitet; hierzu verwendeten O. DIMROTH und W. BOCKEMÜLLER⁴ Blei(IV)-fluorid und später W. BOCKEMÜLLER Aryljodidfluoride⁵. Dabei zeigte er, daß reine Aryljodidfluoride mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen nicht reagieren, während ihre Additionsprodukte mit HF oder SiF₄ sich leicht mit ungesättigten Verbindungen umsetzten. Zur Fluoranlagerung ist demnach unter diesen Bedingungen der katalytische Einfluß von HF oder SiF₄ notwendig.

Die Anlagerung von Brom an Äthylen im Dunkeln weist nach D. M. WILLIAMS und seinen Mitarbeitern⁶ in Tetrachlorkohlenstoff eine Induktionsperiode auf und zeigt die Erscheinungen der Autokatalyse. Die Ursache dieser Erscheinungen liegt in der Bildung von Bromwasserstoff, der ein starker Katalysator für die Anlagerungsreaktion ist. Am Beginn der Reaktion kommt es zuerst zu einer Substitution und damit zur Bildung von Bromwasserstoff. Der Bromwasserstoff katalysiert die Anlagerungsreaktion, die nun schneller verläuft als die Substitutionsreaktion. Dieser katalytische Einfluß der Bromwasserstoffsäure wurde

¹ Siehe E. HÜCKEL: Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, S. 132 bzw. 137. 1938. — Siehe auch Handbuch der Katalyse Bd. 2, S. 147. J. W. BAKER, E. ROTHSTEIN: Erscheinungen der Säure-Basen-Katalyse.

² Lichtreaktionen der Halogene mit organischen Verbindungen der aliphatischen Reihe. Angew. Chem. 49, 616 (1936); Chem. Zbl. 1938 I, 2523.

³ Liebigs Ann. Chem. 506, 20 (1933); Chem. Zbl. 1933 II, 3111; Angew. Chem. 53, 419 (1940); Chem. Zbl. 1941 I, 2516.

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 516 (1931).

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 522 (1931).

⁶ J. chem. Soc. [London] 1932, 2911; Chem. Zbl. 1933 I, 1602.

auch bei anderen Substanzen beobachtet¹ und von verschiedenen Autoren bestätigt².

Denselben Effekt haben auch O. DIMROTH und G. ROOS³ bei der kinetischen Untersuchung der Reaktion zwischen Stilben und Phenyljodidchlorid festgestellt. Die bei dieser Umsetzung erfolgende Chloranlagerung an Stilben, die zum α - und β -Stilbendichlorid führt, wird durch Chlorwasserstoff stark katalysiert.

Außer der Bromwasserstoffsäure katalysieren die Bromanlagerungen nach S. V. ANANTAKRISHNAN und CH. K. INGOLD⁴ Bromjod, Antimontribromid und Chinolin; es handelt sich dabei um Stoffe, die befähigt sind, Dihalogenide zu bilden. Diese Befunde bestätigen die seinerzeitigen Angaben von L. BRUNER und J. FISCHLER⁵ über die katalytische Beschleunigung der Brom- und Chloranlagerung in Tetrachlorkohlenstoff und Nitrobenzol an Tetrachloräthylen und Zimtsäuremethylester durch Chlorjod und Antimonpentachlorid. Bromwasserstoff und Chlorjod sind nach S. V. ANANTAKRISHNAN und R. VENKATARAMAN wirksame Katalysatoren bei der Anlagerung von Brom an Tiglinsäure und Crotonsäure unter Lichtabschluß. Den bisherigen Erfahrungen widerspricht der Befund dieser Autoren, daß sich bei dieser Anlagerungsreaktion Antimontribromid als negativer Katalysator erwiesen hat. Eine Erklärung dieser Erscheinung wurde in folgender Weise versucht: $SbBr_3$ ist in der Lage, den katalytisch wirksamen Bromwasserstoff zu $HSbBr_4$ zu binden und dadurch zu inaktivieren. Dadurch könnte die Induktionsperiode der Reaktion verlängert werden⁶. Außer $SbCl_3$ und $SbCl_5$ werden in einem Patent als Katalysatoren für die Chloranlagerung an Tetrachloräthylen noch Jod, $AlCl_3$ und $FeCl_3$ genannt⁷.

Sauerstoff hat, wie verschiedene Autoren^{8,9} zeigten, einen hemmenden Einfluß auf die Anlagerungsgeschwindigkeit. Nach D. VERHOOGEN⁸ ist die Geschwindigkeit der Bromanlagerung an Dichloräthylen in Tetrachlorkohlenstofflösung in reinem Sauerstoff fünfmal kleiner als in Luft.

Die Erklärung für diese Sauerstoffwirkungen gaben W. BOCKEMÜLLER und L. PFEUFFER¹⁰. Sie zeigten, daß das bei der Kettenreaktion entstehende Radikal mit dem Sauerstoff zu einem Peroxyd zusammentreten kann.

¹ N. W. HANSON, D. M. WILLIAMS: J. chem. Soc. [London] 1930, 1059; Chem. Zbl. 1930 II, 908 (Bromaddition an ungesättigte Säuren und Ester). — D. M. WILLIAMS, TH. C. JAMES: J. chem. Soc. [London] 1928, 343; Chem. Zbl. 1928 I, 2089 (Brom an ungesättigte Säuren, Cumarin, Maleinsäureanhydrid, α -Cyanstilben). — Siehe dagegen Y. URUSHIBARA, M. TAKEBAYASHI (Chem. Zbl. 1939 I, 3145), die feststellen, daß der Bromwasserstoff die Bromanlagerung an Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff weder bei Gegenwart noch bei Abwesenheit von Sauerstoff beeinflusst.

² S. V. ANANTAKRISHNAN, CH. K. INGOLD: J. chem. Soc. [London] 1935, 984; Chem. Zbl. 1936 I, 4139 (Anlagerungsversuche in Methylenchlorid). — S. V. ANANTAKRISHNAN, R. VENKATARAMAN: J. chem. Soc. [London] 1939, 224; Chem. Zbl. 1939 I, 3525; 1942 I, 859 (Kinetik der Olefin-Bromreaktion [Dunkelreaktion und Temperaturkoeffizient in Essigsäure]). — I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 853 643, Chem. Zbl. 1940 II, 552; Ital. P. 373 113, Chem. Zbl. 1940 II, 1076.

³ Siehe W. BOCKEMÜLLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 525 (1931).

⁴ J. chem. Soc. [London] 1935, 984; Chem. Zbl. 1936 I, 4139 (Anlagerungsversuche in Methylenchlorid).

⁵ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 20, 84 (1914); Chem. Zbl. 1914 I, 1081.

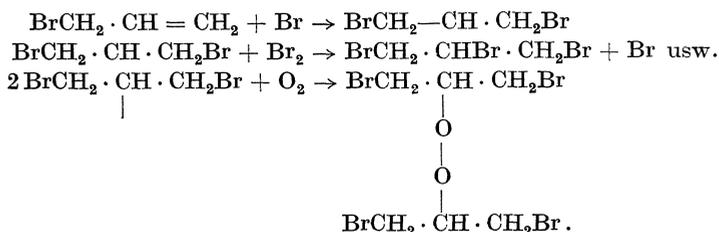
⁶ S. V. ANANTAKRISHNAN, R. VENKATARAMAN: J. chem. Soc. [London] 1939, 224; Chem. Zbl. 1939 I, 3525.

⁷ A. A. LEVINE, H. A. BOND, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2 037 419, Chem. Zbl. 1936 II, 864.

⁸ D. VERHOOGEN: Bull. Soc. chim. Belgique 34, 434 (1925); Chem. Zbl. 1926 II, 2408.

⁹ Y. URUSHIBARA, M. TAKEBAYASHI: Chem. Zbl. 1938 I, 3902; 1939 I, 3145 (Bromanlagerung an Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff im Dunkeln).

¹⁰ Liebigs Ann. Chem. 537, 178 (1939); Chem. Zbl. 1939 I, 4449.



Es liegt demnach eine mit der Bromierung gekoppelte Sauerstoffaufnahme, also eine halogensensibilisierte Oxydation vor, die primär zum entsprechenden Peroxyd führt.

Da alle Anlagerungsreaktionen von Substitutionsreaktionen begleitet werden, haben T. D. STEWART, K. DOD und G. STENMARK¹ bei der Chloranlagerung an Olefine in Tetrachlorkohlenstofflösung das Verhältnis zwischen Substitution und Addition näher untersucht und dabei folgendes gefunden: Olefinüberschuß verstärkt, Chlorüberschuß verringert die Substitution. Auch in verschiedenen Patenten sind Methoden beschrieben worden, um das Überhandnehmen der Substitution bei den Anlagerungsreaktionen zu verhindern (siehe auch S. 16).

b) Aromatische Systeme.

Benzol kann im Sonnenlicht drei Moleküle Chlor oder Brom anlagern und dabei in die isomeren Hexahalogenacyclohexane übergehen. Als Katalysatoren, die die Anlagerung von Halogen im Gegensatz zur Substitution begünstigen, nannte C. WILLGERODT² in seiner umfassenden Studie über die Halogenüberträger vor allem **Tonerdehydrat, Alaun** und **Berylliumcarbonat**. Nach MATTHEWS³ gelingt die Halogenaddition im Sonnenlicht auch in Gegenwart **verdünnter Lauge** (1%) oder verdünnter **Sodalösung**. Neben der Substitution konnte WILLGERODT auch bei vielen die Substitution beschleunigenden Katalysatoren Halogenanlagerung nachweisen. Beim Überleiten eines Gemisches von trockenem Benzol und trockenem Chlor über einen aus Kupfer durch Chlorbehandlung hergestellten, aus **Kupferchloriden** bestehenden Katalysator trat nach SHO-E TEI und SH. KOMATSU⁴ neben der Substitution auch Anlagerung zu den isomeren Hexachloracyclohexanen ein. Bei erhöhter Temperatur (150—300°) überwiegt die Anlagerung, wobei in fast 60% Ausbeute die Hexachloracyclohexane gewonnen wurden.

[2. Reaktionen in der Gasphase.

Bei der Halogenanlagerung an einfache ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Gaszustande als Dunkelreaktion, also unter Ausschaltung des so bemerkenswerten Einflusses des Lichtes, hat man folgende katalytische Einflüsse festgestellt: die Chlor- bzw. Bromanlagerung an Äthylen im Dunkeln ist nach T. D. STEWART und Mitarbeitern⁵ eine von der **Gefäßwand** katalysierte Wandreaktion. Die Chloranlagerung verläuft langsamer als die Bromanlagerung.

¹ J. Amer. chem. Soc. **59**, 1765 (1937); Chem. Zbl. **1939 I** 913.

² J. prakt. Chem. (2) **34**, 264, 275, 278 (1886).

³ J. chem. Soc. [London] **59**, 166, 170 (1891); **61**, 110 (1892), **73**, 244 (1898). — Siehe auch T. VAN DER LINDEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 231, 411 (1912). — Siehe auch BEILSTEIN Bd. 5, S. 23, 25; Erg.-Bd. 5, S. 8.

⁴ Chem. Zbl. **1928 I**, 2370.

⁵ T. D. STEWART, K. R. EDLUND: J. Amer. chem. Soc. **45**, 1014 (1923); Chem. Zbl. **1923 III**, 900. — T. D. STEWART, R. D. FOWLER: J. Amer. chem. Soc. **48**, 1187 (1926); Chem. Zbl. **1926 II**, 325.

Das nähere Studium des Wandinflusses durch R. G. W. NORRISH und G. G. JONES¹ ergab folgendes: trockenes Äthylen reagiert mit trockenem Chlor im Dunkeln und in der Kälte nicht. Wenn die Glaswand mit Paraffin überzogen ist, reagiert trockenes Chlor und Brom mit trockenem Äthylen nur sehr schwach unter Ausbildung einer deutlichen Induktionsperiode. Bei einem Überzug der Glaswand mit polaren Substanzen reagieren beide Stoffe sehr gut miteinander. Bei der Anlagerung von Brom an Äthylen ergibt verschiedenes Wandmaterial folgende Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten: Paraffin 0,0030, Cetylalkohol 0,0266, Glas 0,0506, Stearinsäure 0,0864. Die Ausschaltung der polaren Einflüsse der Glaswand durch einen Paraffinüberzug läßt die Reaktionsgeschwindigkeit der Chloranlagerung an Äthylen auf $1/_{1200}$ sinken. Auch Wasserdampf katalysiert die Anlagerungsreaktion. Er erhöht die Anlagerungsgeschwindigkeit ($C_2H_4 + Cl_2$) an Glasflächen um 30%, hat aber auf die Reaktionen an mit Paraffin überzogenen Glaswänden keinen Einfluß. Denselben Einfluß des Wasserdampfes auf die Anlagerung von Brom an Äthylen stellte auch G. WILLIAMS² fest. Er vertrat dabei die Ansicht, daß sich an der Wand ein Bromhydrat bildet, das dann weiter mit dem Äthylen reagiert. Auch das Anlagerungsprodukt selbst, das Äthylenbromid, kann die Anlagerungsgeschwindigkeit erhöhen. Die Bromanlagerung an Vinylbromid ($CH_2=CHBr$) ist nach G. WILLIAMS zwischen 0 und 50° eine von der Wand katalysierte Oberflächenreaktion, die durch Wasserdampf katalytisch beschleunigt werden kann.

Eine eingehende Untersuchung von T. D. STEWART und D. M. SMITH³ über die Chloranlagerung an Äthylen ergab, daß auch bei Ausschluß aller störenden Stoffe neben der *Addition* stets *Substitution* zu 1,1,2-Trichloräthan eintrat. Durch gleichzeitigen Sauerstoffzusatz kann man die Substitutionsreaktion verlangsamen. Auch die Anlagerung von Jod an Äthylen ist nach R. B. MOONEY und H. G. REID⁴ eine Oberflächenreaktion, bei der die Oberflächen der Jodkristalle die absorbierende Schichte bilden. Die Reaktion selbst spielt sich in der am festen Jod absorbierten Äthylenschicht ab. Die Glaswand hat sich hier als katalytisch unwirksam erwiesen. Die Erkenntnis, daß die Halogenanlagerung durch die Gefäßwand oder durch Materialien mit stark entwickelten Oberflächen katalysiert wird, hat zu einer Reihe von Patenten geführt, die Kontakte beschreiben, die die Anlagerung beschleunigen. Nach den Patentangaben haben sich z. B. folgende Kontakte bewährt: Tierkohle (bei 120—125°)⁵, aktive Kohle⁶, entwässertes Bauxit⁷, dann vor allem $FeCl_3$, $CuCl_2$, und $SbCl_5$ (zwischen 30—120°)⁸, poröse Holzkohle, getränkt mit den Halogeniden der Elemente Schwefel, Phosphor, Antimon, Zink, Eisen oder Chrom⁹, dann wasserfreies Calciumchlorid oder Kontakte, die die Halogenide von Ba, Sr, Be, Ni, Fe, Co, Cu, Pb, Mo, Al, Sb ent-

¹ J. chem. Soc. [London] 1926, 55; Chem. Zbl. 1926 I, 2525.— R. G. W. NORRISH: J. chem. Soc. [London] 1923, 3006; Chem. Zbl. 1924 I, 1764.

² J. chem. Soc. [London] 1932, 1747, 1758; Chem. Zbl. 1932 II, 2785, 2786; siehe weiter Trans. Faraday Soc. 34, 1144 (1938); Chem. Zbl. 1939 II, 1265.

³ J. Amer. chem. Soc. 51, 3082 (1929); Chem. Zbl. 1930 I, 358; J. Amer. chem. Soc. 52, 2869 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 1968.

⁴ J. chem. Soc. [London] 1931, 2597; Chem. Zbl. 1932 I, 341.

⁵ E. ALEXEJEWSKI: Chem. Zbl. 1925 II, 642.

⁶ G. WIETZEL, J. DIERKSEN, B. A. S. F.: DRP. 420 500, Chem. Zbl. 1926 I, 2245 (abwechselnde Behandlung aktiver Kohle mit Äthylen und Chlor).

⁷ H. FRITZWEILER, B. C. STUER, W. GROB, Rhenania-Kunheim Ver. chem. Fabriken: DRP. 443 020, Chem. Zbl. 1927 I, 3119.

⁸ O. MATTER, Th. Goldschmidt AG.: DRP. 298 931, Chem. Zbl. 1922 II, 1170 (die Gase müssen trocken und schwefelfrei sein).

⁹ A. ENGELHARDT, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 442 342, Chem. Zbl. 1927 I, 2685; F. P. 532 735, Chem. Zbl. 1923 II, 476.

halten¹, weiter **Bleischnitzel**² und auf aktive Kohle oder Bimsstein niedergeschlagene Mischkontakte aus ein oder mehreren **Cyankomplexverbindungen** in Mischung mit Metallchloriden (z. B. AlCl_3 , FeCl_3 , CrCl_3)³. Da bei allen Anlagerungsreaktionen neben der Addition auch Substitutionsreaktionen auftreten, versucht man durch die Wahl entsprechender Reaktionsbedingungen die Substitutionsreaktionen zurückzudrängen: entsprechende Kühlung und die Anwendung eines Überschusses des ungesättigten Kohlenwasserstoffes haben sich hier bewährt⁴. Die Anlagerungsreaktion soll durch Zusatz der fertigen Halogenanlagerungsprodukte⁵ oder auch eines ähnlichen, aber höher siedenden Dihalogenids beschleunigt werden können⁶. Außerdem wird als Katalysator für die Chloranlagerung an Propylen ein Zusatz von 0,5% SO_2 , aber auch von Schwefelchloriden und Sulfurylchlorid genannt⁷.

II. Anlagerung von Halogenen an dreifache Atombindungen.

Die Chloranlagerung an *Acetylen* kann in zwei Stufen erfolgen: aus Acetylen und einem Molekül Chlor bildet sich das Gemisch der stereoisomeren symmetrischen Dichloräthylene, die noch ein weiteres Molekül Chlor unter Bildung des symmetrischen 1,1,2,2-Tetrachloräthans aufnehmen können. Beide Reaktionen kann man durch Katalysatoren beeinflussen: Antimonhalogenide, Eisen und Eisenverbindungen, Schwefelverbindungen, Jod, Chlorjod, aber auch Kupferverbindungen mit großen Oberflächen, und Kontakte, wie Silicagel, aktive Kohle, Holzkohle, sind hier zu nennen. Da es sich bei diesen Halogenanlagerungsprodukten um Stoffe handelt, die technisch in großem Ausmaße hergestellt werden, besteht über die Verfahren eine umfangreiche Patentliteratur.

1. Die Anlagerung eines Moleküls Chlor an Acetylen führt zu einem Gemenge der beiden stereoisomeren symmetrischen Dichloräthylene, von denen die cis-Form den höheren Kochpunkt (Kp. 59,8°), die trans-Form den niederen (Kp. 48,8°) zeigt. Acetylen und Chlor reagieren in den für diese Anlagerung brauchbaren Mischungen bei etwa 200°, doch treten dabei Nebenreaktionen, wie Kohlenstoffabscheidung, Salzsäurebildung und Polymerisationen auf. Durch die zuerst von *Griesheim-Elektron*⁸ eingeführten Kontaktverfahren gelang es, die Vereinigung von Chlor und Acetylen zu symmetrischem Dichloräthylen in kontinuierlichem Verfahren durchzuführen. Fast alle Kontaktverfahren arbeiten mit einem Acetylenüberschuß und erreichen dadurch, daß die Gasgemische selbst beim Erwärmen nicht mehr explodieren und deshalb auch bei höheren Temperaturen am Kontakt reagieren können^{9, 10}. Die optimale Reaktionstemperatur hängt nach den Angaben der Patente stark von der Natur des angewandten Kon-

¹ J. D. RUYS, J. W. EDWARDS, Shell Development Co.: Amer. P. 2099231, Chem. Zbl. 1938 I, 3387.

² P. ASKENASY, A. HELLER: Amer. P. 1851970, C. 1932 II, 1363.

³ N. V. de Bataafsche Petroleum Mj.: E. P. 446411, Chem. Zbl. 1936 II, 2611.

⁴ A. MAIER: DRP. 529524, Chem. Zbl. 1931 II, 1921. — Union Carbide Comp. New York: DRP. 363269 bzw. Schw. P. 92116, Chem. Zbl. 1923 II, 475.

⁵ E. A. DOROGANEWSKAJA: Chem. Zbl. 1931 II, 2385.

⁶ H. H. DOW, Dow. Chemical. Co.: Amer. P. 1841279, Chem. Zbl. 1933 II, 3046.

⁷ H. F. SAUNDERS, L. T. SUTHERLAND: Amer. P. 1362355, Chem. Zbl. 1921 II, 1060.

⁸ Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 254069, Chem. Zbl. 1913 I, 83; DRP. 264006, Chem. Zbl. 1913 II, 1178.

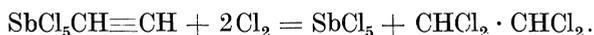
⁹ Nach DRP. 264006 darf der Chlorgehalt nicht über 10% Volumprozenten liegen.

¹⁰ Selbstverständlich kann man das Chlor-Acetyलगas-Gemisch auch mit inerten Gasen verdünnen.

taktes ab: **Kupferkontakte** sind bei $240^{\circ 1}$, **Koksstücke** bei 160° — $190^{\circ 2}$, **Silicagel** bei $170^{\circ 3}$, **Holzkohle** bei 160 — $180^{\circ 4}$, **Eisenkontakte** bei 140 — $150^{\circ 2}$ und **hochaktive Kohle**⁴ zwischen 40 — 50° wirksam. Die Kontakte können auch den Reaktionsverlauf der Anlagerung in dem Sinne beeinflussen, daß eine von den beiden möglichen isomeren Formen der symm. Dichloräthylene vorherrscht. An Silicagelkontakt gewinnt man etwa zwei Drittel des Dichloräthylens in der tiefersiedenden Form, am Kupferkontakt und mit hochaktiver Kohle wird fast ausschließlich die tiefersiedende Form, also das symm. trans-Dichloräthylen gewonnen. Selbstverständlich bildet sich bei diesen Anlagerungsreaktionen außer verschiedenen Nebenprodukten auch Tetrachloräthan.

2. Die Anlagerung von zwei Molekülen Chlor an Acetylen führt zum Tetrachloräthan. Sie vollzieht sich unter besonderen Bedingungen (reinste Reagenzien, Luftfreiheit der Gase, eventuell Bestrahlung) in normaler Weise. In den meisten Fällen explodieren aber Chlor-Acetylen-Gemische unter Abscheidung von Ruß, Chlorwasserstoff und Hexachloräthanbildung, was hauptsächlich auf die Verunreinigung des Acetylens, aber auch auf andere, noch nicht vollkommen erfaßte Ursachen zurückzuführen ist. Diese Eigenschaft der Chlor-Acetylen-Gemische legt es nahe, durch Katalysatoren die Vereinigung von Chlor und Acetylen gefahrlos zu gestalten, wobei man sowohl in Lösung, als auch in der Gasphase am Kontakt arbeiten kann. In Lösung haben sich vor allem **Antimonchloride**, aber auch **Eisenchloride**, **Schwefelchloride**, **Selenchloride**⁵ als Katalysatoren bewährt.

Der Mechanismus der Wirkung der Antimonchloride ist etwa folgender: wie schon M. BERTHELOT und E. JUNG-FLEISCH festgestellt haben⁶, nimmt Antimonpentachlorid Acetylen auf, wobei Doppelverbindungen, wie $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH}$ oder $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{CH}=\text{CH}$ entstehen. Überschüssiges Chlor verwandelt die Doppelverbindungen in Tetrachloräthan unter gleichzeitiger Rückbildung von SbCl_5 .



Mit geringen Antimonpentachloridmengen kann man große Chlor- und Acetylenmengen umsetzen, wenn man durch entsprechende Apparaturen dafür sorgt⁷, daß Chlor und Acetylen nicht beim Einleiten, sondern erst in der Reaktionslösung aufeinandertreffen. Man kann auch in den Katalysator oder in das den Katalysator enthaltende Lösungsmittel (z. B. Tetrachloräthan) abwechselnd Chlor und Acetylen einleiten. H. K. TOMPKINS z. B.⁸ leitet Acetylen in ein erhitztes Gemisch von SbCl_5 und SbCl_3 . Die sich bildende Doppelverbindung setzt sich mit überschüssigem SbCl_5 zu Tetrachloräthan um, das abdestilliert wird. Das bei dieser Umsetzung sich bildende SbCl_3 wird durch Einleiten von Chlor wieder regeneriert. SbCl_3 drückt den Chlorgehalt des partiell dissoziierten SbCl_5 herab und soll dadurch in der Lage sein, die beim Einleiten von Acetylen in SbCl_5 häufig auftretenden Explosionen zu verhindern. Weitere Beispiele für die

¹ Consortium für elektrochemische Industrie: E. P. 366348, F. P. 714995, Chem. Zbl. **1932 I**, 3345.

² Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 264006, Chem. Zbl. **1913 II**, 1178.

³ Comp. de Produits Chimiques et Elektrometallurgiques: F. P. 744359, Chem. Zbl. **1933 II**, 935.

⁴ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 553149, Chem. Zbl. **1932 II**, 3303; F. P. 674254, Chem. Zbl. **1930 I**, 3829; E. P. 310964, Chem. Zbl. **1930 II**, 2957 (1—2 mm Korngröße der aktiven Kohle). ⁵ J. A. NIEUWLAND: Ind. Engng. Chem. **27**, 851 (1935).

⁶ Liebigs Ann. Chem. Suppl. **7**, 252 (1870). — Siehe dagegen auch A. SSABANEJEV: Ebenda **216**, 242, 262 (1883).

⁷ Consortium f. elektrochem. Industrie: DRP. 154657, Chem. Zbl. **1904 II**, 1177. — P. ASKENASY, M. MUGDAN: Amer. P. 804516.

⁸ Chem. Zbl. **1908 I**, 1504, DRP. 196324.

Chloranlagerung in Lösung beschreiben Verfahren, bei denen entweder Eisenverbindungen¹ (FeCl_3 in Tetrachloräthan) oder Eisenverbindungen und Schwefelverbindungen (**Schwefelchlorür**)² als Katalysatoren wirken. Im letzteren Fall bilden sich in der Kälte Tetrachloräthan, in der Wärme Hexachloräthan.

Auch die direkte Vereinigung von Chlor und Acetylen in der Gasphase an *festen Kontakten* bei 180° nicht überschreitenden Temperaturen hat man in verschiedenen Patenten beschrieben. Zur Vermeidung von Explosionen mischt *Griesheim-Elektron*³ den Kontakt mit „festen Verdünnungsmitteln“, das sind kleinstückige Materialien⁴, die nur geringe Zwischenräume bilden, und läßt die Gase durch diese Materialien noch unvermischt zum Kontaktpaum strömen. Als Katalysatoren dienen hier **Eisen**, **Antimon** bzw. **Antimonpentachlorid**, aber auch **Eisenoxyde**⁵ bzw. Mineralien, die Eisenoxyde enthalten⁶. An diesen Kontakten soll die Halogenanlagerung quantitativ und ohne Kohlenabscheidung möglich sein. Wegen des guten Wärmeleitungsvermögens wurden auch kleinstückige Eisenlegierungen, an deren Oberfläche Eisenchlorid erzeugt wird, als Katalysatoren vorgeschlagen⁷. Die Brauchbarkeit der Eisenkatalysatoren ist von verschiedenen Autoren bestätigt worden⁸.

III. Anlagerung von Halogen an Kohlenoxyd.

a) Chlor. $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$.

Die Anlagerung von Chlor an Kohlenoxyd unter Bildung von Phosgen ist eine exotherme Reaktion⁹: sie tritt jedoch unter Ausschluß thermischer, photochemischer und katalytischer Einflüsse in der Kälte nur in sehr geringem Umfange ein¹⁰. Die durch thermische Einflüsse erreichbaren Gleichgewichte dieser Anlagerungsreaktion, die die Grundlage aller weiteren Überlegungen über den Verlauf katalytischer Einflüsse auf die Reaktion bilden, hat M. BODENSTEIN mit G. DUNANT¹¹ bzw. mit H. PLAUT¹² eingehend beschrieben.

Die Beschleunigung dieser Anlagerungsreaktion durch photochemische Einflüsse gehört nicht in den Rahmen dieses Beitrages; trotzdem soll darauf hingewiesen

¹ E. HÖFER, M. MUGDAN: Amer. P. 985 528 (1910). — G. ORNSTEIN: DRP. 241 559, Chem. Zbl. 1912 I, 174 (Acetylen wird in mit Chlor gesättigtes, den Katalysator enthaltendes Tetrachloräthan eingeleitet).

² Salzbergwerk Neustaßfurt: DRP. 174 068 (1904), Chem. Zbl. 1906 II, 1297.

³ Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 204 883 (1906), Chem. Zbl. 1909 I, 325.

⁴ Zum Beispiel Sand, Schlacken, Kieselgur, poröse Massen aus Ton.

⁵ Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 372 193, Chem. Zbl. 1923 II, 1088.

⁶ Zum Beispiel gekörnte Kieselabbrände, eisenhaltiger Ton oder Bauxit.

⁷ R. S. HILPERT: DRP. 368 892, Chem. Zbl. 1923 II, 907 (z. B. Gußeisen, Ferromangan, Ferrochrom).

⁸ S. J. MIŁOSLAWSKI, I. J. POSTOWSKI: Chem. Zbl. 1931 I, 1164. — M. J. KRAFT, B. A. ALEXEJEV: Ebenda 1931 II, 2385 (Sb- und Fe-Kontakte). — O. KLEIN, Ruhrchemie AG.: DRP. 613 607, Chem. Zbl. 1935 II, 1256 (Fe-Verbindungen auf Silicagel zur Verarbeitung von wasserstoffreichen und acetylenarmen Gasen). — In diesem Zusammenhange wird auf die Anlagerung von Jod an Phenylpropionsäure bzw. Stearolsäure in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von **Eisenpulver** als Katalysator verwiesen. C. LIEBERMANN, H. SACHSE: Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 2588, 4112 (1891).

⁹ Die Wärmetönung beträgt nach M. BODENSTEIN und G. DUNANT [Z. physik. Chem. 61, 437 (1908); Chem. Zbl. 1908 I, 1246] 28 700 cal, nach THOMSEN 26 100 cal, nach BERTHELOT 18 800 cal.

¹⁰ M. v. RECKLINGHAUSEN: Z. physik. Chem. 14, 492 (1894). — M. WILDERMANN: Ebenda 42, 292 (1903); Chem. Zbl. 1903 I, 272; Z. physik. Chem. 41, 87 (1902); Proc. Roy. Soc. [London] 70, 66 (1902); Chem. Zbl. 1902 II, 181.

¹¹ M. BODENSTEIN, G. DUNANT: Z. physik. Chem. 61, 437 (1908); Chem. Zbl. 1908 I, 1246.

¹² M. BODENSTEIN, H. PLAUT: Z. physik. Chem. 110, 399 (1924); Chem. Zbl. 1924 II, 1306.

werden, daß diese photochemische Reaktion eine überaus vielseitige Bearbeitung gefunden hat. Insbesondere die Arbeiten von M. BODENSTEIN und seiner Schule, vor allem aber auch die umfassenden Untersuchungen von H. J. SCHUMACHER und seiner Mitarbeiter müssen hier besonders hervorgehoben werden, weil sie einerseits Grundsätzliches über den Verlauf der Gasreaktionen¹ gebracht haben und weil sie andererseits auch ein überaus klares Bild von den Einflüssen bieten, die Fremdstoffe auf den Reaktionsmechanismus der Kettenreaktionen ausüben können².

Die Anlagerung von Chlor an Kohlenoxyd kann man durch Katalysatoren außerordentlich beschleunigen; für die technische Synthese des Phosgens hat sich die Temperatur von 120° als am günstigsten erwiesen. Die Temperatur von 150° soll bei dieser Umsetzung nicht überschritten werden, da sonst an einzelnen Stellen wieder Dissoziation des gebildeten Phosgens eintritt. Es ist deshalb bei der technischen Synthese des Phosgens dafür zu sorgen, daß man durch Kühlung die bei der Anlagerung frei werdende Reaktionswärme abführt und die Temperaturen des Katalysatorraumes im günstigsten Bereiche erhält.

Bei der Anlagerung von Chlor an Kohlenoxyd spielen *kohlenstoffhaltige aktive Stoffe* als Katalysatoren die Hauptrolle³. Der Grad der Aktivität der Kohlen hängt ab: 1. von der Natur des Ausgangsmaterials, 2. von dem angewandten Aktivierungsverfahren, 3. vom Zusatz aktivierender Stoffe und 4. von der Art der Öfen, die zur Herstellung der aktiven Kohlen verwendet werden⁴. Die

¹ Siehe S. 11, 12.

² M. BODENSTEIN: *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **41**, 585 (1922); *Chem. Zbl.* **1923 I**, 297. — Mechanismus photochemischer Reaktionen. *Z. physik. Chem.* **120**, 129 (1926); *Chem. Zbl.* **1926 II**, 340. — M. BODENSTEIN, H. BÜTEFISCH, KAHLE, SÜSSENGUTH, E. HEISENBERG, P. HARTECK: *Z. physik. Chem.* **130**, 422 (1927); *Chem. Zbl.* **1928 I**, 1620. — H. J. SCHUMACHER: *Z. physik. Chem.* **129**, 241 (1927); *Chem. Zbl.* **1928 I**, 2. — M. BODENSTEIN, TADASHI ONODA: *Z. physik. Chem.* **131**, 153 (1928); *Chem. Zbl.* **1928 I**, 1503. — M. BODENSTEIN, S. LENHER, C. WAGNER: *Z. physik. Chem., Abt. B* **3**, 459 (1929); *Chem. Zbl.* **1929 II**, 699. — G. SCHULTZE; *Z. physik. Chem. Abt. B* **5** 368; *Chem. Zbl.* **1929 II** 3215. — H. J. SCHUMACHER: *J. Amer. chem. Soc.* **52** 3132 (1930); *Chem. Zbl.* **1930 II**, 2480. — H. J. SCHUMACHER, G. STEGER: *Z. physik. Chem., Abt. B* **13**, 157 (1931); *Chem. Zbl.* **1931 II**, 2284. — M. BODENSTEIN, W. BRENSCHEDE, H. J. SCHUMACHER: *Z. physik. Chem., Abt. B* **28**, 81 (1935); *Chem. Zbl.* **1935 II**, 484. — W. FRANKE, H. J. SCHUMACHER: *Z. physik. Chem., Abt. B* **34**, 181 (1936); *Chem. Zbl.* **1937 I**, 1123. — M. BODENSTEIN, W. BRENSCHEDE, H. J. SCHUMACHER: *Z. physik. Chem., Abt. B* **35**, 382; *Chem. Zbl.* **1937 II**, 4. — W. FRANKE, H. J. SCHUMACHER: *Z. physik. Chem., Abt. B* **40**, 115 (1938); *Chem. Zbl.* **1938 II**, 1360. — M. BODENSTEIN, W. BRENSCHEDE, H. J. SCHUMACHER: *Z. physik. Chem., Abt. B* **40**, 121 (1938); *Chem. Zbl.* **1938 II**, 1360. — W. BRENSCHEDE: *Z. physik. Chem., Abt. B* **41**, 237, 254 (1938); *Chem. Zbl.* **1939 I**, 2127. — Siehe weiter z. B. G. B. KISTIAKOWSKY: *Z. angew. Chem.* **44**, 602 (1931); *Chem. Zbl.* **1931 II**, 1828, sowie F. WEIGERT: *Ann. Physik* (4) **24**, 55 (1907); *Chem. Zbl.* **1907 II**, 1737. — D. BERTHELOT, H. GAUDECHON: *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **156**, 1243 (1913); *Chem. Zbl.* **1913 II**, 17. — D. L. CHAPMAN, F. H. GEE: *J. chem. Soc. [London]* **99**, 1726 (1911); *Chem. Zbl.* **1911 II**, 1914. — J. CATHALA: *Bull. Soc. chim. France* (4) **33**, 576 (1923); *Chem. Zbl.* **1923 III**, 548; *J. Chim. physique* **24**, 663 (1927); *Chem. Zbl.* **1928 I**, 1751. — J. A. CHRISTIANSEN: *Z. physik. Chem.* **103**, 99 (1923); *Chem. Zbl.* **1923 III**, 878, 879. — H. TRAMM: *Z. physik. Chem.* **105**, 356 (1923); *Chem. Zbl.* **1923 III**, 1131. — S. LENHER, G. K. ROLLEFSON: *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 500 (1930); *Chem. Zbl.* **1930 I**, 3406. — G. K. ROLLEFSON, H. EYRLING: *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 170 (1932); *Chem. Zbl.* **1932 I**, 1339. — G. K. ROLLEFSON: *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 579 (1934); *Chem. Zbl.* **1934 I**, 3315; *Z. physik. Chem., Abt. B* **37**, 472 (1937); *Chem. Zbl.* **1938 I**, 2523. — H. N. ALYEA, S. C. LIND: *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 1853 (1930); *Chem. Zbl.* **1930 II**, 1500.

³ Nähere Details über die technische Phosgensynthese, insbesondere im Hinblick auf die unterschiedliche Bauart der Reaktionskammern bei Benutzung von reinem oder verdünntem Kohlenoxyd (Generatorgas) siehe den Artikel von G. COHN in ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 3, S. 353, oder M. SARTORI: *Chemie des Gaskampfstoffes*, S. 46. 1938.

⁴ M. L. JACQUE: *Chim. et Ind.* **22**, 19 (1929); *Chem. Zbl.* **1929 II**, 1840; *Chim. et Ind.* **19**, 24 (1927); *Chem. Zbl.* **1928 I**, 1708.

Wirkung des Katalysators führt N. C. JONES auf die Aktivierung des Chlors durch die Kohle zurück¹. Die Verwendung der **Tierkohle** als Katalysator geht auf E. PATERNO² zurück. Die Aktivität der Tierkohle kann nach D. HELBIG³ dadurch erhöht werden, daß man sie mit Rinderblut als Bindemittel mischt, trocknet und bis zur Zersetzung des Bindemittels erhitzt. Eine andere Form der Aktivierung kann man durch Erhitzen der frisch dargestellten Tierkohle auf Rotglut im trockenen Chlorstrom erzielen⁴. Neben der Tierkohle sind auch **Pflanzenkohlen**, wie Birkenholz-, Lindenholz-, Kokosnußkohle, als brauchbare Katalysatoren genannt worden. Auch Gasmaskenkohle, die im trockenen Chlorstrom auf Rotglut erhitzt wurde, hat sich als Katalysator bewährt⁵. Nach den Angaben der *Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)*⁶ wirkt bei dieser Reaktion aktive Kohle besser als poröse Kohle, wobei man mit geringeren Mengen des Katalysators schnelleren Umsatz erzielen kann. Die Aktivierung der Kohlen kann durch Wasserdampf⁷, durch Alkalicarbonat⁸, durch Chlorzink⁸, durch Metalle oder Metalloxyde⁹ erfolgen.

In die gleiche Gruppe von Katalysatoren gehören auch jene Kohlen, die aus den alkalilöslichen Bestandteilen des Holzes, z. B. den Eindampfrückständen der Schwarzlaugen, durch Erhitzen auf 200—500° hergestellt und nach dem Auswaschen der Alkaliverbindungen als Katalysatoren verwendet werden können¹⁰.

Als weitere großoberflächige Katalysatoren für die Anlagerung von Chlor an Kohlenoxyd hat man natürliche hydratwasserhaltige Metalloxyde, z. B. **Bauxit** genannt, die durch Erhitzen bis zur dunklen Rotglut unter vermindertem Drucke von ihrem Hydratwasser befreit wurden¹¹.

Die Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd kann auch an **Platinschwamm**¹² bzw. auch unter Vermittlung von **Aluminiumchlorid** z. B. beim Durchleiten

¹ J. physic. Chem. **33**, 1415 (1929); Chem. Zbl. **1929 II**, 2972.

² J. **1878**, 229; Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1838 (1878). — Die Darstellung der Tierkohle erfolgt aus frischen Knochen; die Tierkohle wird zuerst mit heißer Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und schließlich getrocknet.

³ F. P. 532099, Chem. Zbl. **1922 II**, 1027.

⁴ R. H. ATKINSON, CH. TH. HEYCOCK, W. J. POPE: J. chem. Soc. [London] **117**, 1410 (1920); Chem. Zbl. **1921 I**, 490.

⁵ 10 g dieser Kohle katalysierten die Bildung von 20 kg Phosgen, wobei noch kein Nachlassen der Wirkung beobachtet wurde.

⁶ Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): DRP. 369369, Chem. Zbl. **1923 II**, 909. — Die Aktivierung erfolgt dadurch, daß man Kohle oder verkohlbare Stoffe mit Alkalicarbonat (Pottasche) tränkt, glüht und von den Tränkstoffen befreit. — Siehe auch DRP. 364519, Chem. Zbl. **1923 II**, 175.

⁷ Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): DRP. 366713, Chem. Zbl. **1923 II**, 515.

⁸ Öst. Verein f. chem. u. metallurgische Produktion: DRP. 290656, Chem. Zbl. **1916 I**, 594. — Carboraffin ist eine aktive Kohle, die durch Verkohlung von Nadelholz in Gegenwart von Chlorzink hergestellt wird. — Siehe auch J. F. NORRIS: J. Ind. Engng. Chem. **11**, 817 (1919); Chem. Zbl. **1920 II**, 691.

⁹ R. E. WILSON, J. C. WHETZEL: Amer. P. 1519470, Chem. Zbl. **1925 I**, 1780. — Dabei tränkt man die Kohlen mit Metallsalzlösungen, behandelt sie hierauf mit Alkalien, kohlen-sauren Salzen, Zink- oder Eisenfeilspänen oder organischen Reduktionsmitteln, wie Zucker oder Formaldehyd, wäscht die überschüssigen Reagenzien aus und trocknet.

¹⁰ CH. B. JACOBS, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1623598, Chem. Zbl. **1927 II**, 195.

¹¹ H. FRITZWEILER, B. C. STUER, W. GROB, Rhenania-Kunheim, Verein Chem. Fabriken AG.: DRP. 443020, Chem. Zbl. **1927 I**, 3119.

¹² M. P. SCHÜTZENBERGER: Liebigs Ann. Chem. Suppl. **8**, 242 (1872). — Siehe auch W. MANCHOT, G. LEHMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1222 (1930); Chem. Zbl. **1930 I**, 3657.

eines Gasgemisches durch eine gesättigte Lösung von Aluminiumchlorid in Chloroform erfolgen¹.

b) Brom.

Die Kinetik der Anlagerung von Brom an Kohlenoxyd, sowie die photochemischen Einflüsse auf diese Reaktion haben H. J. SCHUMACHER und seine Mitarbeiter geklärt². A. v. BARTAL hat darauf hingewiesen, daß aus Brom und Kohlenoxyd in Gegenwart von Aluminiumbromid geringe Mengen an Kohlenoxydbromid entstehen können³.

B. Anlagerung von Halogenwasserstoff.

I. Anlagerung von Halogenwasserstoff an zweifache Atombindungen.

Die Fähigkeit der einzelnen Halogenwasserstoffsäuren, sich an ungesättigte Systeme anzulagern, weist in verschiedener Richtung Unterschiede auf:

1. Vom Jodwasserstoff zum Chlorwasserstoff nimmt die Anlagerungsfähigkeit ab.

2. Lösungsmittel können die Anlagerungsfähigkeit der Halogenwasserstoffsäuren stark beeinflussen (siehe S. 27, 28, 30, 31)^{4, 6}.

3. Die Anlagerung an die einfachsten Olefine (z. B. an das Äthylen) vollzieht sich schwerer als die Anlagerung an höhere Glieder der Olefinreihe.

4. Die Substitution an der Doppelbindung beeinflusst die Anlagerungsfähigkeit. Verbindungen mit asymmetrisch dialkylierten oder trialkylierten Doppelbindungen $\left(\text{CH}_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}_1 \end{smallmatrix} \text{ und } \text{R}_3 \cdot \text{CH} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}\right)$ addieren relativ leicht Halogenwasserstoff. Doppelbindungen, die hingegen nur eine Alkylgruppe tragen ($\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{R}$), addieren Halogenwasserstoff erst bei höheren Temperaturen oder unter dem Einfluß von Katalysatoren⁵.

5. Bei allen Olefinen vom Propylen aufwärts kann die Halogenwasserstoffanlagerung grundsätzlich in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen.



Halogenwasserstoff lagert sich meist so an, daß der Halogenrest mit dem wasserstoffärmsten Kohlenstoffatom reagiert. Durch Lösungsmittel⁶ kann man aber die Richtung der Anlagerungsreaktion so beeinflussen, daß z. B. aus Isopropyläthylen und Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung sich 40—50% anormales Anlagerungsprodukt bildet, während ohne Zusatz des Lösungsmittels nur das

¹ W. A. PLOTNIKOW, SALATKO PETRISCHTSCHJE: Chem. Zbl. **1923 I**, 1490. — Siehe auch ebenda **1913 II**, 2094 bzw. A. v. BARTAL: Ebenda **1907 II**, 1237, 2039. — E. BAUD: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **140**, 1688 (1905); Chem. Zbl. **1905 II**, 386.

² S. LENHER, H. J. SCHUMACHER: Z. physik. Chem. **135**, 85 (1927); Chem. Zbl. **1928 II**, 1966. — H. J. SCHUMACHER, S. LENHER: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1671 (1928); Chem. Zbl. **1928 II**, 2551. — H. J. SCHUMACHER, P. BERGMANN: Z. physik. Chem., Abt. B **13**, 269 (1931); Chem. Zbl. **1931 II**, 1828.

³ A. v. BARTAL: Liebigs Ann. Chem. **345**, 345 (1906); Chem. Zbl. **1906 I**, 1780.

⁴ VL. N. IPATIEW, H. PINES, R. C. WACKHER: J. Amer. chem. Soc. **56**, 2398 (1934); Chem. Zbl. **1935 I**, 1209.

⁵ Beispiele für dieses durch die Konstitution differenzierte Anlagerungsvermögen der Olefine siehe J. J. LEENDERTSE, A. J. TULLENERS, H. J. WATERMAN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas (4) **52**, 515 (1933); Chem. Zbl. **1933 II**, 3557.

⁶ Norm. Addition: A. MICHAEL: J. prakt. Chem., N. F. **60**, 445 (1899); Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 2140 (1909). — Addition in Eisessig: V. IPATIEW, OGOŃOWSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 1988 (1903). — W. IPATIEW, V. DECHANOW: Chem. Zbl. **1904 II**, 691.

normale Anlagerungsprodukt entsteht. Auch die Temperatur¹ kann die Anlagerungsrichtung beeinflussen. An endständigen ungesättigten Gruppen kann man durch Katalysatoren (Peroxydeffekt) die Anlagerung von Bromwasserstoff auch so führen, daß der Bromrest an das endständige, also wasserstoffreichere Kohlenstoffatom angelagert wird (siehe S. 25).

1. Äthylen.

a) *Fluorwasserstoff*. Fluorwasserstoff lagert sich auch ohne Katalysator nach A. v. GROSSE und C. B. LINN² an Äthylen an, wenn man bei 90° arbeitet und für einen Überschuß an Fluorwasserstoff sorgt. Als Katalysatoren³, die die Anlagerung in verschiedenen Verteilungsformen⁴ ermöglichen sollen, werden die Fluoride der zwei- und dreiwertigen Metalle, z. B. Mn, Co, Fe, Al, Zn, genannt.

b) *Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff*. Trotzdem die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Äthylen eine exotherme Reaktion ist⁵, reagieren Äthylen und Chlorwasserstoff bei niedrigen Temperaturen nicht miteinander. Durch Katalysatoren hingegen kann die Anlagerung sowohl in flüssiger Phase, als auch in der Gasphase leicht erzielt werden.

Reaktionen in flüssiger Phase. Für die katalytische Darstellung des Chloräthyls aus Äthylen und Chlorwasserstoff in flüssiger Phase gibt es in der Patentliteratur verschiedene Verfahren, die meist mit Rücksicht auf die Leichtflüchtigkeit des Reaktionsproduktes unter Druck arbeiten. Nach H. SUIDA⁶ kann die Anlagerung so erfolgen, daß man auf entsprechend präparierte **Holzkohle**, die unter Kühlung mit Chlorwasserstoff beladen wurde, unter Druck (20—50 at) Äthylen einwirken läßt. Auch Katalysatoren in verschiedenen Verteilungsformen können die Anlagerung erleichtern. Dabei kann man die Katalysatoren in flüssiger oder Nebelform⁷, auf Stoffen mit großer Oberflächenentwicklung (akt. Kohle, Silicagel)⁸, aber auch auf nichtporösen Stoffen, wie Glaskugeln⁹, niederschlagen, schließlich auch gelöst¹⁰ oder in Lösungsmitteln suspendiert⁸ verwenden. Als Lösungsmittel kommen außer Methylchlorid oder Äthylchlorid¹⁰ chlorierte Kohlenwasserstoffe⁸ der aliphatischen oder aromatischen Reihe in Frage¹¹. Die wirksamsten Katalysatoren sind Aluminiumchlorid¹² und Eisen-

¹ H. ERLÉNMEYER: Liebigs Ann. Chem. 197, 180 (1879). — M. REBOUL: Ann. Chimie (5) 14, 487 (1878).

² J. org. Chemistry 3, 26 (1938); Chem. Zbl. 1939 II, 834. — Siehe auch W. BOCKEMÜLLER: Z. angew. Chem. 53, 420 (1940); Chem. Zbl. 1941 I, 2516.

³ W. A. LAZIER, E. I. du Pont de Nemours & Co.: E. P. 406284, Chem. Zbl. 1934 II, 132.

⁴ Als Lösungen oder Suspensionen in inerten Flüssigkeiten oder auf Trägerstoffen wie aktive Kohle oder Silicagel aufgetragen.

⁵ Die Reaktionswärme beträgt nach TILMAN 29,9 cal, nach BERTHELOT 31,9 cal, nach THOMSEN 10,8 cal. — Siehe J. P. WIBAUT: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35, 602 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 2012.

⁶ H. SUIDA, Chem. Fabr. vorm. Weiler ter Mer.: DRP. 369702, Chem. Zbl. 1923 II, 906; DRP. 420441, Chem. Zbl. 1926 I, 2241. — Siehe auch H. SUIDA: E. P. 229298, F. P. 591753, Chem. Zbl. 1925 II, 2090.

⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 780057, Chem. Zbl. 1935 II, 1445.

⁸ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 780057, Chem. Zbl. 1935 II, 1445.

⁹ H. SUIDA: E. P. 229298, F. P. 591753, Chem. Zbl. 1925 II, 2090.

¹⁰ Chem. Fabr. vorm. Weiler ter Mer.: E. P. 235521; Chem. Zbl. 1926 I, 2240.

¹¹ Äthylchlorid: A. J. TULLENERS, M. C. TUYN, H. I. WATERMAN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53 (4), (15), 544 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 2446; Holl. P. 36489, Chem. Zbl. 1936 I, 1500. — 1,2-Dichloräthan, 1,1,2-Trichloräthan, Tetrachloräthan, Propylenchlorid: L. C. CHAMBERLAIN jr., J. L. AMOS, J. L. WILLIAMS, Dow Chemical Co.: Amer. P. 2140507, 2140508, Chem. Zbl. 1939 I, 3625. — J. E. PIERCE: Dow Chemical Co.: Amer. P. 2140927, Chem. Zbl. 1939 I, 3625.

¹² Zur Vermeidung von Polymerisationen arbeiten TULLENERS und Mitarbeiter in Äthylchlorid bei —80°.

ehlorid, sowie die aus Aluminiumchlorid und Äthylen sich bildenden Doppelverbindungen^{1, 2, 3}. Als weitere Katalysatoren von nicht näher beschriebener Wirksamkeit nennen die Patente: CuCl_2 , MgCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , TiCl_4 , SiCl_4 , SnCl_4 , POCl_3 , SbCl_3 , BiCl_3 , dann Schwefelchlorür, Thionylehlorid, MoCl_3 , WCl_3 ¹. Über die Wirksamkeit der auf Glaskugeln niedergeschlagenen Eisen- bzw. Aluminiumkontakte teilt SUIDA mit, daß bei 30 at 5 Teile Aluminiumchlorid in der Stunde 100 Teile Äthylchlorid, 18 Teile Eisenchlorid in eineinhalb Stunden 26 Teile Äthylchlorid bei Temperaturen, die unter 50° liegen, bilden können⁴. Die Regenerierung schwächer werdender Katalysatoren (FeCl_3 , AlCl_3 , NiCl_2 , CoCl_2) kann durch Behandlung mit Chlor bei 100° erfolgen. Eine Verlängerung der Lebensdauer der Katalysatoren ist auch entweder durch eine Chlorbehandlung oder durch Zusatz von Chlor zu den Reaktionsgasen möglich⁵. Man kann die Anlagerungsreaktion auch in der Weise durchführen, daß ein Chlorwasserstoff-Äthylen-Gemisch durch die den Katalysator enthaltende Flüssigkeit hindurchgeleitet wird, wobei die Temperatur der Katalysatoren oberhalb des Siedepunktes des Chloräthyls liegen muß. Als Katalysatoren dienen met. Wismut und Wismutverbindungen, z. B. BiCl_3 , als Lösungsmittel z. B. Alkylhalogensulfonate und Äthylschwefelsäure⁶.

Reaktionen in der Gasphase. Über das Verhalten von Äthylen-Chlorwasserstoff-Gemischen an verschiedenen Kontakten liegt ein zusammenfassender Vortrag von J. P. WIBAUT⁷ vor. Wenn man auch die Untersuchungen anderer Autoren über dieses Problem berücksichtigt, ergibt sich Folgendes:

1. Nach WIBAUT wirken reiner Asbest, Tonscherben, Holzkohle bei 220° nicht oder nur ganz schwach auf die Vereinigung von Chlorwasserstoff und Äthylen. Nach E. H. STRANGE und TH. KANE⁸ sind feste Adsorptionsmittel, wie akt. Kohle oder akt. Kieselsäure, in der Lage, die Alkylhalogenidbildung zu katalysieren.

2. Der beste Katalysator ist nach WIBAUT Wismutchlorid, alle anderen Katalysatoren wirken schwächer. Er bewirkt bei 18° langsame, bei 100—180° glatte Vereinigung ohne Bildung von Nebenprodukten.

3. Eisenchlorid wirkte in einigen Fällen gut, in anderen Fällen schlecht^{9, 10}.

4. Bei höheren Temperaturen hängt die Wirkung des Aluminiumchlorids vom Verteilungszustande ab. Aluminiumchlorid ohne Trägersubstanz ergibt durch Kondensations- und Polymerisationsreaktionen ein kompliziertes Reaktionsgemisch, in dem neben Kohlenwasserstoffen auch eine organische Aluminiumchloridverbindung enthalten ist¹¹. Ist aber das Aluminiumchlorid auf Glas-

¹ Siehe Anm. 8, S. 22.

² Siehe Anm. 9, S. 22.

³ Über die zum Methylchloroform führende Anlagerung von HCl an 1,1-Dichloräthylen in Gegenwart von AlCl_3 oder FeCl_3 siehe H. S. NUTTING, M. E. HUSCHER, Dow Chemical Co.: Amer. P. 2209000, Chem. Zbl. 1940 II, 3703.

⁴ H. SUIDA: Chem. Zbl. 1925 II, 2090.

⁵ Chem. Fabr. vorm. Weiler ter Mer: DRP. 417170, Chem. Zbl. 1925 II, 2089.

⁶ L. C. CHAMBERLAIN jr., J. L. WILLIAMS, Dow. Chemical Co.: Amer. P. 2215284, Chem. Zbl. 1939 I, 531. — J. H. REILLY, Dow. Chemical Co.: Amer. P. 2031228, Chem. Zbl. 1936 II, 864.

⁷ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35, 602 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 2012.

⁸ F. P. 709829, E. P. 353032, Chem. Zbl. 1931 II, 2656.

⁹ Weitere eisenhaltige Katalysatoren sind entschwefelter Kiesbrand: H. LIEB-MANN, I. G. Farbenindustrie AG., Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.: DRP. 361041, Chem. Zbl. 1923 II, 475; bzw. Fe_2O_3 auf Asbest oder Hämatit: W. E. ROUSH, W. B. MORELL, Dow. Chemical Co.: Amer. P. 2110141, Chem. Zbl. 1938 I, 4533.

¹⁰ Ober C. SLOTTERBECK, Standard Oil Development Co.: Amer. P. 2225933, Chem. Zbl. 1941 II, 407.

¹¹ G. GUSTAVSON: J. prakt. Chem. (2) 34, 161 (1886).

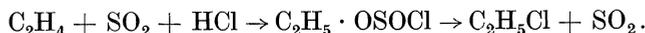
scherben¹ oder auf Asbest² oder als Aluminiumchlorid-Äthylen-Doppelverbindung auf porösen Ton niedergeschlagen³, dann erfolgt bei Temperaturen zwischen 90 und 200° glatt und ohne Polymerisation die Vereinigung zu Äthylchlorid. Auch **Bauxit** mit weniger als 5% Fe und 1,5% Ti, der entsprechend entwässert wurde, katalysiert zwischen 150 und 300° die Bildung des Äthylchlorids. Da derselbe Katalysator schon bei 80—110° Propylchlorid und Butylchlorid aus den Olefinen zu bilden vermag, kann die Chlorwasserstoffanlagerung an diesem Katalysator in Spaltgasen auch stufenweise erfolgen⁴.

5. Antimontrichlorid ist nach J. P. WIBAUT nicht befähigt, die Chlorwasserstoffanlagerung zu bewirken. Auch Bariumchlorid soll unwirksam sein⁵.

6. Als katalytisch wirksam nennt J. P. WIBAUT⁶ weiter **Oxyhalogenide** und **Halogenide** des **Vanadins**, sowie **Chloride** des **Niob** und **Tantal**.

7. Es empfiehlt sich die wasserfreien Metallchloride auf *Trägersubstanzen* mit großer aktiver Oberfläche, wie Asbest, poröse Kohle, Bimsstein u. a. Stoffe aufzutragen.

Es ist bemerkenswert, daß sich neben dem Aluminium und Eisen⁷ vorwiegend Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems als geeignete Katalysatoren erwiesen haben. In einer Reihe von Patenten sind auch weitere Metallchloride aus der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems genannt worden, die auf großoberflächigen Trägern wirksam sind: z. B. **SnCl₄** auf aktiver Kohle⁸ oder **ZnCl₂** auf Holzkohle oder aktive Kieselsäure, aktiviert durch die **Halogenide** folgender Metalle: **Li, Mg, Ca, Cu, Sn**⁹. Bei Temperaturen zwischen 100 und 250° können auch Metallhalogenide der 2. Gruppe des periodischen Systems (**Zn, Mg, Cd, Hg, Be**) auf hochporösen Trägern, wie Silicagel, oder aktive Kohlen als Katalysatoren verwendet werden¹⁰. Äthylchlorid kann bei 140° auch dadurch gewonnen werden, daß ein Gemisch von Äthylen, Chlorwasserstoff und **Schwefeldioxyd** über feste Katalysatoren geleitet wird¹¹. Man nimmt an, daß bei dieser Reaktion zuerst das Chlorid der äthylschwefeligen Säure gebildet wird, das bei höheren Temperaturen wieder zerfällt.



Die Anlagerung von *Bromwasserstoff* an Äthylen wird als Kontaktreaktion durch **Wismutbromid** stark beschleunigt¹². Im übrigen gilt für die Bromwasserstoffanlagerung mit geringen Einschränkungen dasselbe, was schon über die

¹ E. BERL, J. BITTER: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 95 (1924). Chem. Zbl. **1924 I**, 749;

² Siehe Anm. 7, S. 23.

³ H. SUIDA: DRP. 420 441, Chem. Zbl. **1926 I**, 2241.

⁴ E. H. STRANGE, TH. KANE: E. P. 500 880, Chem. Zbl. **1939 II**, 226.

⁵ Nach A. BALANDIN und O. LIWANOWA (Chem. Zbl. **1935 II**, 1528) soll sich über **Bariumchlorid** in einem ruhenden System bei 250° aus einem Äthylen-Chlorwasserstoff-Gemisch bis zu 62% Chloräthyl bilden. Bis 200° konnte man keine Anlagerung feststellen, über 300° trat Dissoziation ein.

⁶ E. P. 209 722, Chem. Zbl. **1925 I**, 895.

⁷ J. WEBER, H. SCHRADER, E. WILDBRAUCK, Th. Goldschmidt AG.: Can. P. 258 816, E. P. 235 547, F. P. 599 595, Chem. Zbl. **1927 I**, 178.

⁸ W. v. PROTROWSKI, J. WINKLER: DRP. 574 802, Chem. Zbl. **1933 I**, 3497.

⁹ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 793 744, Chem. Zbl. **1936 I**, 4074; E. P. 448 269, Chem. Zbl. **1936 II**, 2446.

¹⁰ H. R. ARNOLD, E. T. LESSIG, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2 097 750, Chem. Zbl. **1938 I**, 1217.

¹¹ Höchster Farbwerke: Chem. Zbl. **1925 I**, 1240; E. P. 216 368, F. P. 566 041, Schw. P. 104 789. Als Katalysatoren werden **aktive Kohle, Bauxit, Kiesabbrände, Terracottasteine** genannt.

¹² J. P. WIBAUT: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35**, 604 (1929); Chem. Zbl. **1929 II**, 2012.

sich im allgemeinen schwieriger vollziehende Chlorwasserstoffanlagerung an Äthylen gesagt wurde.

2. Propylen und höhere Olefine.

Bei der Untersuchung der Anlagerung von flüssiger Chlorwasserstoffsäure und flüssiger Bromwasserstoffsäure an flüssiges Propylen stellten O. MAASS und seine Mitarbeiter¹ fest, daß überschüssiger Halogenwasserstoff als Katalysator der Anlagerung wirksam ist. Neben Isopropylchlorid (bzw. -bromid) entsteht bei dieser Anlagerungsreaktion als Nebenprodukt auch Hexylchlorid bzw. Hexylbromid. Die Anlagerung von Bromwasserstoff verläuft etwa zweihundertmal so schnell wie die Chlorwasserstoffanlagerung. Die Anlagerung von Bromwasserstoff an Propylen kann grundsätzlich in zwei Richtungen verlaufen. In Gegenwart von Antioxygenen entsteht in normaler Reaktion das Isopropylbromid, in Gegenwart von Peroxyden entsteht in anormaler Reaktion n-Propyl-



bromid². Diese insbesondere von KARRASCH und seinen Mitarbeitern genauer untersuchte katalytische Beeinflussung der Richtung der Anlagerung der Bromwasserstoffsäure wird im Folgenden noch etwas ausführlicher besprochen werden.

Besondere Einflüsse von *Lösungsmitteln* auf die Bromwasserstoffanlagerung an Propylen hat VL. N. IPATIEFF mit seinen Mitarbeitern³ festgestellt: Propylen reagiert direkt nicht mit Bromwasserstoff, der in Essigsäure gelöst ist. Auf Zusatz von Kohlenwasserstoffen, wie Hexan, Cyclohexan, Benzol oder organischen Bromiden, wie Butylbromid, Äthylbromid oder Brombenzol, erfolgt die Addition. Im Hinblick auf die Wirksamkeit der Bromide sieht IPATIEFF diese Anlagerungsreaktion als autokatalysiert an. Dafür spricht auch das Verhalten des Butylens bei der Bromwasserstoffanlagerung an Propylen. Butylen selbst reagiert leicht mit Bromwasserstoff unter Bildung von Butylbromid und katalysiert die Bromwasserstoffanlagerung an Propylen; denn in Gegenwart von Butylen reagiert auch das Propylen leicht mit Bromwasserstoff.

Peroxydefekt (s. auch Abschnitt RIECHE, I. Bandhälfte, S. 136). Bromwasserstoffanlagerung an endständige ungesättigte Gruppen. M. S. KHARASCH⁴

¹ O. MAASS, C. SIVERTZ: J. Amer. chem. Soc. **47**, 2883 (1925); Chem. Zbl. **1926 I**, 1625. — O. MAASS, C. H. WRIGHT: J. Amer. chem. Soc. **46**, 2664 (1924); Chem. Zbl. **1925 I**, 2279.

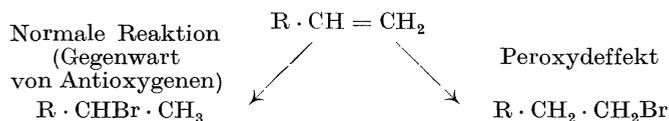
² M. S. KHARASCH, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Chem. Zbl. **1937 I**, 4293, Amer. P. 2058465, 2058466.

³ VL. N. IPATIEFF, H. PINES, R. C. WACKHER: J. Amer. chem. Soc. **56**, 2398 (1934); Chem. Zbl. **1935 I**, 1209.

⁴ M. S. KHARASCH, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. **55**, 2468 (1933); Chem. Zbl. **1933 II**, 850. — M. S. KHARASCH, M. C. McNAB, FR. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. **55**, 2521, 2531; Chem. Zbl. **1933 II**, 852. — M. S. KHARASCH, C. W. HANNUM, M. GLADSTONE: J. Amer. chem. Soc. **56**, 244 (1934); Chem. Zbl. **1934 I**, 1638. — M. S. KHARASCH, C. W. HANNUM: J. Amer. chem. Soc. **56**, 712 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 217. — M. S. KHARASCH, J. A. HINCKLEY jr.: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1212, 1243 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 588. — M. S. KHARASCH, J. A. HINCKLEY jr., M. GLADSTONE: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1642 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 2205. — M. S. KHARASCH, CH. HANNUM: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1782 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 2819. — M. S. KHARASCH, M. C. McNAB: J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**, 989 (1935); Chem. Zbl. **1936 I**, 2334. — M. S. KHARASCH, J. G. McNAB, M. C. McNAB: J. Amer. chem. Soc. **57**, 2463 (1935); Chem. Zbl. **1936 I**, 4894; M. S. KHARASCH, W. M. POTTS: J. Amer. chem. Soc. **58**, 57 (1936); Chem. Zbl. **1936 II**, 451. — M. S. KHARASCH, E. T. MARGOLIS, F. R. MAYO: J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**, 663 (1936); Chem. Zbl. **1937 I**, 1122; J. org. Chemistry **1**, 393 (1936); Chem. Zbl. **1937 I**, 4921. — M. S. KHARASCH, W. M. POTTS: J. org. Chemistry **2**, 195 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 866. — M. S. KHARASCH, H. ENGELMANN, F. R. MAYO: J. org. Chemistry **2**, 288 (1937);

hat mit seinen Mitarbeitern eine Reihe katalytischer Einflüsse näher erforscht, die die Richtung der Addition des Bromwasserstoffs an endständige ungesättigte Gruppen beeinflussen. Zusammenfassend ergab sich bei den Olefinen und halogenierten Olefinen¹ folgendes.

1. Die Anlagerung des Bromwasserstoffs geht *normal* nach der Regel von MARKOWNIKOFF unter Bildung von sekundären bzw. tertiären Bromiden vor sich: a) wenn man unter Vermeidung von oxydierenden Einflüssen mit Olefinen arbeitet, die gegen Peroxyde nicht empfindlich sind; b) wenn Stoffe anwesend sind, die die Oxydation verzögern, z. B. Thiokresol, Diphenylamin, β -Naphthyl-anilin, Hydrochinon, Mercaptobenzothiazol; c) wenn Stoffe anwesend sind, die eventuell schon gebildete Peroxyde zerstören können, wie z. B. FeCl_3 .



2. In Gegenwart von Peroxyden, z. B. **Benzoylperoxyd**, **Lauroylperoxyd** oder **Ascaridol**, führt die Bromwasserstoffanlagerung entgegen der Regel von MARKOWNIKOFF zu *primären* Bromiden. Weil diese Erscheinung der gerichteten Addition vorwiegend unter der Einwirkung von Peroxyden zustande kommt, nennt sie KHARASCH den *Peroxydeffekt*. Durch den Peroxydeffekt kann man anormale Anlagerungen an ungesättigte Verbindungen, die leicht Peroxyde bilden, erklären; allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß gerade peroxydempfindliche Verbindungen auch wieder gegen äußere Einflüsse (z. B. Lösungsmittel, Temperatur, Belichtung) sehr empfindlich sein können. Bis jetzt führte das Studium der Einflüsse auf die durch Peroxyde gerichteten Anlagerungsreaktionen zu folgenden Ergebnissen:

a) Der Temperaturkoeffizient der gerichteten Anlagerung unter dem Einflusse von Peroxyden ist beim Bromallyl (1-Brom-propen-2) $1^{1/2}$ —2 mal so groß, als bei der normalen Anlagerung. Bei tiefen Temperaturen wird die Peroxydwirkung gegenüber der normalen Anlagerung schwächer sein, während sie bei höheren Temperaturen allein die Reaktion bestimmen kann.

b) Lichteinwirkung beschleunigt die Bromwasserstoffanlagerung; kurzwelliges Licht beschleunigt beim Bromallyl die Bildung des primären Bromids stärker als die Bildung des sekundären, in normaler Anlagerung entstehenden 2-Propylbromids. Im ultravioletten Licht wird sogar die oxydationsverzögernde Wirkung der Essigsäure größtenteils aufgehoben.

Chem. Zbl. 1938 I, 2701. — M. S. KHARASCH, J. V. MANSFIELD, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 59, 1155 (1937); Chem. Zbl. 1938 II, 3227. — M. S. KHARASCH, J. KRITCHEVSKY, F. R. MAYO: J. org. Chemistry 2, 489 (1937); Chem. Zbl. 1939 I, 1536. — M. S. KHARASCH, J. A. NORTON, F. R. MAYO: J. org. Chemistry 3, 48 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 4451. — M. S. KHARASCH, CH. WALLING, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 61, 1559 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 2041; J. Amer. chem. Soc. 61, 2693 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 472. — M. S. KHARASCH, S. C. KLEIGER, F. R. MAYO: Chem. Zbl. 1940 II: 471; J. org. Chemistry 4, 428 (1939). — M. S. KHARASCH, J. A. NORTON, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 62, 81 (1940); Chem. Zbl. 1940 II, 473. — M. S. KHARASCH, R. T. E. SCHENCK, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 61, 3092 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 473. — M. S. KHARASCH, W. R. HAEFELE, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 62, 2047 (1940); Chem. Zbl. 1941 I, 883.

¹ Zum Beispiel beim Bromallyl, Propen-1, Buten-1, Isobutylen, Penten-1, Penten-2, Nonen-1, Undecen-1, Tridecen-1, Pentadecen-1, 1- und 2-Brom- bzw. Chlorpropen, Vinylchlorid, Vinylbromid, Trichloräthylen, 4,4-Dimethylpenten-1, Trimethyläthylen, Styrol u. a.

c) Die *normale* Anlagerung, die Bildung sekundärer bzw. tertiärer Bromide, begünstigen **Essigsäure, Eisenchlorid** und **Aluminiumchlorid**. Eisenchlorid und Aluminiumchlorid beschleunigen proportional der Halogenidkonzentration die Addition außerordentlich¹. Die Wirkung des Eisenchlorids auf die Richtung der Anlagerung läßt sich dadurch erklären, daß das Eisenchlorid alle Peroxyde zerstört und damit die Grundlagen für den Peroxydeffekt entfernt. Es ist dann nur noch die durch Eisenchlorid beschleunigte normale Anlagerungsreaktion festzustellen.

d) Der Einfluß des *Lösungsmittels* auf die Richtung der Anlagerung des Bromwasserstoffs an endständige Doppelbindungen ist eine umstrittene Frage. Einzelne Autoren, z. B. M. S. SHERRIL, K. E. MAYER und G. F. WALTER² oder R. P. LINSTEAD und H. N. RYDON³, halten die Rolle der Lösungsmittel bei der gerichteten Anlagerung für noch ausschlaggebender als den Peroxydeffekt. Nach CH. K. INGOLD und E. RAMSDEN⁴ ist der entscheidende Faktor für die Orientierungseffekte nicht die Dielektrizitätskonstante, sondern der Binnendruck des Lösungsmittels. M. S. KHARASCH und W. M. POTTS⁵ fanden bei der Untersuchung der Einflüsse gereinigter Lösungsmittel verschiedener Dielektrizitätskonstanten auf die Bromwasserstoffanlagerung an Isobutylen folgende Gesetzmäßigkeiten: das Lösungsmittel kann zwar die *Geschwindigkeit* der Anlagerung, nicht aber die *Richtung* der Anlagerung beeinflussen. Es entstand z. B. in allen Lösungsmitteln, die zur Oxydationsverzögerung *Diphenylamin* enthielten, *tertiäres* Butylbromid. In Gegenwart von *Ascaridol* hingegen bildete sich in 75—100% Ausbeute Isobutylbromid. In essigsaurer Lösung ist der Peroxydeffekt nicht so stark ausgeprägt wie in anderen Lösungsmitteln, z. B. Pentan oder Hexan⁶.

M. S. KHARASCH⁷ erklärt den Peroxydeffekt dadurch, daß die Peroxyde eine Kettenreaktion in Gang setzen, bei der freie Bromatome auftreten⁸. Es ist hervorzuheben, daß der Peroxydeffekt nur bei der Bromwasserstoffanlagerung auftritt. Dadurch ist es möglich, die Chlorwasserstoffanlagerung an Olefine zum Vergleich gegenüber der anormalen Bromwasserstoffanlagerung heranzuziehen⁹. Bei der Jodwasserstoffanlagerung kann kein Peroxydeffekt auftreten, da die Jodwasserstoffsäure die eventuell wirksamen Peroxyde zerstört. Hingegen beschleunigen Peroxyde (z. B. *Ascaridol*) die normale Jodwasserstoffanlagerung, da bei der Zerstörung der Peroxyde durch die Jodwasserstoffsäure **Jod** frei wird, das die normale Anlagerung der Jodwasserstoffsäure beschleunigt. Durch Zusatz von Jod oder Peroxyd ist es möglich, die sonst den Additionsreaktionen

¹ Siehe auch M. S. KHARASCH, S. C. KLEIGER, FR. R. MAYO: J. org. Chemistry 4, 428 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 471.

² J. Amer. chem. Soc. 56, 926 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 38.

³ Nature [London] 132, 643 (1933); Chem. Zbl. 1934 I, 1472. — E. J. BOORMAN, R. P. LINSTEAD, H. N. RYDON: J. chem. Soc. [London] 1933, 568; Chem. Zbl. 1933 II, 1863.

⁴ J. chem. Soc. [London] 1931, 2746 (1931); Chem. Zbl. 1931 II, 3591. — Siehe auch S. F. O'CONNOR, L. H. BALDINGER, R. R. VOGT, G. F. HENNION: J. Amer. chem. Soc. 61, 1454 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 2041.

⁵ J. Amer. chem. Soc. 58, 57 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 451.

⁶ 0,04 Mol *Ascaridol* in Nitrobenzol führte zu 75% Iso- und 25% tertiärem Butylbromid. 0,06 Mol *Ascaridol* in Nitrobenzol ergaben bei langsamem Einleiten von Bromwasserstoff in Isobutylenlösung 97% Isobutylbromid.

⁷ M. S. KHARASCH, H. ENGELMANN, F. R. MAYO: J. org. Chemistry 2, 288 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 2701.

⁸ Weitere Erklärungen des Peroxydeffektes siehe A. MICHAEL: J. org. Chemistry 4, 519, 531 (1939); Chem. Zbl. 1940 I, 2623.

⁹ M. S. KHARASCH, S. C. KLEIGER, FR. R. MAYO: J. org. Chemistry 4, 428 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 471.

vorausgehende Induktionsperiode zu beseitigen. Jodwasserstoffsäure verhindert auch die sonst unter dem Einfluß von Peroxyd vor sich gehende anormale Bromwasserstoffanlagerung¹. Diese Erscheinung wird entweder dadurch erklärt, daß die Jodwasserstoffsäure die wirksamen Peroxyde sofort und nachhaltig zerstört oder daß durch die Jodwasserstoffsäure die anormale Addition von Bromwasserstoff verzögert wird.

Die Richtung der Anlagerung von Bromwasserstoff an *Bromallyl* kann nach Y. URUSHIBARA und M. TAKEBAYASHI² außer durch Peroxyde auch noch durch andere Einflüsse geändert werden. Bei einer Gesamtausbeute von 20% vollzieht sich in reinstem sauerstofffreiem Material die Anlagerung so, daß vorwiegend 1,2-Dibrompropan (93%)



und nur in untergeordnetem Ausmaße (7%) 1,3-Dibrompropan entsteht. Sauerstoff, aber auch ferromagnetische Katalysatoren, wie red. Eisen und Nickel, nicht aber die Salze dieser Metalle, können die Anlagerungsrichtung so umkehren, daß hauptsächlich 1,3-Dibrompropan und nur wenig 1,2-Dibrompropan entsteht. Diese Einflüsse wirken demnach genau so auf die Richtung der Anlagerung wie der Peroxydeffekt³.

Der Peroxydeffekt der Bromwasserstoffanlagerung an nicht endständige Doppelbindungen läßt sich bei ungefähr gleicher Aktivierung der beiden ungesättigten Kohlenstoffatome nicht nachweisen⁴. Bei entsprechender Polarisierung der Doppelbindung, z. B. bei Verbindungen, die die Isopropylidengruppe tragen, konnten sowohl KHARASCH⁵ als auch D. C. GRIMSHAW und seine Mitarbeiter⁶ den Peroxydeffekt nachweisen. Besonders eingehend haben sich mit dem Problem der Bromwasserstoffanlagerung an nicht endständige Doppelbindungen A. MICHAEL und N. WEINER^{7, 8} befaßt und dabei sowohl Peroxydeffekt, als auch Lösungsmittelleffekte nachgewiesen.

3. Diene.

Über die Richtung der Halogenwasserstoffanlagerung an konjugierte Doppelbindungssysteme (Diene) liegen eine Reihe von Untersuchungen vor.

a) Chlorwasserstoff.

Nach den Untersuchungen von M. S. KHARASCH, J. KRITCHEVSKY und F. R. MAYO⁹ beeinflussen weder Sauerstoff noch Peroxyde die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Butadien. Bei tiefen Temperaturen (—80°), aber auch bei

¹ M. S. KHARASCH, J. H. NORTON: FR. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. **62**, 81 (1940); Chem. Zbl. **1940 II**, 473.

² Chem. Zbl. **1938 I**, 3453ff.; Bull. chem. Soc. Japan **11**, 692, 754, 798 (1936); **12**, 51, 138, 173 (1937).

³ Siehe auch M. S. KHARASCH, W. R. HAEFELE, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. **62**, 2047 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 883.

⁴ M. S. KHARASCH, CH. WALLING, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1559 (1939); Chem. Zbl. **1939 II**, 2041.

⁵ CH. WALLING, M. S. KHARASCH, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. **61**, 2693; (1939); Chem. Zbl. **1940 II**, 472.

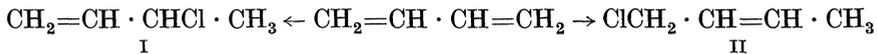
⁶ D. C. GRIMSHAW, J. B. GUY, J. C. SMITH: J. chem. Soc. [London] **1940**, 68; Chem. Zbl. **1940 II**, 1274.

⁷ J. org. Chemistry **4**, 531 (1939); Chem. Zbl. **1940 I**, 2623; J. org. Chemistry **5**, 389 (1940); Chem. Zbl. **1941 II**, 178.

⁸ Über Lösungsmittelleinflüsse bei der Anlagerung von Bromwasserstoff an α -Pinen siehe G. F. HENNION, C. F. IRWIN: J. Amer. chem. Soc. **63**, 860 (1941); Chem. Zbl. **1941 II**, 1840.

⁹ J. org. Chemistry **2**, 489 (1937); Chem. Zbl. **1939 I**, 1536.

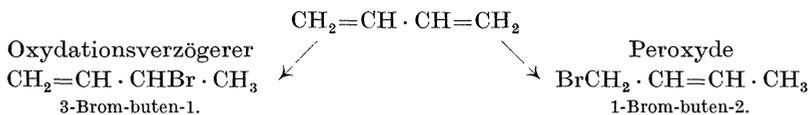
gewöhnlicher Temperatur in Eisessiglösung, bilden sich 75—80% 3-Chlorbuten-1(I) und 20—25% 1-Chlorbuten-2(II). Ohne Verdünnungsmittel



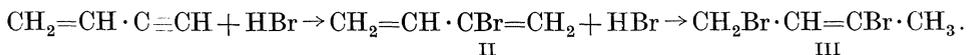
beträgt die Ausbeute 35%, in Eisessiglösung 50—80%. Die beiden Anlagerungsprodukte sind beständig, wenn sie nicht katalytischen Einflüssen ausgesetzt werden, die sie umlagern. **Chlorwasserstoff**, **Kupferchlorür** in salzsaurer Lösung, aber auch wasserfreies **Eisenchlorid** erzeugen Umlagerungen, die zu folgenden Gleichgewichten zwischen den beiden Chlorbutenen führen. 1 Mol Chlorwasserstoff erzeugt ein Gleichgewicht, in dem 25—30% 3-Chlorbuten-1 und 75—80% 1-Chlorbuten-2 enthalten sind. Durch wasserfreies Eisenchlorid entsteht ein Gemisch gleicher Teile der isomeren Chlorbutene. Die Chlorwasserstoffanlagerung in Gegenwart von Katalysatoren, die das primär entstandene 3-Chlorbuten-1 umzulagern vermögen, führt zum 1-Chlorbuten-2 (Crotylchlorid). Als Katalysatoren nennen H. B. DYKSTRA¹ **Kupfer-, Zink- und Wismutsalze**, R. VOIGT **Eisenchlorür, Eisenchlorid, Quecksilberchlorür, Quecksilberchlorid**².

b) Bromwasserstoff.

M. S. KHARASCH, E. T. MARGOLIS, F. R. MAYO haben den Einfluß des Sauerstoffs und der Peroxyde auf die Bromwasserstoffanlagerung an Butadien näher beschrieben³. Dabei entstand unter Ausschluß von Sauerstoff



und in Gegenwart von Oxydationsverzögerern in 65—90% Ausbeute 3-Brombuten-1, während unter **Luftzutritt** und in Gegenwart von **Peroxyden** in 70—90% Ausbeute 1-Brombuten-2 (Crotylbromid) gewonnen werden konnte. Das 1-Brombuten-2 kann entweder durch 1,4-Addition oder durch Umlagerung des 3-Brombuten-1 entstanden sein. M. S. KHARASCH nimmt an, daß die Anlagerung primär zum 3-Brombuten-1 führt, aber daraus in einer durch **Bromwasserstoffsäure** und **Peroxyde** katalysierten Umlagerung⁴ das 1-Brombuten-2 (Crotylbromid) entsteht, dessen Bildung durch Bromwasserstoffsäure in Eisessig⁵ oder in 50% Schwefelsäure⁶ auch von verschiedenen anderen Autoren beschrieben wurde.



Die Chlorwasserstoffanlagerung an das *2-Chlorbutadien-1,3* kann nach W. H. CAROTHERS, G. J. BERCHEY und A. M. COLLINS⁷ durch Kupferchlorür beschleunigt werden und ergibt das 2,4-Dichlorbuten-2 (I). Bei der Bromwasserstoff-

¹ H. B. DYKSTRA, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2123504, Chem. Zbl. **1938 II**, 2840.

² J. prakt. Chem., N. F. **151**, 307 (1938); Chem. Zbl. **1939 I**, 1960.

³ J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**, 663 (1936); Chem. Zbl. **1937 I**, 1122; J. org. Chemistry **1**, 393 (1936); Chem. Zbl. **1937 I**, 4921.

⁴ Siehe auch L. CLAISEN: J. prakt. Chem., N. F. **105**, 74 (1922); Chem. Zbl. **1923 I**, 514. — A. J. SACHAROWA: Ebenda **1938 II**, 4216.

⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 653338, Chem. Zbl. **1929 I**, 3141. — R. VOIGT: J. prakt. Chem., N. F. **155**, 307 (1938); Chem. Zbl. **1939 I**, 1960.

⁶ L. W. J. NEWMAN, H. N. RYDON: J. chem. Soc. [London] **1936**, 261; Chem. Zbl. **1936 I**, 4142.

⁷ J. Amer. chem. Soc. **54**, 4066; Chem. Zbl. **1933 I**, 402.

anlagerung an das *Monovinylacetylen* in Gegenwart von **Kupferchlorür** entsteht neben 2-Brom-butadien-1,3 (II) auch das 2,4-Dibrombuten-2 (III), dessen Bildung sehr begünstigt ist, weil es schon unter den Reaktionsprodukten auftritt, bevor noch alles Monovinylacetylen mit Bromwasserstoff umgesetzt ist¹.

4. Terpene.

Der Verlauf der Chlorwasserstoffanlagerung an Terpene kann durch geringe Wassermengen in folgender Weise beeinflusst werden: *Limonen*, *Dipenten*, aber auch andere Kohlenwasserstoffe lagern nur ein Mol Chlorwasserstoff an, wenn man sorgfältig jede Feuchtigkeit ausschließt, z. B. trockenen Chlorwasserstoff in eine trockene Schwefelkohlenstofflösung des Kohlenwasserstoffs einleitet². Hingegen lagern sich an das *Dipenten* zwei Mol Chlorwasserstoff an, wenn man in Gegenwart von Spuren von Wasser oder in nicht wasserfreien Lösungsmitteln oder in Gegenwart von Eisessig als Lösungsmittel arbeitet³; man erhält so das *Dipentendihydrochlorid*.

Ähnliche Erscheinungen können auch beobachtet werden, wenn im Anschluß an die Halogenwasserstoffanlagerung eine Umlagerung des Moleküls eintritt. Ganz trockener Chlorwasserstoff lagert sich an ganz trockenes *Pinen* so an, daß tertiäres *Pinenhydrochlorid* und durch Umlagerung daraus *Bornylechlorid* entsteht⁴. Hingegen bildet sich *Limonen-monohydrochlorid* und *Dipentendihydrochlorid*, wenn man Feuchtigkeit bei dieser Anlagerungsreaktion nicht ausschließt⁵.

O. ASCHAN führte im Rahmen seiner Terpenarbeiten eine Reihe von Beispielen an, bei denen unter dem Einfluß von **Äther** eine schnelle und vollständige Chlorwasserstoffanlagerung an Terpene und ungesättigte Verbindungen eintritt⁶. Er führt dies darauf zurück, daß die sich aus dem Chlorwasserstoff und Äther bildenden Äthoxoniumsalze katalytischen Einfluß auf die Chlorwasserstoffanlagerung ausüben sollen. Man wird allerdings diese Erfahrungen nicht verallgemeinern dürfen, da H. MEERWEIN und K. VAN EMSTER⁷ gezeigt haben, daß bei der Chlorwasserstoffanlagerung an *Pinen* Äther nicht nur die Anlagerung nicht fördert, sondern sogar als Antikatalysator wirkt und die Anlagerung verhindert, da er auf das Anlagerungsprodukt dissoziierend wirkt.

5. Ungesättigte Säuren.

Bei den ungesättigten Fettsäuren mit endständiger Doppelbindung ist die Frage der Beeinflussung der Additionsrichtung der Bromwasserstoffsäure gleichfalls eingehend untersucht worden.

$\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH} \leftarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$.
Selbstverständlich beeinflusst die im Molekül enthaltene Carboxylgruppe die Anlagerungsrichtung; doch soll dieser Einfluß aufhören, wenn acht CH_2 -Gruppen zwischen der Doppelbindung und der Carboxylgruppe liegen. Je nach den Um-

¹ W. H. CAROTHERS, A. M. COLLINS, J. E. KIRBY: *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 786 (1933); *Chem. Zbl.* **1933 I**, 2669.

² O. WALLACH: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **26**, 3075 (1893); *Liebigs Ann. Chem.* **270**, 189 (1892).

³ O. WALLACH: *Liebigs Ann. Chem.* **227**, 294 (1885); **239**, 10 (1887). — A. v. BAEYER: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **26**, 2861 (1893).

⁴ O. ASCHAN: *Chem. Zbl.* **1921 III**, 629. — H. MEERWEIN, K. VAN EMSTER: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **55**, 2521, 2522 (1922); siehe auch ebenda **53**, 1815 (1920). — H. MEERWEIN und Mitarbeiter: *Liebigs Ann. Chem.* **435**, 174, 190, 207 (1923); *Chem. Zbl.* **1924 I**, 763, 764, 765.

⁵ BEILSTEIN Bd. 5, S. 50, 149.

⁶ *Chem. Zbl.* **1919 I**, 935.

⁷ *Ber. dtsh. chem. Ges.* **55**, 2522 (1922).

ständen sind bei höhermolekularen Fettsäuren, z. B. bei der *Undecylensäure* beide Anlagerungsformen, d. h. es ist die Bildung der 11-Brom-undecansäure und der 10-Bromundecansäure möglich. Diese Tatsache wird von verschiedenen Autoren verschieden erklärt. R. P. LINSTEAD und seine Mitarbeiter¹ sehen neben der Wirkung der Carboxylgruppe vor allem den Einfluß des *Lösungsmittels* als wesentlich an; dagegen machen R. ASHTON und J. C. SMITH², sowie M. S. KHARASCH und M. C. MCNAB³, für die Bildung der 11-Bromundecansäure den katalytischen Einfluß des Sauerstoffs bzw. der Peroxyde oder als Sauerstoffüberträger wirkende Verunreinigungen verantwortlich. Allerdings ist der Peroxydeffekt bei ungesättigten Säuren geringer als bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Y. URUSHIBARA und M. TAKEBAYASHI⁴ bestätigen die Wirkung des Sauerstoffs auf die Bildung der 11-Bromundecansäure. Reduziertes Nickel wirkt ähnlich wie Sauerstoff, doch ist der Einfluß ziemlich schwach.

Bei der Bromwasserstoffanlagerung an nichtendständige Doppelbindungen in ungesättigten Fettsäuren konnte weder J. C. SMITH² noch M. S. KHARASCH⁵ Änderungen in der Anlagerungsrichtung durch Peroxyde feststellen.

6. Keten.

Nach W. ESCHENBACH⁶ ist die Anlagerung der Halogenwasserstoffe an Keten an oberflächenaktiven Stoffen, wie Silicagel oder aktiver Kohle, leicht durchzuführen.



II. Anlagerung von Halogenwasserstoff an dreifache Atombindungen.

1. Acetylen.

Die Anlagerung von Halogenwasserstoff an Acetylen geht in zwei Stufen vor sich; zuerst bildet sich Vinylhalogenid (Vinylchlorid und Vinylbromid); dann

¹ E. J. BOORMANN, R. P. LINSTEAD, H. N. RYDON: J. chem. Soc. [London] 1933, 568; Chem. Zbl. 1933 II, 1863. — R. P. LINSTEAD, H. N. RYDON: Nature [London] 132, 643 (1933); Chem. Zbl. 1934 I, 1472. — R. P. LINSTEAD, H. N. RYDON: J. chem. Soc. [London] 1934, 2001; Chem. Zbl. 1935 I, 2004. — P. GAUBERT, R. P. LINSTEAD, H. N. RYDON: J. chem. Soc. [London] 1937, 1974; Chem. Zbl. 1938 I, 2345.

² Die Lösungsmittel können die Wirkung des Sauerstoffs oder der Peroxyde auf die Anlagerungsreaktion entweder zulassen oder verhindern: in Anwesenheit von Sauerstoff, bei Gegenwart von Wasserstoff oder Diphenylamin gibt sowohl geschmolzene als auch in irgendeinem Lösungsmittel gelöste Undecylensäure die 10-Bromundecansäure. Auch in Gegenwart von Sauerstoff liefert die geschmolzene oder in Hexan, Ligroin, Äther oder Essigsäure gelöste Undecylensäure 10-Bromundecansäure. Verdünnte Lösungen von Undecylensäure in Benzol oder Toluol liefern in Gegenwart von Sauerstoff als Hauptprodukt 11-Bromundecansäure; in konzentrierten Benzollösungen nimmt die Menge an 10-Bromundecansäure zu. — J. chem. Soc. [London] 1934, 435; Chem. Zbl. 1934 II, 927. — J. C. SMITH: Nature [London] 132, 447 (1933); Chem. Zbl. 1934 I, 1471. — R. ASHTON, J. C. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1934, 1308; Chem. Zbl. 1935 I, 49. — P. L. HARRIS, J. C. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1935, 1108, 1572; Chem. Zbl. 1936 I, 44, 1850. — E. P. ABRAHAM, J. C. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1936, 1605; Chem. Zbl. 1937 I, 2139. — E. P. ABRAHAM, E. L. R. MOWAT, J. C. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1937, 948; Chem. Zbl. 1937 II, 2339.

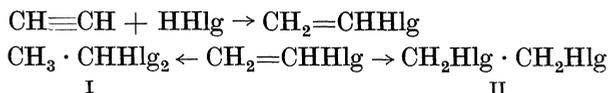
³ J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54, 989 (1935); Chem. Zbl. 1936 I, 2334. — Über den Peroxydeffekt beim Methacrylsäureester siehe CH. C. PRICE, E. C. COYNER: J. Amer. chem. Soc. 62, 1306 (1940); Chem. Zbl. 1940 II, 1569.

⁴ Bull. chem. Soc. Japan 13, 331, 404, 574 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 1395, 1941; 1940 II, 1278.

⁵ CH. WALLING, M. S. KHARASCH, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 61, 2693 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 472.

⁶ DR.P. 638441, Chem. Zbl. 1937 I, 2023.

kann sich ein weiteres Molekül Halogenwasserstoff je nach den Bedingungen zu 1,1-Dihalogenäthan (I) oder zu 1,2-Dihalogenäthan (II) anlagern.



a) Reaktionen in der flüssigen Phase.

Vinylhalogenide. Neben der direkten Anlagerung von Bromwasserstoff¹ und Jodwasserstoff² an Acetylen ohne Vermittlung von Katalysatoren, die schon vor längerer Zeit beschrieben wurde, kennt man auch katalytische Verfahren, die zu Vinylhalogeniden führen. Als Katalysatoren für die Darstellung des *Vinylfluorids* dienen **Hg⁺⁺-Salze**, die entweder in wässriger oder absoluter Fluorwasserstoffsäure angewandt werden können³. Für die katalytische Vereinigung von Acetylen mit Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure dienen Quecksilberverbindungen⁴ (**HgCl₂**, **HgBr₂**), die in wässriger Lösung oder Suspension in Gegenwart von Halogenwasserstoff eingesetzt werden. Beim Einleiten von Acetylen in eine auf 90° erwärmte wässrige Salzsäure, die etwas Mercurichlorid enthält, entsteht in 75—80% Ausbeute Vinylchlorid⁵. Nach I. OSTROMISLENSKY⁵ soll sich dabei folgender Reaktionsverlauf abspielen:



Beim Durchleiten von Acetylen-Chlorwasserstoff-Gemischen bildet sich das leicht flüchtige Vinylchlorid auch in folgenden Katalysatorlösungen: 1. in einem wasserfreien Gemisch von **SnCl₄** mit 0,75—1% **HgCl₂** bei 55—80°⁶ und 2. in einer wässrigen Lösung, die außer freier Salzsäure **Cuprochlorid** und **Alkali-** bzw. **Erdalkali-** oder **Ammoniumchlorid** enthält bei Temperaturen zwischen 20—65°, wobei die Salzsäurekonzentration durch Einleiten von Chlorwasserstoff aufrechterhalten wird⁷.

Dihalogenäthane. Auch die zweite Stufe der Halogenwasserstoffanlagerung kann in flüssiger Phase erfolgen; wobei sich aus Vinylhalogenid und Chlorwasserstoff je nach den Reaktionsbedingungen die beiden isomeren Dihalogenäthane bilden können. 1,1-Dichloräthan bildet sich bei der Umsetzung von Vinylchlorid mit Chlorwasserstoff in nichtwässriger Phase unter Mitwirkung von **Aluminiumchlorid** oder **Eisenchlorid** als Katalysatoren⁸. Die Anlagerung von Bromwasserstoff an Vinylbromid ohne Vermittlung von Katalysatoren haben zuerst M. REBOUL⁹ und J. P. WIBAUT¹⁰ beschrieben; dabei bildet sich in wässriger

¹ M. REBOUL: Jahresbericht 1872, 304. — Siehe BELLSTEIN Bd. I, S. 235.

² M. BERTHELOT: Liebigs Ann. Chem. 132, 122 (1864). — SSEMENOW: Z. Chem. 1865, 725 u. a. — Siehe BELLSTEIN Bd. I, S. 236.

³ J. SÖLL, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 641878; Chem. Zbl. 1937 I, 3714 (HgO, HgCl₂, HgF₂).

⁴ Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 288584, Chem. Zbl. 1915 II, 1225.

⁵ Naugatuck Chemical. Comp.: Amer. P. 1541174, Chem. Zbl. 1925 II, 1795.

⁶ W. J. TOUSSAINT, Carbid u. Carbon Chemical. Corp.: Amer. P. 1926638; Chem. Zbl. 1935 I, 2894.

⁷ G. A. PERKINS, Carbid u. Carbon. Chemical. Corp.: Amer. P. 1934324, Chem. Zbl. 1935 I, 2894.

⁸ AlCl₃ oder FeCl₃ in Lösungsmitteln wie Vinylchlorid, Dichloräthan, Trichloräthan und Tetrachloräthan bei 10—135°. — H. S. NUTTING, P. S. PETRIE, M. E. HUSCHER, Dow. Chemical Co.: Amer. P. 2007144, Chem. Zbl. 1935 II, 3829. — Consortium f. elektrochem. Industrie: F. P. 801490, Chem. Zbl. 1936 II, 3192.

⁹ Liebigs Ann. Chem. 155, 30 (1870).

¹⁰ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 50, 313 (1931), Chem. Zbl. 1931 I, 2857. — Siehe auch G. N. BURKHARDT, W. COCKER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 50, 837 (1931); Chem. Zbl. 1931 II, 1997.

Bromwasserstoffsäure ($d = 1,6-1,7$) oder in Bromwasserstoffsäure in Eisessig 1,1-Dibromäthan. Mit steigender Konzentration der Bromwasserstoffsäure bildet sich neben 1,1-Dibromäthan auch 1,2-Dibromäthan. Allerdings ist bei diesen Untersuchungen der wichtige Einfluß des Sauerstoffs auf die Anlagerungsrichtung der Bromwasserstoffsäure noch nicht berücksichtigt worden. Diese Einflüsse haben M. S. KHARASCH und C. W. HANNUM¹ sehr eingehend bei der Bromwasserstoffanlagerung an Vinylchlorid untersucht.



Vinylchlorid ist eine sehr leicht oxydierbare Substanz, bei der die Anlagerungsrichtung des Bromwasserstoffs durch Peroxyde stark beeinflußt wird. In Gegenwart von **Benzoylperoxyd** oder **Ascaridol** bildet sich 1,2-Chlorbromäthan, in Gegenwart von **Eisenchlorid**, das die Peroxyde zerstört oder in Gegenwart von Oxydationsverzögerern ist 1,1-Chlor-Bromäthan das ausschließliche Anlagerungsprodukt. In Essigsäure, Nitrobenzol und Mesitylen kann man auch ohne Zusatz von Stoffen, die die Oxydation verzögern, etwas 1,1-Chlor-bromäthan erhalten. Die Anwesenheit von *p*-Thiokresol oder *Diphenylamin* ergibt bis zu 100% 1,1-Chlor-brom-äthan.

b) Reaktionen in der Gasphase.

Die chemische Fabrik *Griesheim-Elektron*² hat ein Verfahren beschrieben, nach dem aus Acetylen-Chlorwasserstoff-Gemischen bei 180° an einem **Quecksilberchlorid- bzw. -bromidkontakt** Vinylchlorid oder bei 200° mit Bromwasserstoff Vinylbromid bzw. Äthylidenbromid gebildet werden. Später haben dann J. P. WIBAUT und J. VAN DALFSEN³ eingehend die Wirkung verschiedener Kontakte auf die Chlorwasserstoffanlagerung an Acetylen untersucht. Dabei ergab sich Folgendes: **Quecksilberchlorid** katalysiert nur die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Acetylen, nicht aber die Chlorwasserstoffanlagerung an Vinylchlorid; **Zinkchlorid** hingegen katalysiert vor allem die Chlorwasserstoffanlagerung an Vinylchlorid, wobei sich 1,1-Dichlor-äthan bildet. Eine äquimolekulare Menge von HgCl₂ und ZnCl₂ auf Kohle gibt 57% Vinylchlorid und 31% 1,1-Dichloräthan. Die Wirkung des Quecksilberchlorids ist vom Verteilungszustande abhängig^{4, 5}. HgCl₂ auf *Silicagel* niedergeschlagen ergibt bei guter katalytischer Wirksamkeit bei 190° mit strömenden Acetylen-Chlorwasserstoff-Gemischen in 96—99% Ausbeute Vinylchlorid. HgCl₂ *ohne Träger* war bei diesen Versuchen nur mäßig wirksam, während sich HgCl₂-Dampf als unwirksam erwies. Bei Versuchen mit ruhenden Acetylen-Chlorwasserstoff-Gemischen wurde auch in Gegenwart von HgCl₂-Dampf eine Ausbeuteerhöhung beobachtet; es ist aber möglich, daß diese Wirkung von HgCl₂ ausgeht, das an der Gefäßwand adsorbiert ist. Außer

¹ J. Amer. chem. Soc. **56**, 712 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 218. — Siehe auch M. S. KHARASCH, J. G. MCNAB, M. C. MCNAB: J. Amer. chem. Soc. **57**, 2463 (1935); Chem. Zbl. **1936 I**, 4894 (Methylacetylen).

² Chemische Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 278 249, Chem. Zbl. **1914 II**, 900.

³ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51** (4), (13), 636 (1932); Chem. Zbl. **1932 II**, 2443. — J. VAN DALFSEN, J. P. WIBAUT: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53** (4) (15), 489 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 2354. Siehe auch Dow. Chemical Co.: Chem. Zbl. **1935 II**, 2580, Amer. P. 1990 968.

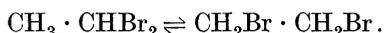
⁴ J. VAN DALFSEN, J. P. WIBAUT: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, (4), (15), 489 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 2354.

⁵ Halogenwasserstoffanlagerung an Acetylen in der Gasphase (180—250°) in Gegenwart eines Doppelsalzes aus Quecksilberchlorid und Alkali- und Erdalkalichloriden, wie z. B.: HgCl₂ · 2KCl, HgCl₂ · BaCl₂, HgCl₂ · NaCl, HgCl₂ · CaCl₂, HgCl₂ · 2SrCl₂, HgCl₂ · 3KCl, HgCl₂ · NaCl · KCl, siehe A. B. JAPS, B. F. Goodrich Co.: Amer. P. 2 225 635, Chem. Zbl. **1941 II**, 1327.

Quecksilberchlorid dienen auch **aktive Kohle**, die mit **Quecksilberdampf**¹ oder mit **Halogenwasserstoffsäuren**² oder mit **Phosphorsäure**³ aktiviert ist, sowie verschiedene **Metallechloride**⁴ auf oberflächenaktiven Stoffen (aktive Kohle oder Silicagel) als Katalysatoren dieser Anlagerungsreaktionen.

Nach einem Patente der Chemischen Fabrik von Heyden AG.⁵ kann die Bildung der Vinylhalogenide auch beim Durchleiten eines Gemisches aus gleichen Raumteilen an Bromwasserstoff und Acetylen durch eine Schmelze von halogenwasserstoffsäuren Salzen der Amine⁶ bei 215—230° erfolgen, in denen die Metallsalz-katalysatoren enthalten sind.

Die Anlagerung von Bromwasserstoff an Acetylen geht nach J. P. WIBAUT⁷ langsamer vor sich als die Bromwasserstoffanlagerung an Vinylbromid. Bei 100° bildet sich bei Gegenwart von **Asbest** kein Vinylbromid. **HgBr₂** auf **Asbest**, sowie **FeBr₃** auf **Bimsstein** ergeben bei 100°, 150° und 200° neben Vinylbromid überwiegend 1,2-Dibromäthan. **BiCl₃** und **SbCl₃** führen bei 100° zu einem Gemisch der beiden isomeren Dibrom-äthane. Die Richtung der Anlagerung von Bromwasserstoff an Vinylbromid wird nach WIBAUT durch die Art des Kontaktes bestimmt⁸. In diesem Zusammenhange muß darauf hingewiesen werden, daß sich bei höheren Temperaturen insbesondere am Kontakt eine Umlagerung der isomeren Dibrom-äthane ergeben kann⁹.



Als Vorläufer jener Erkenntnisse über die Beeinflussung der Anlagerungsrichtung, die später als Peroxydeffekt bezeichnet wurde (siehe S. 25), kann man vielleicht die Beobachtungen W. BAUERS¹⁰ auffassen, der im Jahre 1924 feststellte, daß in Gegenwart von Gasen und Dämpfen, die oxydierende Eigenschaften haben, wie **Stickoxyde**, **Sauerstoff**, **ozonisierte Luft** u. a., aus Acetylen und Bromwasserstoff sich 1,2-Dibromäthan bildet.

¹ Bei 130° wird ein mit Quecksilberdampf beladenes Acetylen-Chlorwasserstoff-Gemisch über aktive Kohle geleitet: I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 492 980, Chem. Zbl. 1939 I, 249.

² Aktive Kohle wird bei 400° mit Halogenwasserstoffsäuren behandelt. Der Katalysator wirkt zwischen 100—300°. — J. PH. BAXTER, Imp. Chemical Ind. Ltd.: E. P. 349 017, Chem. Zbl. 1931 II, 1753.

³ Die Kohle wird durch Behandlung mit Säuren, z. B. Phosphorsäure, aktiviert und die überschüssige Säure herausgewaschen. — I. G. Farbenindustrie, AG.: F. P. 685 409, Chem. Zbl. 1931 I, 3287. — F. K. FERTSCH, I. G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 1 903 894, Chem. Zbl. 1933 II, 279.

⁴ Chloride des **Bi**, **Sb**, **Ba**, **Sr**, **Ca**, **Mg**, **V**, **Al**, **Zn**, **Fe**. — Consortium f. elektrochem. Industrie: F. P. 684 836, Chem. Zbl. 1930 II, 2957; E. P. 339 093, Chem. Zbl. 1931 I, 2264. — Gleiche Volumina Acetylen und Chlorwasserstoff ergeben bei 200° mit einem Katalysator von **BiCl₃**, der auf hochaktiver Kohle niedergeschlagen ist, pro Stunde und Liter Katalysatormasse 100 g Vinylchlorid und 8—10 g 1,1-Dichloräthan.

⁵ DRP. 709 000, Chem. Zbl. 1941 II, 2495.

⁶ Zum Beispiel das aus rohem Pyridinbasengemisch hergestellte Bromhydrat, in dem als Katalysator **Cadmiumbromid** enthalten ist.

⁷ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 50, 313 (1931); Chem. Zbl. 1931 I, 2857; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35, 604 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 2012.

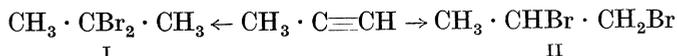
⁸ **Glaswolle** führt bei 100 und 200° zu 1,2-Dibromäthan, **Asbest** gibt ein Gemisch, das in der Hauptsache aus 1,2-Dibromäthan und wenig 1,1-Dibromäthan besteht. **HgBr₂** auf **Asbest** gibt 80—90% 1,1-Dibromäthan, doch ist die Gesamtausbeute kleiner als bei der Anwendung von Glaswolle als Kontakt. **BiBr₃**, **SbBr₃**, **AlBr₃**, **FeBr₃** auf **Asbest** geben Gemische der beiden isomeren Dibrom-äthane.

⁹ AL. FAWORSKI: Liebigs Ann. Chem. 354, 356 (1907); Chem. Zbl. 1907 II, 1057. — Umlagerung der Dichlor-äthane. G. H. COLEMAN, Dow. Chemical. Co.: Amer. P. 1 900 276, Chem. Zbl. 1933 I, 3364.

¹⁰ W. BAUER, Röhm & Haas AG.: DRP. 394 194, Chem. Zbl. 1924 II, 1022; Amer. P. 1 540 748, Chem. Zbl. 1925 II, 1563.

2. Alkine.

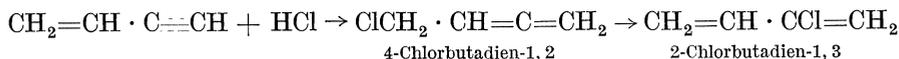
Fluorwasserstoff kann sich an Homologe des Acetylens auch ohne Mitwirkung von Katalysatoren anlagern. Die Beeinflussung der Anlagerungsrichtung von *Bromwasserstoff* an Methylacetylen haben M. S. KHARASCH und seine Mitarbeiter näher untersucht¹. An der Luft, im Vakuum oder in Gegenwart von



Diphenylamin bzw. Thiokresol entsteht ausschließlich 2,2-Dibrompropan (I); in Gegenwart von *Ascaridol* hingegen bildet sich bei -35 bis -40° ausschließlich 1,2-Dibrompropan (II). Analoge Ergebnisse berichteten auch andere Autoren bei einer Untersuchung des Butylacetylens².

3. Monovinylacetylen und Divinylacetylen.

W. H. CAROTHERS stellte mit seinen Mitarbeitern fest³, daß sich an das Monovinylacetylen *Chlorwasserstoff* zuerst an den Stellen 1 und 4 anlagert. Dabei entsteht das 4-Chlorbutadien-1,2, das durch Umlagerung in das 2-Chlor-



butadien-1,3 (Chloropren) übergeht. Bei einer normalen nicht durch Umlagerungsreaktionen wesentlich beeinflussten Anlagerungsreaktion hatten sich nach 7 Stunden 43% des Vinylacetylens mit Chlorwasserstoff umgesetzt; dabei waren die beiden isomeren Chlorbutadiene, das 4-Chlor-butadien-1,2 und das 2-Chlor-butadien-1,3, im Verhältnis 1:2,2 entstanden. Ein Zusatz von **Calciumchlorid** verändert das Verhältnis der Isomeren nicht, beschleunigt aber die Reaktion; in der Hälfte der Zeit hatten sich dabei schon 40% des Monovinylacetylens umgesetzt. Mit steigender Temperatur, durch Erhöhung der Chlorwasserstoffkonzentration und durch Verlängerung der Einwirkungszeit nimmt die Menge des bei der Anlagerungsreaktion sich bildenden 4-Chlorbutadiens-1,2 ab. In Gegenwart von **Kupferchlorür** gelingt es Monovinylacetylen schon bei 20° in 4 Stunden zu 90% in 2-Chlorbutadien-1,3 umzusetzen⁴. Um die Löslichkeit des Kupferchlorür-katalysators zu erhöhen, kann man nach A. M. COLLINS noch andere Salze der Halogenwasserstoffsäuren, wie vor allem Ammoniumchlorid, dann die Chloride des Ca, Li, Na, K, Rb, Cs, dann aber auch Tributylammoniumchlorid oder Pyridinchlorhydrat zusetzen⁵. Die Umwandlung von 4-Chlorbutadien-1,2 in 2-Chlor-butadien-1,3 beschleunigen

¹ M. S. KHARASCH, J. M. McNAB, M. C. McNAB: J. Amer. chem. Soc. **57**, 2463 (1935); Chem. Zbl. **1936 I**, 4894.

² CH. A. YOUNG, R. R. VOGT, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. **58**, 1806 (1936); Chem. Zbl. **1936 II**, 4002.

³ W. H. CAROTHERS, J. WILLIAMS, A. M. COLLINS, J. E. KIRBY: J. Amer. chem. Soc. **53**, 4203 (1931); Chem. Zbl. **1932 I**, 40. — W. H. CAROTHERS, G. J. BERCHET, A. M. COLLINS: J. Amer. chem. Soc. **54**, 4066 (1932); Chem. Zbl. **1933 I**, 402.

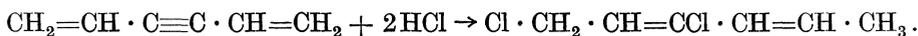
⁴ E. I. du Pont de Nemours & Co.: F. P. 721 532, Chem. Zbl. **1932 II**, 2107. Reaktionsansatz: 50 g Monovinylacetylen, 175 ccm HCl (D 1,19), 25 g Cu₂Cl₂, 10 g NH₄Cl. Kontinuierliches Verfahren siehe z. B.: E. I. du Pont de Nemours & Co.: F. P. 840 447, Chem. Zbl. **1939 II**, 945. Verfahren in Gegenwart organischer Lösungsmittel, wie Toluol, Xylol, Petroleum: GR. A. PERKINS, Carbid u. Carbon Chemicals Corp.: Amer. P. 2 027 550, Chem. Zbl. **1936 II**, 1796.

⁵ A. M. COLLINS, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1 950 435, Chem. Zbl. **1936 I**, 1708.

nicht nur Chlorwasserstoff, sowie Kupferchlorür enthaltende Salzsäure, sondern auch eine Reihe weiterer Stoffe, wie Kupferoxyd und Wasser, CuCl_2 ¹, FeCl_3 , $\text{AuCl}_3 + \text{HCl}$ ², die Chloride des Quecksilbers, Calciums und Magnesiums, aber auch Ätzkali, heißes Chinolin und Erhitzen in Gegenwart von Silicagel³. Die Angaben von CAROTHERS und seinen Mitarbeitern haben auch eine Reihe russischer Chemiker bestätigt³. Neuere Patente auf diesem Gebiete haben gezeigt, daß zur Darstellung von 2-Chlor-butadien-1,2 (Chloropren) es nicht notwendig ist, das Monovinylacetylen zu isolieren; man kann in einem Reaktionsgang das Acetylen zu Monovinylacetylen polymerisieren und es durch Chlorwasserstoffanlagerung in 2-Chlor-butadien-1,3 (Chloropren) verwandeln⁴.

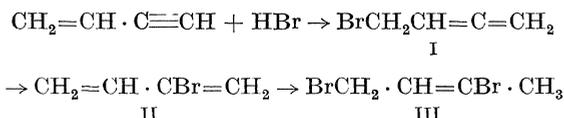
In einem Patente der *I.G. Farbenindustrie AG.* wurde auch die Chlorwasserstoffanlagerung an Monovinylacetylen in der Gasphase an einem Kontakt aus aktiver Kohle in Gegenwart von Metallen oder Metallsalzen beschrieben⁵.

Die Halogenwasserstoffanlagerung an homologe Vinylacetylene gelingt nach W. H. CAROTHERS und D. D. COFFMAN⁶ am besten in Salzsäure, die Kupferchlorür und Salmiak enthält; sie führt unter diesen Bedingungen zu den homologen 2-Chlor-butadienen-1,3.



In 12 n-Salzsäure kann man nach D. D. COFFMAN, J. A. NIEUWLAND und W. H. CAROTHERS⁷ in Gegenwart von Kupferchlorür 2 Mol. Chlorwasserstoff an Divinyl-acetylen anlagern; man erhält dabei 1,3-Dichlor-hexadien-2,4.

Nach demselben Reaktionsschema und unter denselben Bedingungen wie die Chlorwasserstoffanlagerung vollzieht sich auch die Bromwasserstoffanlagerung an Monovinylacetylen. Dabei entsteht neben 2-Brom-butadien-1,3 (II) auch



2,4-Dibrombuten-2 (III), dessen Bildung sehr begünstigt ist (siehe S. 30)⁸. W. H. CAROTHERS und G. J. BERCHET⁹ gelang es nachzuweisen, daß auch hier als erstes Anlagerungsprodukt wahrscheinlich das 4-Brom-butadien-1,2 (I) entsteht, das sich sehr rasch unter dem Einflusse der Kupferbromür enthaltenden Bromwasserstoffsäure oder auch unter dem Einflusse von wasserfreiem Eisenchlorid in das 2-Brom-butadien-1,3 (Bromopren) (II) umlagert.

¹ E. I. du Pont de Nemours & Co.: F. P. 721532, Chem. Zbl. 1932 II, 2107.

² W. H. CAROTHERS, E. I. du Pont de Nemours: Amer. P. 2104789, Chem. Zbl. 1938 I, 4108. — Siehe auch Anm. 3, S. 35.

³ N. D. ZELINSKY, N. S. KOSLOW, R. S. STER: Chem. Zbl. 1935 I, 1946. — A. L. KLEBANSKI, L. G. ZJURICH, J. M. DOLGOPOLSKI: Ebenda 1935 II, 3842. — A. J. SACHAROWA: Ebenda 1938 II, 4216.

⁴ A. M. COLLINS, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1950435, Chem. Zbl. 1936 I, 1708. — A. L. KLEBANSKI, J. W. TRENNE: Russ. P. 46916, Chem. Zbl. 1936 II, 3852.

⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 805238, Chem. Zbl. 1937 I, 2022.

⁶ J. Amer. chem. Soc. 54, 4071 (1932); Chem. Zbl. 1933 I, 403; Amer. P. 1950441, ebenda 1934 II, 1037. — R. A. JACOBSON, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1950440, Chem. Zbl. 1934 II, 1037. — Siehe auch A. J. SACHAROWA: Ebenda 1938 II, 4216.

⁷ J. Amer. chem. Soc. 55, 2048 (1933); Chem. Zbl. 1933 II, 365.

⁸ W. H. CAROTHERS, A. M. COLLINS, J. E. KIRBY: J. Amer. chem. Soc. 55, 786 (1933); Chem. Zbl. 1933 I, 2669.

⁹ J. Amer. chem. Soc. 55, 2807 (1933); Chem. Zbl. 1933 II, 1663.

C. Anlagerung von Wasser.

I. Anlagerung von Wasser an zweifache Atombindungen.

1. Einfache Olefine.

a) Alkoholbildung.

Die Wasseranlagerung an Olefine kann in verschiedener Weise erfolgen: aus einem Molekül Olefin und einem Molekül Wasser kann sich der entsprechende Alkohol und aus zwei Molekülen Olefin und einem Molekül Wasser der entsprechende Äther bilden. Im zweiten Fall wird man aller Wahrscheinlichkeit nach annehmen müssen, daß sich dabei zuerst ein Molekül Wasser an das Olefin anlagert; der so gebildete Alkohol lagert sich an ein weiteres Olefinmolekül an,



wobei der Äther entsteht. Die Wasseranlagerung an die Olefine kann sowohl in der flüssigen Phase, als auch in der Gasphase erfolgen.

Reaktionen in der flüssigen Phase. Wasser lagert sich an die Doppelbindung der Olefine auch bei höheren Temperaturen direkt nicht an. In Kohlenwasserstoffen, die durch ihre Struktur zur Wasseranlagerung besonders geeignet sind, gelingt es hingegen leicht, vor allem unter dem katalytischen Einfluß von **Säuren**, Wasser anzulagern. Die katalytische Wirksamkeit der Säuren ist, wie z. B. aus den Messungen von A. MICHAEL und R. F. BRUNEL¹ hervorgeht, annähernd proportional dem Dissoziationsgrade der Säuren².

Am wirkungsvollsten sind in ihrem katalytischen Einfluß 1. die starken anorganischen Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, Salzsäure und die anderen **Halogenwasserstoffsäuren**, dann die Salpetersäure und Phosphorsäure; 2. die aromatischen Sulfonsäuren, wie **Benzolsulfonsäure**, **Toluolsulfonsäure** oder **Naphthalinsulfonsäuren** u. a. m.; 3. Stoffe, die als Ansolvosäuren im Sinne MEERWEINS zu gelten haben, z. B. die aus **Chlorzink** gebildeten Hydroxosäuren oder die aus Borfluorid sich bildenden **Borfluorid-dihydrate** und zahlreiche andere Metallsalze, 4. in geringerem Ausmaße auch schwächere organische Säuren, wie z. B. **Ameisensäure**, **Essigsäure**, **Oxalsäure**; 5. Salze schwacher organischer Basen³. Da die Kohlenwasserstoffe wasserunlöslich sind, empfiehlt es sich oft, bei den Wasseranlagerungsreaktionen Lösungsmittel, wie Essigsäure, Alkohol⁴, Aceton^{5, 6}, Äther⁶, zuzusetzen, um bessere Mischungsverhältnisse zwischen den Kohlenwasserstoffen und den Hydratisierungsmitteln herbeizuführen.

Die katalytische Wirkung der Säuren bei der Wasseranlagerung kann man in den meisten Fällen auf die intermediäre Bildung von Estern oder zumindestens

¹ Amer. chem. Journ. **48**, 267 (1912); Chem. Zbl. **1912 II**, 1768.

² Untersucht wurde die Wasseranlagerung an Trimethyläthylen und asymm. Dimethyläthylen in Gegenwart von **HJ**, **HBr**, **HCl**, **Cl₃C·COOH**, **C₆H₅SO₃H**, **H₂SO₄**, **Oxalsäure**, **H₃PO₄**, parallel mit der Esterhydrolyse.

³ Siehe z. B. F. A. BENT, S. N. WIK: Amer. P. 2036317, Chem. Zbl. **1936 II**, 1061. Die Wasseranlagerung erfolgt in Gegenwart organischer Stickstoffbasen (0,1—25 %) und ihren Salzen bei höheren Temperaturen und Drucken. An Basen nennt das Patent **Isopropylamin**, **Diäthylamin**, **Anilin**, **Naphthylamin**, **Diphenylamin**, **2-Aminopyridin**, **2,6-Diamino-pyridin**, **Acetamid**, **Indol**, **Piperidin**, als Salze z. B. mit **Schwefelsäure** oder **Phosphorsäure**.

⁴ A. WIGGERS: Liebigs Ann. Chem. **33**, 358 (1840); **57**, 247 (1846). — F. FLAWITZKY: Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 1022 (1879).

⁵ Dr. Schmitz & Co., Düsseldorf: DRP. 212893, Chem. Zbl. **1909 II**, 1024.

⁶ O. ASCHAN: Chem. Zbl. **1919 I**, 935.

auf die Bildung von Aquoverbindungen von Estern im Sinne MEERWEINS, wie z. B. $[R_2CHOHH]X$, zurückführen. Die durch Säuren katalysierte Wasseranlagerung beginnt demnach mit einer Säureanlagerung an die Doppelbindung, der dann die sofortige Spaltung des Esters folgt, wobei der Alkohol in Freiheit gesetzt wird. Diese Art der Wasseranlagerung ist nur möglich, wenn durch Substitutionseinflüsse auf die Doppelbindung die Anlagerung schon verdünnterer Säuren möglich ist und auch die Verseifung des sauren Esters leicht zustande kommt. Hingegen ist dieser Vorgang bei der Wasseranlagerung in jenen Fällen nicht möglich, in denen die verdünnte Säure sich an die Doppelbindung entweder nicht oder nur sehr langsam anlagert, bzw. die durch konzentriertere Säuren gebildeten Säureester in dem bei ihrer Bildung vorhandenen Reaktionsmilieu nicht mehr verseift werden. In diese Gruppe von Hydratisierungen fallen sehr viele in der Technik besonders wichtige Reaktionen, wie z. B. die Alkoholvergewinnung aus Äthylen oder die Gewinnung niedriger sekundärer Alkohole aus den Krackgasen. Bei diesen Olefinen wird als erste Reaktionsstufe durch Absorption des Olefins z. B. in Schwefelsäure, der Schwefelsäureester gebildet, der dann nach entsprechender Verdünnung der Lösungen verseift wird, wobei die Alkohole in Freiheit gesetzt werden. Diese über zwei Reaktionsstufen verlaufenden Anlagerungsreaktionen werden in dem Beitrag nur insoweit berücksichtigt, als die Anlagerung der Schwefelsäure an Olefine durch Katalysatoren beeinflussbar ist (siehe S. 115 ff.) oder als durch den Zusatz von Katalysatoren bei der Wasseranlagerungsreaktion Nebenreaktionen, wie z. B. Polymerisationen, zu vermeiden sind (siehe S. 42). Es gibt aber auch Fälle, wo man annehmen muß, daß die Wasseranlagerung nicht über die Schwefelsäureester, sondern direkt erfolgt. B. T. BROOKS und I. HUMPHREY¹ haben gezeigt, daß z. B. Hexene mit 100% Schwefelsäure oder reiner Benzolsulfosäure keinen Alkohol bilden. 85% Schwefelsäure ergibt eine höhere Alkoholausbeute als 94% Schwefelsäure. Amylene, Hexene und Heptene werden unter 15° von 85% Schwefelsäure aufgenommen und geben beim langsamen Aufschütten auf Eis klare bernsteinfarbige Lösungen, die schon entsprechende Mengen an freiem Alkohol enthalten. In den sauren Lösungen befinden sich noch beträchtliche Mengen an Alkylschwefelsäuren, die aber unter den Bedingungen der Isolierung der freien Alkohole noch nicht verseift sein konnten. J. F. NORRIS und J. M. JOUBERT² stellten fest, daß Trimethyläthylen oder asymm. Dimethyläthylen beim Lösen in Schwefelsäure keine Schwefelsäureester zu bilden scheinen, daß aber trotzdem beim Sättigen der Lösung mit Ammonsulfat tertiärer Amylalkohol abgeschieden wird. Zur Erklärung dieser Reaktionsverläufe könnte man sich vorstellen, daß in diesem Zusammenhange sich vielleicht das Monohydrat der Schwefelsäure ($H_2SO_4 \cdot H_2O$) anlagert, und daß die aus dem Monohydrat und dem Olefin gebildeten sauren Ester natürlich ganz andere Eigenschaften haben können als die gewöhnlichen Alkylschwefelsäuren (siehe auch Handbuch der Katalyse Bd. 2, S. 95, 139 ff.).

Chlorzink, aber auch andere Metallchloride oder Metallsalzlösungen, zeigen bei der Wasseranlagerung ähnliche katalytische Wirkungen wie starke Mineral-säuren, wie z. B. Schwefelsäure. H. MEERWEIN³ hat in seinen grundlegenden Untersuchungen über die Ansolvosäuren die Erklärung dieser katalytischen Wirkung gegeben. Ansolvosäuren sind nach MEERWEIN Stoffe, die unter Komplexbildung die Anionen einer schwach dissoziierten Verbindung so festzuhalten

¹ J. Amer. chem. Soc. **40**, 822 (1918); Chem. Zbl. **1918 II**, 522.

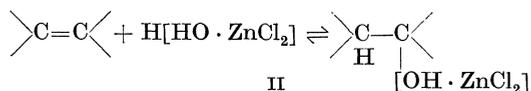
² J. Amer. chem. Soc. **49**, 873 (1927); Chem. Zbl. **1927 I**, 2721.

³ Liebigs Ann. Chem. **455**, 227 (1927); Chem. Zbl. **1927 II**, 896.

vermögen, daß das Dissoziationsgleichgewicht der schwach dissoziierten Stoffe zugunsten starker Ionenbildung verschoben wird (I).



Die sich aus Chlorzink und Wasser bildende Hydroxosäure hat die Stärke einer starken Mineralsäure; sie kann sich so wie eine Mineralsäure unter Esterbildung an die Doppelbindung anlagern, wobei als Zwischenprodukt der Wasseranlagerung intermediär der Ester der Hydroxosäure des Chlorzinks entsteht, dessen Zerlegung dann den Alkohol ergibt.



Die Formulierung dieser Reaktion zeigt (II), daß unter entsprechenden Reaktionsbedingungen auch der Zerfall der Ester der Hydroxosäure in das Olefin eintreten kann, woraus sich die Wirkung des Chlorzinks als wasserabspaltender Katalysator erklärt. Das von H. MEERWEIN¹ am besten und genauesten untersuchte Beispiel ist die Umwandlung von *Camphen* unter Wasseraufnahme in Isoborneol unter dem Einflusse von Chlorzink. Dabei bildet sich aus Camphen zuerst der Chlorzinkhydroxoester des Camphenhydrats, das sich dann weiter in den Isoborneolester der Chlorzinkhydroxosäure umlagert (siehe auch S. 49).

Auch das **Borfluorid** hat sich als besonders wirksamer Komplexbildner erwiesen. Das von H. MEERWEIN² genauer untersuchte Borfluoriddihydrat $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat stark saure Eigenschaften und bildet mit Propylen die Borfluoridverbindung des Isopropylalkohols. Die katalytische Wirkung besteht hier darin, daß sich aus Borfluorid und Wasser das stark sauer reagierende Dihydrat und damit eine zur Anlagerung besonders befähigte Verbindung bildet.

In diesem Zusammenhange muß noch auf eine Reihe von kinetischen Arbeiten verwiesen werden, in denen wertvolle Messungen über die durch Säuren katalysierte Wasseranlagerungsreaktionen sowohl bei leichter, als auch bei schwerer reaktionsfähigen Olefinen enthalten sind. So hat H. J. LUCAS³ mit einer Reihe von Mitarbeitern die Kinetik der Wasseranlagerungsreaktionen an Trimethyläthylen und asymm. Dimethyläthylen näher untersucht. Bei der Hydratisierungsreaktion des asymm. *Dimethyl-äthylens* wurde die katalytische Wirkung verdünnter **Salpetersäure** eingehend kinetisch studiert und aus den Messungen dann das Gleichgewicht zwischen asymm. Dimethyläthylen und tertiärem Butylalkohol festgestellt. Der Einfluß von **Silberionen** auf die Hydratationsgeschwindigkeit wurde in einer späteren Arbeit kinetisch analysiert und zu erklären versucht⁴. Auch über die Hydratisierung von *Trimethyläthylen* haben H. J. LUCAS und YUN PU LIU⁵ ähnliche Untersuchungen durchgeführt. Die Wasseranlagerung verläuft in verdünnter Salpetersäure hier langsamer als beim asymm. Dimethyl-

¹ Liebigs Ann. Chem. **453**, 16 (1927); Chem. Zbl. **1927 I**, 2540; Liebigs Ann. Chem. **455**, 241 ff. (1927); Chem. Zbl. **1927 II**, 897.

² Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 411 (1933); Chem. Zbl. **1933 I**, 2385. — H. MEERWEIN, W. PANNWITZ: J. prakt. Chem. **141**, 126 (1934); Chem. Zbl. **1935 I**, 1528.

³ H. J. LUCAS, W. F. EBERZ: J. Amer. chem. Soc. **56**, 460 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 1757. — W. F. EBERZ, H. J. LUCAS: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1230 (1934); Chem. Zbl. **1935 I**, 2662.

⁴ W. F. EBERZ, H. J. WELGE, DON M. YOST, H. J. LUCAS: J. Amer. chem. Soc. **59**, 45 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 3182. — Siehe auch S. WINSTEIN, H. J. LUCAS: J. Amer. chem. Soc. **60**, 836 (1938); Chem. Zbl. **1939 I**, 1741 (Koordinationskomplex mit Silberionen).

⁵ J. Amer. chem. Soc. **56**, 2138 (1934); Chem. Zbl. **1936 II**, 2880.

äthylen. Der katalytische Einfluß verdünnter Säuren in 0,1-molaren Lösungen nimmt in folgender Reihenfolge ab: **Dithionsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, p-Toluolsulfonsäure, Pikrinsäure, Oxalsäure, Essigsäure.**

F. M. MAJEWSKI und L. F. MAREK¹ haben die Wasseranlagerung an *Propylen* zwischen 160—290° und zwischen 95—503 at in flüssiger und gasförmiger Phase (über 220°) unter dem Einfluß von verdünnter **Phosphorsäure** als Katalysator im statischen System untersucht. Als Hauptprodukt dieser Reaktion entstand Isopropylalkohol und als Nebenprodukte Polymerisationsprodukte des Propylens. Beim Arbeiten in der flüssigen Phase bilden sich diese Nebenprodukte nur in sehr untergeordnetem Ausmaße. In der Gasphase bilden sich diese Nebenprodukte mit zunehmendem Druck und steigender Temperatur in immer größer werdender Menge. Bei 240° und bei noch höheren Temperaturen bildet sich der Isopropylalkohol fast augenblicklich. Längere Verweilzeiten führen zu vermehrter Ätherbildung und verstärkter Polymerisation.

Das Verhalten der Olefine bei den Hydratisierungsreaktionen ist verschieden und abhängig:

1. von der Struktur der Olefine,
2. von der Konzentration und der Menge der zur Hydratisierung angewandten Säure,
3. von der Einwirkungszeit und
4. von der Einwirkungstemperatur.

Substituenten, die die Doppelbindung zu polarisieren vermögen, beeinflussen die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung. Nimmt man das Verhalten der Olefine gegen **Schwefelsäure** als Vergleichsbasis an², so ergibt sich folgendes: 1. Der Ersatz der Wasserstoffreste der Doppelbindung durch stark elektronegative Reste³ vermindert die Reaktionsfähigkeit gegen Schwefelsäure. 2. Der Ersatz der Wasserstoffreste der Äthylengruppe gegen Alkylreste fördert ihre Reaktionsfähigkeit gegen Schwefelsäure. Am reaktionsfähigsten haben sich asymm. Dialkyl-äthylene mit nicht allzu großen Alkylresten erwiesen. Nach A. MICHAEL und R. F. BRUNEL⁴ wird asymm. Dimethyläthylen $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]$ in verdünnter Schwefelsäure in einem Drittel bis einem Viertel der Zeit aufgenommen, wie unter gleichen Bedingungen das entsprechende Trimethyl-äthylen $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)]$; noch langsamer reagiert, z. B. das Diisobutylen. Das Additionsvermögen des symm. Dimethyl-äthylens $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3)$ für verdünnte Schwefelsäure ist doppelt so groß wie das des normalen Äthyläthylens $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)$, das Additionsvermögen von asymm. Dimethyläthylen $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]$ ist 60—80 mal so groß wie das vom symm. Dimethyläthylen $[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3]$. Nach S. GL. PR. PLANT und N. V. SIDGWICK⁵ wird Propylen von verdünnter Schwefelsäure leichter aufgenommen als Äthylen. 80 bis 90 proz. Schwefelsäure nimmt Propylen bei 25° mit der gleichen Geschwindigkeit auf, wie Äthylen von 100 proz. Säure bei 70° aufgenommen wird. Bei der Betrachtung der Reaktionsfähigkeit der Olefine gegen Schwefelsäure muß festgehalten werden, daß hier nicht nur die Wasseranlagerung oder Esterbildung, sondern auch die Nebenreaktionen, wie Polymerisationsreaktionen und Isomerisierungen (Umlagerungen) eine Rolle spielen können. Der Zusammenhang, der zwischen

¹ Ind. Engng. Chem. **30**, 203 (1938); Chem. Zbl. **1938 I**, 4532.

² B. T. BROOKS, I. HUMPHRY; J. Amer. chem. Soc. **40**, 822 (1918); Chem. Zbl. **1918 II**, 522 ff.

³ Siehe zum Beispiel: Zimtsäure, Fumarsäure, Dichloräthylen.

⁴ Amer. chem. Journ. **41**, 118 (1909); Chem. Zbl. **1909 I**, 1227.

⁵ J. Soc. chem. Ind. **40**, 14 (1921); Chem. Zbl. **1921 III**, 25.

der Struktur des Olefins, den Reaktionsbedingungen und der Neigung zur Säureanlagerung oder zur Polymerisation besteht, ist leider noch nicht geklärt¹. J. F. NORRIS und H. S. DAVIS² haben versucht, eine Einteilung der einfachen Olefine in mehrere Klassen durchzuführen, bei der das Verhalten der Olefine gegen Schwefelsäure, die Fähigkeit zur Alkoholbildung und die Fähigkeit zur Polymerisation berücksichtigt wurden:

Gruppe I. Der Kohlenwasserstoff ist löslich in 60—70 % Schwefelsäure unter Bildung von tertiären Alkoholen; durch heiße verdünnte oder durch konzentrierte Schwefelsäure erfolgt leicht Polymerisation. In diese Gruppe gehören z. B.: *asymm.* Dimethyläthylen, Trimethyläthylen, *asymm.* Methyl-äthyl-äthylen (β -Methyl- Δ^{α} -buten).

Gruppe II. Die Kohlenwasserstoffe sind fast unlöslich in Schwefelsäure jeder Konzentration. Es bilden sich keine sekundären und nur Spuren tertiärer Alkohole; die Polymerisation erfolgt viel langsamer als bei Gruppe I. In diese Gruppe gehört z. B. das Isopropyläthylen.

Gruppe III. Die Kohlenwasserstoffe sind in mäßig konzentrierter Schwefelsäure (z. B. 75—85 % H_2SO_4) löslich. Bei sofortiger Hydrolyse nach der Schwefelsäurebehandlung bilden sie sekundäre Alkohole; die Kohlenwasserstoffe sind auch ziemlich leicht polymerisierbar. In diese Gruppe gehören z. B. das Δ^{β} -Buten, Δ^{α} -Buten, Δ^{β} -Penten, Δ^{α} -Penten.

Diese Art der Einteilung der Kohlenwasserstoffe ist nicht ohne Widerspruch geblieben³. Sie gibt aber in großen Zügen die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Kohlenwasserstoffe wieder und läßt erkennen, daß es möglich ist, durch selektive Absorption der Kohlenwasserstoffe in verschieden konzentrierten Schwefelsäuren eine gewisse Trennung der Olefingemische in den Krackgasen durchzuführen und damit ein technisch sehr wichtiges Problem einigermaßen befriedigend zu lösen⁴.

Über die Richtung der Wasseranlagerung an das Olefin ist festzustellen, daß die Hydroxylgruppe des Alkohols immer am wasserstoffärmsten Kohlenstoffatom der Doppelbindung erscheint. B. T. BROOKS⁵ hat versucht, ob es möglich ist, durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd oder Benzoylsuperoxyd auf die Umsetzung zwischen Propylen und 90—92% Schwefelsäure oder zwischen Penten-1 und 85% Schwefelsäure die Anlagerung in dem Sinne zu beeinflussen, daß auch primäre Alkohole entstehen. Es bilden sich aber unter allen Reaktionsbedingungen nur sekundäre Alkohole; eine Erscheinung, die mit dem Peroxyeffekt bei der Anlagerung von Bromwasserstoff (siehe S. 25 ff.) vergleichbar wäre, konnte demnach hier nicht festgestellt werden.

Wie schon früher auseinandergesetzt wurde, zeigen viele Kohlenwasserstoffe in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure oder bei höheren Temperaturen die Neigung zur Polymerisation. In vielen Patenten kann man das Bestreben feststellen, beim Arbeiten mit konzentrierteren Säuren durch Zusatz von Katalysatoren die Absorption zu erhöhen und die Polymerisation zu vermeiden oder

¹ Siehe z. B. A. MICHAEL: J. prakt. Chem. **60**, 437 (1899). — A. BUTLEROW: Liebigs Ann. Chem. **180**, 245 (1876). — N. VL. IPATIEFF: Trans. elektrochem. Soc. **71**, Preprint 27 (1937); Chem. Zbl. **1937 II**, 762. — B. T. BROOKS, I. HUMPHREY: J. Amer. chem. Soc. **40**, 822 (1918); Chem. Zbl. **1918 II**, 523. — J. F. NORRIS, J. M. JOUBERT: J. Amer. chem. Soc. **49**, 873 (1927); Chem. Zbl. **1927 I**, 2721. — O. SCHMITZ-DUMONT und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 175 (1937); **71**, 205 (1938).

² J. Soc. chem. Ind. **48**, 70 (1929); Chem. Zbl. **1930 I**, 2715.

³ W. R. ORMANDY, E. C. CRAVEN: J. Soc. chem. Ind. **48**, Trans. 293 (1929); Chem. Zbl. **1930 I**, 2715.

⁴ Siehe z. B. N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: E. P. 341167, Chem. Zbl. **1931 I**, 3287, oder R. E. BURK, H. P. LANKELMA, Standard Oil Co.: Amer. P. 2 109462, Chem. Zbl. **1938 II**, 175. Als Katalysatoren nennt das Verfahren: Ag_2SO_4 , $CuSO_4$, $HgSO_4$, $K_4Fe(CN)_6$.

⁵ J. Amer. chem. Soc. **56**, 1998 (1933); Chem. Zbl. **1935 I**, 691.

die Hydratisierung in verdünnteren Säuren bei höheren Temperaturen und Drucken unter Mitwirkung von Katalysatoren durchzuführen.

Zur ersten Gruppe von Verfahren gehören z. B. die Patente der *N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.*¹, in denen Katalysatoren beschrieben werden, die die Absorption der Kohlenwasserstoffe in den Säuren verbessern und außerdem auch die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe verhindern sollen. Eine Zusammenfassung der Patente ergibt, daß sich für diesen Zweck besonders **Kupfer** und in den Absorptionssäuren lösliche Verbindungen des Kupfers und der Elemente der VIII. Gruppe des periodischen Systems (**Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt**), die eventuell auch auf Trägern wie Ruß, Silicagel oder Entfärbungskohlen niedergeschlagen sein können, eignen. Besondere Bedeutung haben hier weiter **Komplexverbindungen des Fe, Co und Ni**, die aus den in den Absorptionssäuren gelösten Verbindungen durch Behandlung mit CO oder NO entstehen. Man kann aber auch in den Absorptionssäuren² unlösliche suspendierte Verbindungen des Kupfers, der Eisen- und Platingruppe des periodischen Systems dadurch in lösliche Katalysatoren verwandeln, daß man die Suspensionen mit CO oder NO bzw. im Falle der Kupferverbindungen mit CO, NO oder Äthylen behandelt. Schließlich kann man auch Verbindungen von **Metallcyankomplexen**³ mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen⁴ als Absorptionskatalysatoren benützen, die in konzentrierter Schwefelsäure löslich sind und gute Absorption ohne Polymerisation vermitteln sollen⁵ (siehe weiter auch S. 119).

Nach H. DREYFUS⁶ kann man die Absorption der Olefine in 60—90% Schwefelsäure oder Phosphorsäure durch Ester (2—40%) dieser Säuren⁷ und außerdem noch durch den Zusatz von Silber oder Kupfer, bzw. durch den Zusatz von Sulfaten von Blei, Silber, Kalzium, Eisen oder Quecksilber verbessern.

Nach den Verfahren, die zur zweiten Gruppe gehören, arbeitet man, wie die im folgenden herausgegriffenen Beispiele zeigen, unter ganz verschiedenen Bedingungen und mit ganz verschiedenen Katalysatoren: die *I. G. Farbenindustrie AG.*⁸ beschreibt Verfahren, bei denen bei 180° und über 20 at die Hydratisierung in verdünnten Säuren⁹ in Gegenwart von **Wismut-, Kupfer- oder Silbersalzen**¹⁰ durchgeführt wird¹¹. Die *Standard Alkohol Co.*¹² beschreiben ähnliche bei Temperaturen zwischen 30—150° arbeitende Verfahren für Alkohole mit mehr als 3 Kohlenstoffatomen im Molekül, bei denen zu den Säuren¹³ als Katalysatoren

¹ DRP. 598 538, 599 151, Chem. Zbl. 1934 II, 2599; F. P. 695 707, Chem. Zbl. 1931 I, 1514; siehe auch Anm. 3, 4, 5, S. 119.

² Als Absorptionssäuren kommen Schwefelsäure Phosphorsäure und Sulfonsäuren in Frage.

³ Zum Beispiel $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, $H_4[Fe(CN)_6]$, $H_3[Fe(CN)_6]$.

⁴ Zum Beispiel Propylen, n-Butylen, Isobutylen, Trimethyläthylen, Diamylen, Isopren, Cyclohexen, Pinen.

⁵ N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: E. P. 381 723, Chem. Zbl. 1933 I, 503; z. B. 5 g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, 0,25 g Isobutylen in 100 ccm 90proz. H_2SO_4 nehmen bei 20° von 10,3 Liter reinem Propylen 8,95 Liter auf, wenn die Geschwindigkeit des Gasstromes 3 Liter pro Stunde beträgt. — Siehe weiter: E. P. 323 748, Chem. Zbl. 1930 I, 3104; F. P. 677 822, Chem. Zbl. 1930 II, 4323.

⁶ F. P. 744 164, Chem. Zbl. 1933 II, 935; siehe auch E. P. 409 676, Chem. Zbl. 1934 II, 2599.

⁷ Zum Beispiel des Mono-schwefelsäure- oder Mono-phosphorsäureesters des Glycerins oder des Oxystearin-schwefelsäureesters u. a.

⁸ F. P. 662 968, Chem. Zbl. 1929 II, 2829; E. P. 324 897, Chem. Zbl. 1930 I, 3830.

⁹ 5% HCl, dann H_2SO_4 , H_3PO_4 , Toluolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure.

¹⁰ Zum Beispiel Wismutchlorid, Wismutoxychlorid, Kupfer- und Silbersalzen.

¹¹ Propylen oder Butylen werden mit 5% HCl, die 2% $CuCl_2$ enthält, bei 170° und 40 at umgesetzt.

¹² E. P. 493 884, Chem. Zbl. 1939 I, 2082.

¹³ 5—55% H_2SO_4 , 5—55% H_3PO_4 , 0,5—15% HCl, 0,5—15% $AlCl_3$ oder $CdCl_2$, 1—40% NH_4Cl .

Aluminiumchlorid, Cadmiumchlorid oder Ammoniumchlorid zugesetzt werden. Die *N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.*¹ benützt bei höheren Temperaturen und Drucken **wasserlösliche Metallsalze starker Säuren**², während H. DREYFUS³ in Gegenwart von **Salzen** mit verhältnismäßig schwachen **anorganischen Säuren**⁴ bei Temperaturen zwischen 150—300° und Drucken, die das System flüssig erhalten, die Hydratisierung durchführt. J. K. REMIS⁵ hat eingehend die Hydratisierung des Propylens unter Atmosphärendruck in 54% **Schwefelsäure** unter Zusatz von **Ag₂SO₄ (3%)** oder **CoSO₄ · 7H₂O** beschrieben, die unter günstigsten Bedingungen zu einer 21proz. Alkoholausbeute führt.

In Ergänzung zu den diskontinuierlichen über zwei Reaktionsstufen, die Esterbildung und die Esterverseifung verlaufenden Hydratisierungsverfahren sind in der Patentliteratur auch kontinuierliche Verfahren beschrieben worden, die durch geeignete Reaktionsbedingungen die sonst aufeinanderfolgenden Einzelstufen der Anlagerungsreaktion zu einem Prozeß vereinigen. Man kann dadurch zu kontinuierlich arbeitenden Verfahren kommen, wenn man die Reaktionsgase, das sind die Olefin-Wasserdampf-Gemische, nur kurze Zeit mit den meist sauren, die Wasseranlagerung vermittelnden Flüssigkeiten in Berührung läßt; die dabei entstehenden Wasseranlagerungsprodukte werden durch den Dampfstrom sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernt und können dann später in geeigneter Weise abgeschieden werden. Derartige Verfahren stellen einen Übergang zu den am festen Kontakt verlaufenden Wasseranlagerungen in der Gasphase dar. Beispiele dieser Art von Wasseranlagerungsreaktionen liegen z. B. in den Patenten der *Air Reduction Co. Inc.*⁶ und in den Patenten von H. DREYFUS⁷ vor. Im ersten Falle wird ein Olefin-Wasserdampf-Gemisch bei 250° und 42 at durch 41% **Schwefelsäure** oder durch 15—85% **Phosphorsäure** hindurchgeleitet. Die Schwefelsäure kann mit **Ag, Ag₂SO₄** oder mit **Li₂SO₄** versetzt sein. Je nach der Zusammensetzung der Reaktionsgemische kann man Alkohole⁸ oder Äther⁹ erhalten. Nach H. DREYFUS⁷ kann man die Hydratation auch so durchführen, daß man das Reaktionsgemisch durch 75% **Schwefelsäure**¹⁰ oder durch konzentrierte wässrige, sauer reagierende Lösungen hygroskopischer Salze oder durch die Schmelzen dieser Stoffe oder auch über Trägerstoffe leitet, auf denen die Salze¹¹ niedergeschlagen sind.

¹ FR. A. BENT, *N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.*: E. P. 378 764, Chem. Zbl. 1932 II, 3471; F. P. 786 687, Chem. Zbl. 1936 I, 4622; E. P. 433 868, Chem. Zbl. 1936 I, 435.

² Zum Beispiel die Sulfate von **Be, Mg, Zn, Cd, Al, Mn, Cr, Co, Ni**. Die Hydratisierung des Äthylens z. B. erfolgt in Kupfergefäßen in Gegenwart einer 25proz. wässrigen Lösung von **ZnSO₄ · 7H₂O** bei 300° und 210 at.

³ E. P. 408 304, Chem. Zbl. 1934 II, 3180.

⁴ Zum Beispiel **Natriumborat, Natrium- oder Kalium-molybdat, Calcium-meta-vanadanat, Barium-meta-antimoniat**, also Salze, die in wasserfreien und wasserhaltigen Modifikationen bestehen und unter den Reaktionsbedingungen keine Zersetzung zu Metall erleiden.

⁵ Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.] 9, 703 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 3224.

⁶ F. P. 738 939, Chem. Zbl. 1933 I, 3497; Fl. J. Metzger *Air Reduction Co. Inc.*: Amer. P. 2050 442, ebenda 1937 I, 183; Fl. J. Metzger *Air Reduction Co. Inc.*: Amer. P. 2050 444, ebenda 1937 I, 427.

⁷ F. P. 741 068, Chem. Zbl. 1933 I, 3497.

⁸ 1 Teil Olefin, 1 Teil Wasserdampf. ⁹ 2 Teile Olefin, 1 Teil Wasserdampf.

¹⁰ Ein Äthylen-Wasserdampf-Gemisch im molekularen Verhältnis 18:1 wird bei 50 at durch 75% Schwefelsäure geleitet, die auf 165° erhitzt ist. Die Schwefelsäure kann Absorptionskatalysatoren, wie **CuSO₄, PbSO₄, FeSO₄, Ag₂SO₄, HgSO₄, Cu** oder **Ag** usw., enthalten. 75—85% **H₃PO₄** erfordert bei der Hydratisierungsreaktion eine Reaktionstemperatur zwischen 200—300°.

¹¹ H. DREYFUS: F. P. 744 482, Chem. Zbl. 1933 II, 936; F. P. 745 084, ebenda 1933 II, 1584; E. P. 394 674, ebenda 1933 II, 2326; E. P. 396 107, F. P. 749 951, ebenda 1933 II, 3046 (**Bisulfate, Pyrosulfate, Metaphosphate der Alkalien, CaCl₂, ZnCl₂, MgCl₂, Nickelchlorür** u. a.).

Reaktionen in der Gasphase. Die Hydratisierung ist auch in der Gasphase möglich, wenn entsprechende Kontaktstoffe die Vereinigung des Olefins mit Wasserdampf zum Alkohol beschleunigen. Die Einstellung des Gleichgewichts des Systems $C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH$ unter Mitwirkung verschiedener Kontakte bei verschiedenen Temperaturen und Drucken haben in der letzten Zeit zahlreiche Autoren genauer untersucht¹.

F. J. SANDENS und B. F. DODGE¹ konnten mit Al_2O_3 - und WO_3 -kontakten bei 360—380° und 70—135 at eindeutig geringe Alkoholbildung aus Äthylen und Wasserdampf sicherstellen. H. M. STANLEY, J. E. YOUELL und J. B. DYMCK¹ haben das Verhalten von Äthylen-Wasserdampf-Gemischen und Propylen-Wasserdampf-Gemischen an Manganborylphosphat-katalysatoren im Temperaturbereich zwischen 150—250° untersucht. H. BLISS und B. F. DODGE¹ haben 20 verschiedene Kontakte untersucht und nachgewiesen, daß Aluminiumoxyd-kontakte je nach ihrer Herstellungsmethode verschiedene Aktivität aufweisen. Die Aktivität der Aluminiumoxyd-kontakte nimmt im Gebrauch schnell ab. Man kann aber durch Erhitzen des Kontaktes in Luft auf 500° die Beständigkeit der Aktivität erhöhen. Eine gewisse Erhöhung der Aktivität der Aluminiumoxyd-kontakte kann durch Schwefelsäure, Wolframsäure, Phosphorsäure und Borsäure erfolgen, doch leidet unter diesen Bedingungen die Beständigkeit der Wirkung des Kontaktes; auch Mangan-boryl-phosphat verliert im Gebrauch bald seine Aktivität als Katalysator. Beim Studium der Wirkung verschiedener Katalysatoren auf die Einstellung des Äthylen-Wasser-Alkohol-Gleichgewichtes stellten A. J. PAIK, SH. SWANN und D. B. KEYES² folgendes fest: Aerogeltonerde, Aerogeltonerde mit Zusätzen von H_3PO_4 , $H_3PO_3 \cdot MnO$ oder Silicagel als Aerogel oder Silicagel mit Phosphorsäure und Aluminiumoxyd waren nicht sehr wirksam. Wirksamer waren Bimssteinkontakte, die mit Schwefelsäure und besonderen Verbindungen, wie $Al_2(SO_4)_3$, H_3BO_3 , $MnCO_3$, $PtCl_4$, $AuCl_3$ und Ag_2SO_4 , getränkt waren. Am wirksamsten erwiesen sich Bimssteinkontakte mit Ag_2SO_4 und Schwefelsäure, dann folgten Bimssteinkontakte mit 18,3% $Al_2(SO_4)_3$ und Schwefelsäure, noch schwächer wirksam waren dann allerdings Bimssteinkontakte mit $AuCl_3$ und Schwefelsäure bzw. mit Li_2SO_4 und Schwefelsäure.

Bei diesen Wasseranlagerungsreaktionen verwendet man oft Kontakte, die auch zur Wasserabspaltung benützt werden. Durch die Wahl entsprechender Reaktionsbedingungen muß man hier dafür sorgen, daß am Kontakt die Wasseranlagerung zustande kommt. Aus der Lage der Gleichgewichte und aus den Angaben über die Versuche in den Patenten ergibt sich, daß einmaliges Überleiten der Olefin-Wasserdampf-Gemische über die Kontakte nur zu einer geringen Alkoholbildung führen kann. Da man aber aus den Reaktionsgemischen z. B. durch Kondensation den Alkohol immer wieder abscheiden und das vom Alkohol befreite Gasgemisch immer wieder von neuem im Kreislauf den Kontakten zuführen kann, wird es verständlich, daß derartige Hydratisierungsver-

¹ Zum Beispiel J. P. WIBAUT, J. J. DIECKMANN: Chem. Zbl. 1923 III, 900. — F. J. SANDENS, B. F. DODGE: Ind. Engng. Chem. 26, 208 (1934); Chem. Zbl. 1934 I, 3726. — Dann H. M. STANLEY, J. E. YOUELL, J. B. DYMCK mit Manganborylphosphat als Katalysator. J. Soc. chem. Ind. 53, Trans. 205 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 1712. — H. BLISS, B. F. DODGE: Ind. Engng. Chem. 29, 19 (1937); Chem. Zbl. 1937 II, 471. — M. P. APPLEBEY, J. V. S. GLASS, G. F. HORSLEY: J. Soc. chem. Ind. 56, Trans. 279 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 4532 mit Cadmium-metaphosphat als Katalysator. — A. J. PAIK, SH. SWANN, D. B. KEYES: Ind. Engng. Chem. 30, 173 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 173. — Siehe auch F. M. MAJEWSKI, L. F. MAREK: Ind. Engng. Chem. 30, 203 (1938); Chem. Zbl. 1938 I, 4532 (Propylen und verd. H_3PO_4).

² Ind. Engng. Chem. 30, 173 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 173.

fahren von verschiedener Seite entwickelt wurden. Sie unterscheiden sich voneinander durch die Katalysatoren und durch die Bedingungen, unter denen die Anlagerungsreaktionen vor sich gehen:

1. *Oxydische Kontakte*, z. B. geglühter, eventuell mit Säuren vorbehandelter **Ton**¹ (Wirkungsbereich 200—350° und 20—60 at); Oxydkontakte aus **Al-Th-W-Ti-Cr-Oxyden**, bzw. Mischkontakte aus **Co-W-Th-Oxyden**² (Wirkungsbereich 250—360° bei 10—60 at); Mischkontakte aus **Zink- oder Cadmiumoxyden mit CaCO₃ oder Al₂O₃**³ (Wirkungsbereich 150—500° bei erhöhtem Druck); **Aluminiumoxydkontakte**⁴ im Gemisch mit auf porösen Trägern⁵ niedergeschlagenen Heteropolysäuren⁶ bzw. Salzen der **Heteropolysäuren mit Th, Cd, Al, Cr und Alkalimetallen**.

2. *Edelmetallkontakte und Metallsalzkontakte*, z. B. Mischkontakte, bestehend aus einem Metall der Platingruppe und einem weniger edlen Metall, wie **Ni, Cu, Mg, Fe**⁷; Metalle der Platingruppe oder **Au, Ag, Fe, Ni, Co, Cu, Cr, Ta, V, W, Mo, Mn** oder Metallsalzkontakte dieser Elemente für sich oder in Mischung, bzw. Metallsalze mit schwachen anorganischen Säuren⁸, die auf Trägern, wie Bimsstein, A.-Kohle, Silicagel, niedergeschlagen sein können⁹; Quecksilbersalze, z. B. **HgCl₂** (Wirkungsbereich 300°, 150—200 at)¹⁰.

3. *Saure Kontakte*. W. PH. JOSHUA, H. M. STANLEY und J. BL. DYMCK¹¹ haben in einer größeren Anzahl von Patenten der *Distillers Co. Ltd.* vor allem wirksame saure Kontakte beschrieben, z. B. Bimsstein getränkt mit 60—85% Schwefelsäure mit und ohne **Ag₂SO₄**-Zusatz¹², oder **Phosphorsäureverbindungen** mit verschiedenen Elementen und Elementgemischen, wie **Fe^{II}, Co^{II}, U^{13, 14}, Cu, Mn^{II}¹⁴, B¹⁴, Ca, Ba, Sr, Mg¹⁵**. Zur Herstellung dieser Kontakte wird in der Regel so viel Phosphorsäure angewandt, daß in beinahe allen Fällen der Phosphorsäuregehalt größer ist, als dem Orthophosphat entspricht. Die Träger der Kontaktstoffe sollen frei von Silicium sein, deshalb benützt man z. B. Elektrodenkohle oder Kohlen als Träger, die durch Verkohlen organischer Substanzen (z. B. von Kohlenhydraten) durch starke Phosphorsäure hergestellt werden. Die folgende Zusammenstellung zeigt die Umsätze, die nach den Angaben der Patente von den verschiedenen Kontakten erzielbar sind (siehe S. 46, Mitte).

¹ A. A. WANSCHIEDT, E. M. KOGANOWA: Russ. P. 31009, Chem. Zbl. 1934 I, 3265.

² R. L. BROWN, W. W. ODELL: Amer. P. 1873536, Chem. Zbl. 1933 I, 1013.

³ M. CHAFFETTE: F. P. 750053, Chem. Zbl. 1933 II, 3047 (Quecksilberphosphat).

⁴ Carbide u. Carbon Chem. Corp.: F. P. 815020, Chem. Zbl. 1937 II, 3380.

⁵ Silicagel, Kieseligur, A-Kohle.

⁶ Z. B. **Silicowolframsäure, Borwolframsäure, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdän-wolframsäure, Wolframarsensäure**, aber auch die **Isokomplexsäuren des Wolframs, Molybdäns, Vanadins, Chroms, Schwefels, Selens, Tellurs**.

⁷ W. KARO: DRP. 356175, 356176, Chem. Zbl. 1922 IV, 549. — In einem Gasgemisch, bestehend aus 2 Vol. C₂H₄, 2 Vol. H₂, 1 Vol. O₂, 1 Vol. N₂, werden bei 100° an einem **Pd-Ni-Kontakt** 12% des Äthylens zu Alkohol umgesetzt.

⁸ Zum Beispiel **Kupfervanadinat, Wismutvanadinat, Kupferphosphat**.

⁹ N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: E. P. 335551, Chem. Zbl. 1931 I, 153. — Zum Beispiel **Platin**, auf gran. Bimsstein niedergeschlagen, setzt bei 150° 15 bis 20% eines Äthylen-Wasserdampf-Gemisches in Alkohol um. Ein Gemisch von **CuO + WO₃**, auf aktiver Kohle niedergeschlagen, hydratisiert bei 300° Propylen zu Isopropylalkohol.

¹⁰ H. GR. SMITH, CH. J. BRIDGER, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 308468, Chem. Zbl. 1929 II, 649.

¹¹ Distillers Co. Ltd.: E. P. 368051, Chem. Zbl. 1932 II, 1833.

¹² E. P. 370136, Chem. Zbl. 1932 II, 612.

¹³ E. P. 392289, Chem. Zbl. 1933 II, 1584.

¹⁴ E. P. 392685, Chem. Zbl. 1933 II, 1585; E. P. 396724, ebenda 1933 II, 3757; E. P. 408982, ebenda 1934 II, 1370.

¹⁵ F. P. 767321, Chem. Zbl. 1934 II, 2599.

Die *Imperial Chemical Industries Ltd.*^{1, 2, 3} hat vor allem in Gemeinschaft mit G. F. HORSLEY⁴ gleichfalls Kontakte, bestehend aus **Phosphorsäure**⁴, **Phosphaten** und **Metaphosphaten**, beschrieben und neben **Be-, Al-, Zn-, Pb-phosphaten**, vor allem **Cadmiumphosphate** als besonders für die Hydratisierung geeignet, hervorgehoben. Da nach den Angaben der Patente das auf Trägerstoffen niedergeschlagene Cadmiumphosphat leicht inaktiviert wird, empfiehlt es sich, das Cadmiumphosphat direkt als Kontakt bei 200° zu verwenden². Auch **Strontiumphosphat** kann bei 250—350°, das ist bei Temperaturen, bei denen es sonst wasserabspaltend wirkt, die Wasseranlagerung an das Olefin beschleunigen, wenn man für entsprechenden Druck (100 at) und für einen entsprechenden Olefinüberschuß sorgt⁵. Bei einer Arbeitstemperatur von 200—300° vermitteln Mischkontakte die Wasser-

Katalysator	C ₂ H ₄ -Menge	H ₂ O-Dampf	Temperatur ° C	Druck	Umsetzungs- grad des Äthylens %
Bimsstein	2 Teile	1 Teil	145	3 at	1,3
H ₂ SO ₄ (60—80 %)					
Bimsstein H ₂ SO ₄ (60 bis 85 %) + 5% Ag ₂ SO ₄	1 Teil	1½ Teile	145	norm.	1,6
Bimsstein NaHSO ₄	1 Teil	1½ Teile	150	norm.	0,78
Uranlyoxalat	1 Teil	1½ Teile	200	norm.	0,82
2,3 Mol H ₃ PO ₄					
1 Mol Borsäureanhydrid, 2,2 Mol H ₃ PO ₄	1 Teil	1½ Teile	200	norm.	0,36
1 Mol FeO, 2,5 Mol H ₃ PO ₄ ⁶	1 Teil	1½ Teile	200	norm.	0,69
1 Mol FeO, 2,5 Mol H ₃ PO ₄	4 Mol	1 Mol	270	20 at	0,83
1 Mol FeO, 2,5 Mol H ₃ PO ₄	7 Mol	1 Mol	280	40 at	0,67
1 Mol CuO ⁶ , 2 Mol H ₃ PO ₄	—	—	200	norm.	1,03
	—	—	300	40 at	1,12
1 Mol CuO ⁶ , 1 Mol MnO, 4 Mol H ₃ PO ₄	—	—	270	20 at	0,97
1 Mol CuO ⁶ , 1½ Mol MnO, 6,5 Mol H ₃ PO ₄	—	—	270	60 at	1,06
1 Mol MnO, 3 Mol H ₃ PO ₄	—	—	200	norm.	1,00
	—	—	250	30 at	1,03

anlagerung, die aus Gemischen von **Erdalkali-, Cadmium-, Eisen(II)-, Nickel(II)-, Kupfer(II)-oxyden** oder Salzen, wie z. B. **Carbonaten**, und dem **Salz** oder **Oxyd** eines dreiwertigen Elements, wie **Aluminium, Chrom** oder **Eisen(III)**, durch Behandlung mit **Phosphorsäure** und Trocknen der gebildeten Phosphate hergestellt werden⁷. Weitere Mischkontakte, die bei Temperaturen zwischen 250—300° und Drucken über 100 at wirksam sind, haben folgende Zusammensetzung: **Cadmiummetaphosphat** aktiviert mit kleinen Mengen von **Ba-, Sr-, Ti-, Cr-, Te-metaphosphaten**⁸

¹ Imp. Chem. Ind. Ltd.: DRP. 548281, Chem. Zbl. 1932 I, 2995.

² Unter normalen Druck geben 3 Vol. C₂H₄ und 1 Vol. Wasserdampf bei 200° über einem Kontakt, der aus 1 Äquivalent CdO und 2 Äquivalenten H₃PO₄ durch Eindampfen und Trocknen hergestellt wurde, bei einer Kontaktzeit von 0,6 Minuten ein Kondensat, das 3,6 Gewichtsprozent Alkohol enthält.

³ R. E. SLADE, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 308859, Chem. Zbl. 1929 II, 649.

⁴ Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 369216, Chem. Zbl. 1932 II, 121.

⁵ Imp. Chem. Ind. Ltd.: F. P. 761276, Chem. Zbl. 1934 II, 512.

⁶ W. PH. JOSHUA, H. M. STANLEY, J. BL. DYMCK, Distillers Co. Ltd.: Poln. P. 19723, 19724, Chem. Zbl. 1934 II, 1686.

⁷ Imp. Chem. Ind. Ltd.: F. P. 768167, Chem. Zbl. 1935 I, 1123.

⁸ G. F. HORSLEY, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 423877, Chem. Zbl. 1935 II, 436.

bzw. Katalysatoremischungen, bestehend aus 1—2 Mol Aluminiummetaphosphat auf 1 Mol Ca-, Cd-, Zn- oder des Cu^{II}-, Ni-, Sn- oder Pb-metaphosphates¹.

Nach H. DREYFUS² sind Phosphorsäure, niedrigschmelzende Phosphate, wie Gemische von Natrium- und Lithiummetaphosphat, oder die Alkali- und Erdalkalimetaphosphate³ bei Temperaturen zwischen 150—305° und bei Drucken zwischen 2—50 at bei der Wasseranlagerung wirksam, wobei je nach den Bedingungen Alkohol oder Äther entstehen können. Einen CuHPO₄-katalysator, hergestellt aus Naturmalachit oder basischem Kupfercarbonat mit viel Phosphorsäure, haben A. A. WANSCHIEDT und E. M. KAGANOWA beschrieben⁴. Bei hohen Drucken und hohen Temperaturen gelingt nach H. G. TANNER⁵ die Alkoholbildung aus Olefinen auch in Gegenwart von Heteropolysäuren⁶, die auf porösen Trägern niedergeschlagen sind.

4. *Borverbindungen*⁷. In ganz allgemein gehaltenen Patenten wird auch darauf hingewiesen, daß sowohl in flüssiger Phase, als auch in der Gasphase die Wasseranlagerung an Olefine durch Borverbindungen katalysierbar ist. Als Katalysatoren werden vor allem Borhalogenverbindungen [BF₃ und BF₃(H₂O)₃] genannt, die auf Bimsstein, Silicagel oder A.-Kohle niedergeschlagen werden; sie sind durch Nickel, Nickeloxyd und Quecksilberoxyd aktivierbar; auch der Innenraum der Apparaturen besteht bei diesen Verfahren aus Stoffen, die die Reaktion fördern, wie z. B. aus Kupfer, Tantal oder Silber.

5. *Alkalische Kontakte*. Nach H. DREYFUS⁸ kann man bei höheren Temperaturen (150—250°) und zwischen 10 und 50 at liegenden Drucken auch mit Hilfe basisch reagierender Kontakte⁹ Alkohole und Äther aus Olefinen gewinnen.

b) Ätherbildung.

Die Wasseranlagerung an Olefine kann auch zur Ätherbildung führen, wenn bei den Anlagerungsreaktionen auf zwei Äquivalente Olefin ein Äquivalent Wasser angewandt wird. Dabei lagert sich wahrscheinlich zunächst Wasser an das Olefin an, wobei Alkohol entsteht. Die Anlagerung eines weiteren Moleküls des Olefins an den Alkohol führt dann zum Äther¹⁰. Es ist in diesem Zusammenhang darauf hinzuweisen, daß auch zahlreiche der früher besprochenen Wasseranlagerungsreaktionen Äther zu liefern vermögen, wofür Verfahren in der flüssigen oder in der Gasphase in Frage kommen, die unter entsprechend hohen Temperaturen und Drucken durchgeführt werden. Um eine Vorstellung der allgemeinen meist mit Säuren als Katalysatoren arbeitenden Verfahren zu vermitteln, werden im folgenden einige Beispiele aus der Patentliteratur heraus-

¹ G. F. HORSLEY, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 435769, Chem. Zbl. 1936 I, 2206.

² F. P. 745042, 745084, Chem. Zbl. 1933 II, 1583, 1584.

³ Daneben auch Bisulfate und Pyrosulfate der Alkalimetalle, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid oder Chlorzink, als wässrige Lösungen, Schmelzen oder auf Trägern niedergeschlagen.

⁴ Russ. P. 50469, Chem. Zbl. 1938 II, 412.

⁵ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2173187, Chem. Zbl. 1940 I, 3024.

⁶ Zum Beispiel P₂O₅ · 24WO₃ · xH₂O, Silicowolframsäure, Arsenmolybdänsäure, Phosphorchromsäure, Phosphormolybdänsäure.

⁷ E. I. du Pont de Nemours & Co.: E. P. 486783, Chem. Zbl. 1939 I, 1059. — D. J. LODER, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2135455, ebenda 1939 I, 3799.

⁸ E. P. 389136, Chem. Zbl. 1933 I, 4034.

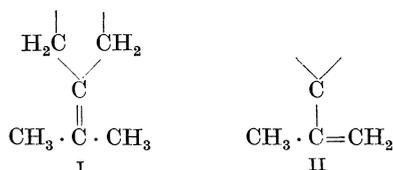
⁹ Die Mischkontakte bestehen aus Alkalihydroxyd, Calciumoxyd oder Magnesiumoxyd. Sie können durch Thoriumoxyd oder Platin, Gold, Silber, Kupfer, Wolfram, Mangan oder Verbindungen dieser Metalle aktiviert und auch auf indifferenten Trägern, wie Holzkohle, Asbest, Bimsstein oder aktiver Kieselsäure, niedergeschlagen verwendet werden.

¹⁰ Die Anlagerung von Alkoholen an Olefine wird später S. 71ff. ausführlich besprochen.

gegriffen: Die *I. G. Farbenindustrie AG.*¹ verwendet z. B. für die Ätherbildung aus Äthylen und Wasserdampf als Kontakte Säuren², die auf aktiver Kohle oder Kieselgur niedergeschlagen sind, im Gemisch mit wasserabspaltenden Kontakten, wie z. B. ZnO , ZnCl_2 , Alaun oder Alkali- bzw. Erdalkalimetaphosphat³. Nach H. DREYFUS⁴ kann man auch unter entsprechenden Bedingungen mit Schmelzen oder auf Trägern aufgetragenen Gemischen hydratisierend wirkender meist saurer Stoffe, z. B. mit Bisulfaten oder Pyrosulfaten der Alkalimetalle oder mit Chloriden, wie CaCl_2 , ZnCl_2 oder MgCl_2 , die Ätherbildung katalysieren⁵.

2. Terpene.

Im Gebiete der Terpene sind eine große Anzahl von Wasseranlagerungsreaktionen meist unter dem Einflusse von Säuren oder Ansolvosäuren beschrieben worden, deren genaue Besprechung über den Rahmen des Beitrages hinausgehen würde. Die Wasseranlagerung kann hier erfolgen: 1. an Doppelbindungssysteme; am reaktionsfähigsten sind hier die sogenannten semicyclischen (I) und die in der Seitenkette liegenden (II) Doppelbindungen:



2. In der Reihe der Terpenverbindungen sind auch zahlreiche Fälle bekannt, in denen die Wasseranlagerung unter gleichzeitiger Ringsprengung vor sich geht (z. B. Pinen \rightarrow α -Terpineol \rightarrow Terpin).

3. Es kommt vor, daß im Anschluß an die Wasseranlagerung eine Umlagerung (Isomerisierung) des Systems eintritt (Camphen \rightarrow Camphenhydrat \rightarrow Isoborneol).

Man kann hier die Wasseranlagerung unter Mitwirkung der verschiedenen sauren Katalysatoren, die schon bei den Olefinen genannt wurden (siehe S. 37) durchführen. Die katalysierenden Säuren können in den verschiedensten Konzentrationen und in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel verwendet werden, die das Mischungsverhältnis zwischen Säure und Terpen verbessern oder auch selbst katalytisch wirken sollen. Man kann hier mit Schwefelsäure⁶, Salpeter-

¹ F. P. 710846, Chem. Zbl. 1932 I, 288. Als weitere Kontakte sind in diesem Patente genannt: Mischkontakte aus schwer reduzierbaren Metalloxyden, wie Cr-, Al-, Mo-, Mn-, Zn-, Ba-oxyden in Verbindung mit einem Schwermetall, dessen Oxyd leicht reduzierbar ist. An Stelle der Oxyde können auch Verbindungen, wie Phosphate, Silicate oder Borate, verwendet werden. Weiter schwer reduzierbare Oxyde oder Verbindungen dieser Metalle in Verbindung mit überschüssigen Säuren, als saure Salze, z. B. Chrommetaphosphat, Cermetaphosphat, Cersalze der Phosphorwolframsäure mit 10% freier Phosphorsäure oder Phosphorwolframsäure.

² Zum Beispiel H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, P_2O_5 .

³ An einem Kontakt, bestehend aus 100 ccm Aktivkohle, beladen mit 11,25 g P_2O_5 und 11,25 g H_3PO_4 , ergibt bei einem stündlichen Durchsatz von 24 l ein Gasgemisch, bestehend aus 24 l Äthylen und 3 l Wasserdampf bei 200° und 125 at pro Stunde 7 ccm Diäthyläther und 0,5 ccm Äthylalkohol.

⁴ E. P. 407722, 408304, Chem. Zbl. 1934 II, 3180; siehe auch F. P. 745084, ebenda 1933 II, 1583; F. P. 745042, ebenda 1933 II, 1584. — Siehe auch z. B. Anm. 11, S. 43; Anm. 2, 7, 9, S. 47.

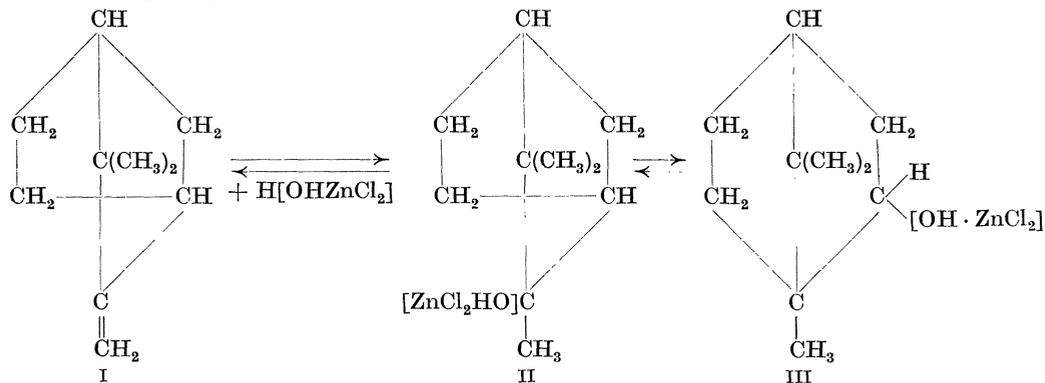
⁵ Ein auf 200° erhitztes Gasgemisch, bestehend aus 1 Vol. Wasserdampf und 3 Vol. Äthylen, wird zur Ätherbildung bei 300° und 25 at über Bimsstein, der mit CaCl_2 imprägniert ist, geleitet. — Weitere Patente siehe z. B. VL. N. IPATIEFF, Universal Oil Products Co.: Amer. P. 2 179 092, Chem. Zbl. 1940 I, 3024, oder CHARL. F. OLDERSHAW, Shell Development Co.: Amer. P. 2 178 186, ebenda 1940 II, 405 bzw. Anm. 6, S. 43; Anm. 4, S. 45.

⁶ Siehe z. B. die vergleichende Studie über die Wasseranlagerung an isomere Menthenole: A. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 356, 218 (1907); 360, 101 (1907);

säure¹, Salzsäure², Jodwasserstoffsäure³, Phosphorsäure³, Sulfonsäuren⁴, aber auch in Gegenwart organischer Säuren, wie Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure⁵, arbeiten.

Als Lösungsmittel, die bei diesen Wasseranlagerungsreaktionen das Mischungsverhältnis zwischen Terpen und hydratisierendem Medium verbessern sollen, sind neben Essigsäure⁶ vor allem Alkohol⁷, Aceton⁸ und Äther^{8, 9} genannt worden.

Auch jene Wasseranlagerungsreaktionen, bei denen im Anschluß an die Wasseranlagerung Umlagerungen auftreten, da das erste Anlagerungsprodukt in



einer Gleichgewichtsbeziehung mit isomeren Stoffen steht, können, wie aus den am besten durchgearbeiteten Anlagerungsreaktionen an das Camphen hervorgeht, sowohl mit verdünnten Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, Salzsäure oder Sulfonsäuren u. a., aber auch unter dem Einfluß von Chlorzinklösungen erfolgen. Hier hat H. MEERWEIN¹⁰ den Mechanismus der Anlagerungs- und Umlagerungsreaktionen aufgeklärt (siehe auch S. 8, 10, 38). Aus Chlorzink und Wasser bildet sich die entsprechende Hydroxosäure, die sich an das Camphen (I) unter Bildung des Chlorzinkhydroxosäureesters des Camphenhydrats (II) anlagert, aus dem dann durch Umlagerung im Sinne der Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den isomeren Verbindungen der Chlorzinkhydroxosäureester des Isoborneols (III) entsteht.

Chem. Zbl. **1908 I**, 2166. — Dipenten → Terpin: O. ASCHAN: Chem. Zbl. **1919 I**, 284. — Pinen-Terpineol z. B. FL. FLAWITZKI: Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 1956 (1887). — E. KREMERS: Chem. Zbl. **1909 I**, 21.

¹ Terpentinöl → Terpin: A. WIGGERS: Liebigs Ann. Chem. **33**, 358 (1840); **57**, 24 (1846).

² Terpentinöl → Terpin: FL. FLAWITZKI: Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 1022, 1406 (1879). — Salzsäure und Kieselgur, Asbest oder Bimsstein: P. I. KAMINSKY: Chem. Zbl. **1931 I**, 3610 bzw. BaSO₄, CaSO₄, Talk oder Kieselsäure: P. I. KAMINSKY, L. L. LEVY: Chem. Zbl. **1931 I**, 3611.

³ Terpentinöl → Terpin: FL. FLAWITZKI: Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 1406 (1879).

⁴ Benzolsulfonsäure: PH. BARBIER, V. GRIGNARD: C. R. heb. Séances Acad. Sci. **145**, 1425 (1907); Bull. Soc. chim. France (4) **3**, 139 (1908); **5**, 512 (1909); Chem. Zbl. **1908 I**, 734, 1391; **1909 II**, 25. — Toluolsulfonsäure: Camphen → Isoborneol: Terpinwerk: DRP. 223 795, Chem. Zbl. **1910 II**, 512. — Äthylschwefelsäure: R. W. CHARLTON, A. R. DAY: Ind. Engng. Chem. **29**, 92 (1937); Chem. Zbl. **1937 II**, 999.

⁵ S. MIKLASCHESKY: Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, Ref. 269 (1891).

⁶ Zum Beispiel BERTRAM: DRP. 67 255, Friedlaender **3**, 892.

⁷ A. WIGGERS: Liebigs Ann. Chem. **33**, 358 (1840); **57**, 247 (1846). — FL. FLAWITZKI: Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 1022 (1879). — E. KREMERS: Chem. Zbl. **1909 I**, 21; **1899 I**, 1241. ⁸ Dr. Schmitz & Co.: DRP. 212 893, Chem. Zbl. **1909 II**, 1024.

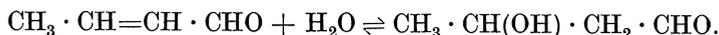
⁹ O. ASCHAN: Chem. Zbl. **1919 I**, 935.

¹⁰ Liebigs Ann. Chem. **455**, 241 (1927); Chem. Zbl. **1927 II**, 897; Liebigs Ann. Chem. **453**, 16 (1927); Chem. Zbl. **1927 I**, 2540. — Siehe weiter auch H. MEERWEIN, K. VAN EMSTER: Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1815 (1920); **55**, 2500 (1922). — H. MEERWEIN, L. GERARD: Liebigs Ann. Chem. **435**, 174 (1923); Chem. Zbl. **1924 I**, 763.

3. α - β -ungesättigte Aldehyde.

Durch die Konjugation der Carbonylgruppe mit der Doppelbindung ist die Neigung zur Wasseranlagerung in den α - β -ungesättigten Aldehyden stark gesteigert. Nach J. U. NEF¹ gelingt es schon durch 20stündiges Erwärmen mit Wasser auf 100° an Acrolein Wasser anzulagern. Nähere Untersuchungen über die Wasseranlagerung haben ergeben, daß unter den Bedingungen, unter denen trans-Crotonaldehyd teilweise zum Aldol hydratisiert wurde, Crotonalkohol und Crotonsäure keine nennenswerte Wasseranlagerung zeigten. S. WINSTEIN und H. J. LUCAS² haben das Gleichgewicht der Wasseranlagerung von trans-Crotonaldehyd zu Aldol unter dem katalytischen Einfluß von verdünnter Salpetersäure und verdünnter Überchlorsäure näher untersucht und dabei gezeigt, daß bei 25° 47% Crotonaldehyd und bei 35° 39% Crotonaldehyd in Aldol verwandelt waren.

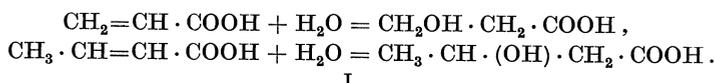
Einer Untersuchung von W. LANGENBECK und R. SAUERBIER³ ist zu entnehmen, daß die Hydratisierung von Crotonaldehyd zum Aldol auch in wässriger Lösung in Gegenwart sekundärer Amine, wie z. B. Piperidin oder Sarkosin, bei 40° möglich ist. Aldol wird bei dieser Temperatur katalytisch in einem dem Gleich-



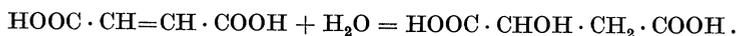
gewichte entsprechenden Ausmaße in Crotonaldehyd gespalten. Die Lage des Gleichgewichtes dieser Reaktion ist noch nicht erforscht; auch der Mechanismus dieser Wasseranlagerungsreaktion ist bis jetzt noch nicht sicher aufgeklärt worden.

4. Ungesättigte Säuren.

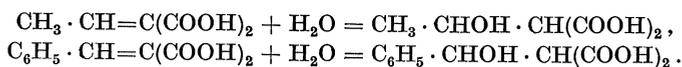
Ähnlich wie beim Acrolein kann man auch bei den α - β -ungesättigten Säuren feststellen, daß durch die Substitution der Doppelbindung durch Carboxylgruppen, die Neigung zur Wasseranlagerung an die Doppelbindung steigt. Wenn es auch nicht ganz sicher ist, daß alle im folgenden beschriebenen Verfahren streng zu den katalytisch beschleunigten Anlagerungsreaktionen gehören— dazu ist der Reaktionsverlauf oft noch zu wenig erforscht —, so sollen doch einige Beispiele von Wasseranlagerungsreaktionen an ungesättigte Säuren erwähnt werden.



I



II



III

I. In Gegenwart von Natriumhydroxyd lagert acrylsaures Natrium Wasser an die Doppelbindung an, wobei die β -Oxypropionsäure, die Hydracrylsäure, entsteht⁴. Nach G. BASEL und F. KAUFLE⁵ kann man an Crotonsäure auch in

¹ Liebigs Ann. Chem. **335**, 219 (1904).

² J. Amer. chem. Soc. **59**, 1461 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 3182.

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1540 (1937).

⁴ E. ERLLENMEYER: Liebigs Ann. Chem. **191**, 281 (1878). — Siehe auch A. GRÜN, Georg Schicht AG.: DRP. 287660, Chem. Zbl. **1915 II**, 991.

⁵ Dr. A. Wacker Ges. f. elektr. Industrie G. m. b. H.: DRP. 441003, Chem. Zbl. **1927 I**, 2138.

Gegenwart **verdünnter Säuren** oder **saurer Salze** Wasser anlagern, wobei die β -Oxybuttersäure gebildet wird¹.

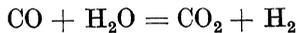
II. Fumarsäure und Maleinsäure können bei längerem Erhitzen mit Wasser auf Temperaturen, die zwischen 150—200° liegen, auch ohne Mitwirkung von Katalysatoren Wasser anlagern. Bei Gegenwart von **Lauge** kann die Wasseranlagerung schon bei längerem Erhitzen auf 100° erfolgen². Die Wasseranlagerung an Maleinsäure³ ist auch in Gegenwart von Säuren (CO_2 oder H_2SO_4) und **Salzen** von **Hg, Cd, Zn und Cu** bei erhöhten Temperaturen möglich⁴.

III. Von den Alkyliden- und Aryliden-malonsäuren ist bekannt, daß eindeutig nur die Äthyliden-malonsäure durch **Barytwasser** teilweise unter Wasseraufnahme in die Oxäthylmalonsäure⁵ verwandelt werden kann. Bei der Benzal-malonsäure wurde die Wasseranlagerung unter dem Einflusse von Alkali zwar erwähnt, jedoch das Wasseranlagerungsprodukt nicht näher beschrieben⁶. Die Verfolgung derartiger Wasseranlagerungsreaktionen ist deshalb sehr erschwert, weil die primär gebildeten Oxyverbindungen z. B. durch Lauge leicht weiter in den Aldehyd und die entsprechende Säure gespalten werden können⁷.

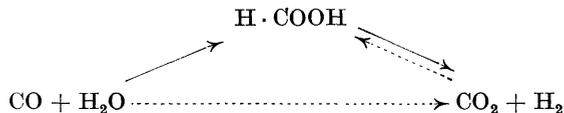
Auf die Wasseranlagerung an ungesättigte Säuren, deren Carboxylgruppe durch eine oder mehrere Methylengruppen von der ungesättigten Gruppe entfernt ist, wird später im Zusammenhange mit der Lactonbildung (siehe S. 97) noch näher eingegangen werden.

5. Kohlenoxyd.

Wasserdampf kann bei höheren Temperaturen im Sinne der Wassergasreaktion auf Kohlenoxyd so einwirken, daß aus einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasser, Kohlendioxyd und Wasserstoff entsteht. Diese im Rahmen der Oxy-



dationsreaktionen zu besprechende Reaktion hat für die chemische Industrie außerordentliche Bedeutung, um so mehr, als man sie mit Hilfe von Katalysatoren schon bei niederen Temperaturen praktisch quantitativ gestalten kann.



Nach H. WIELAND⁸ beginnt die Umsetzung in diesem Sinne bei etwa 400°; in Gegenwart von **Platinschwamm** geht sie in der Bombe unter Druck nach L. MAQUENNE⁹ schon bei 150° vor sich. Man kann sich aber auch die Umsetzung

¹ Crotonsäure verwandelt sich bei 4tägigem Erhitzen auf 100° mit 10 % **Schwefelsäure** oder 7tägiges Erhitzen mit 1 % Schwefelsäure auf 110° teilweise in β -Oxybuttersäure. Auch beim 24stündigen Erhitzen von Crotonsäure in 5 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung auf 150—160° gehen 40 % der Crotonsäure in β -Oxybuttersäure über.

² F. LOYDL: Liebigs Ann. Chem. **192**, 80 (1878). — H. J. VAN'T HOFF: Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 2713 (1885).

³ A. WEIZMANN: E. P. 476 109, Chem. Zbl. **1938 I**, 4237.

⁴ 20 Teile Maleinsäure, 100 Teile Wasser, 2 Teile HgSO_4 werden 8 Stunden unter CO_2 -Druck auf 180° erwärmt.

⁵ T. KOMNENOS: Liebigs Ann. Chem. **218**, 157, 163 (1883).

⁶ R. BLANK: Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 145 (1899).

⁷ Siehe z. B. L. CLAISSEN, L. CRISMER: Liebigs Ann. Chem. **218**, 138 (1883), bzw. L. CLAISEN, F. E. MATTHEWS: Ebenda **218**, 173 (1883) oder BEILSTEIN Bd. 9, S. 891.

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 681 (1912).

⁹ Bull. Soc. chim. France (2) **39**, 308 (1883).

von Kohlenoxyd und Wasser in der Weise vorstellen, daß dabei durch direkte Wasseranlagerung Ameisensäure entsteht. Die nicht sehr beständige, freie Ameisensäure zerfällt insbesondere am Metallkontakt leicht in Kohlendioxyd und Wasserstoff, worauf bei den in dieser Richtung beabsichtigten Hydratisierungsreaktionen Rücksicht genommen werden muß. Im Sinne der oben wiedergegebenen Reaktionsgleichungen erscheint es möglich, daß die Ameisensäure als Zwischenstoff bei der im Sinne der Wassergasgleichung sich vollziehenden Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser auftreten könnte. Diese Ansicht hat auch H. WIELAND¹ vertreten, da es ihm gelungen war, Kohlenoxyd und Wasser in der Kälte in Gegenwart von **Palladiumschwarz** so zur Reaktion zu bringen, daß er ganz geringe Mengen Ameisensäure nachweisen konnte. Größere Mengen von Ameisensäure waren nicht zu erwarten, da die gebildete Ameisensäure weiter leicht am Kontakt in Kohlendioxyd und Wasser zerfällt. Andere Autoren² hingegen vertreten über diesen Reaktionsverlauf die Ansicht, daß ein Palladiumschwarzkontakt überhaupt nicht befähigt ist, die Wasseranlagerung an Kohlenoxyd zu vermitteln, sondern daß sich primär aus Kohlenoxyd und Wasser am Palladiumkontakt Kohlendioxyd und Wasserstoff bildet. Der vom Palladium aufgenommene Wasserstoff kann nun weiter Kohlendioxyd zu Ameisensäure reduzieren, ein Reduktionsvorgang, den G. BREDIG und S. R. CARTER³ in verschiedenen Patenten zur Darstellung von Ameisensäure und ameisen-sauren Salzen beschrieben haben.

Im Hinblick auf die eben besprochenen Zusammenhänge der Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser ist anzunehmen, daß die Ausbeuten an Ameisensäure nach der direkten Umsetzungsmethode nicht allzu groß sein können. H. SCHRADER⁴ hat beim Arbeiten bei höheren Temperaturen und Drucken gezeigt, daß die Ausbeuten stark von den katalytischen Eigenschaften der Gefäßwände des Autoklavens abhängen. So entstand in einem **eisernen** Hochdruckautoklav bei 135 at Kohlenoxyddruck in 20 ccm Wasser bei 350° 14,2 ccm n/10 HCOOH, bei 400° 7,2 ccm n/10 HCOOH. Die Abgase der Reaktion enthielten im ersten Fall 14%, im zweiten Fall 28% Kohlendioxyd. In einem mit einem **Kupfereinsatz** versehenen Autoklaven entstanden bei 5 Versuchen zwischen 5,5 bis 14,4 ccm n/10 HCOOH, wobei die Abgase dieser Reaktion zwischen 34,1 bis 4,2% Kohlendioxyd enthielten. Die Erscheinung, daß durch verschiedene Metalle verschiedene Ausbeuten erzeugt werden, stimmt mit den Erfahrungen überein, die E. F. ARMSTRONG, F. I. C. und T. P. HILDITCH⁵ über die Zersetzung der Ameisensäure an verschiedenen Metallen bei höheren Temperaturen gemacht haben.

Die Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser hat W. C. ARSEM⁶ bei mittleren, zwischen 50—150° liegenden Temperaturen und über 20 at Druck in Gegenwart von **Kupferchlorür** als Katalysator beschrieben; dabei hat er vorgeschlagen, die Reaktion bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlendioxyd und Wasser, also aller im Wassergasgleichgewicht vorkommenden Stoffe, durchzuführen. Bei einem anderen Verfahren, bei dem gleichfalls bei relativ niedrigen

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 681, 2613 (1912). — H. WIELAND, F. GOTTWALT FISCHER: Ebenda **59**, 1190 (1926).

² W. TRAUBE, W. LANGE: Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 2779 (1925); **59**, 2860 (1926). — H. E. ARMSTRONG, R. T. COLGATE: J. Soc. chem. Ind. **32**, 391 (1913); Chem. Zbl. **1913 II**, 15.

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 543 (1914); DRP. 283 895, Chem. Zbl. **1915 I**, 1190; DRP. 337 503, ebenda **1921 IV**, 421; DRP. 339 946, ebenda **1921 IV**, 1221.

⁴ Gesammelte Abh. z. Kenntn. d. Kohle **6**, 65 (1921); Chem. Zbl. **1924 I**, 2420.

⁵ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **97**, 265 (1920), Chem. Zbl. **1920 III**, 336.

⁶ Commercial Solvents Corp.: Amer. P. 1740 140; Chem. Zbl. **1930 I**, 1219.

Drucken gearbeitet wird, nennt H. DREYFUS¹ Säuren oder saure Lösungen, z. B. HCOOH , CH_3COOH , HCl , Chromsäure, Kupfersulfat mit und ohne Schwefelsäure, als Katalysatoren für die Ameisensäurebildung, die auch durch Kohlenoxyd absorbierenden Verbindungen, wie Kupferchlorür oder Silbernitrat, begünstigt werden soll.

Zu einer wesentlichen Verbesserung der Ausbeuten sollen die unter hohen Drucken (etwa 700 at)² und bei höheren Temperaturen (etwa 300–400°) in Gegenwart von meist auf aktiver Kohle niedergeschlagenen Katalysatoren vor sich gehenden Ameisensäuresynthesen führen, die vor allem von der *E. I. du Pont de Nemours & Co.* ausgearbeitet wurden. In diesen Patenten werden folgende Katalysatortypen genannt: **Borylphosphat** auf Holzkohle³, **Metallhalogenide** auf aktiver Kohle⁴, nichtflüchtige saure Oxyde, saure Salze der sauren Oxyde, eventuell auf aktiver Kohle⁵, **komplexe Säuren**⁶, **Halogenwasserstoffsäuren**, die im Gasstrom mitgeführt werden, wobei die Halogenwasserstoffbildung aus Chlor und Wasserdampf auch erst im Verlaufe der Reaktion eintreten kann⁷, schließlich auch gasförmige Salzsäure, die mit den Reaktionsgasen über Tierkohle geleitet wird⁸, auf der **Zinkchlorid** niedergeschlagen ist.

Die Schwierigkeiten der Darstellung der Ameisensäure durch direkte Wasseranlagerung an Kohlenoxyd gaben den Anlaß, die technischen Synthesen in der Richtung zu entwickeln⁹, daß nicht freie Ameisensäure, sondern Salze der Ameisensäure dargestellt werden; dies gelingt durch die unter Druck beinahe quantitativ verlaufende Anlagerung von Kohlenoxyd an Alkalien oder basisch reagierende Stoffe. Den kinetischen Verlauf dieser Anlagerungsreaktion hat G. BREDIG¹⁰ eingehend untersucht, während vor allem von F. FISCHER und

¹ F. P. 745 083, Chem. Zbl. 1933 II, 1428.

² Siehe auch X. PICHLER, H. BUFFLEB: Brennstoff-Chem. 23, 73 (1942); Chem. Zbl. 1942 II, 881.

³ W. E. VAIL, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1895 238, Chem. Zbl. 1933 I, 2172. Durch eine für exotherme Gasreaktionen geeignete Kammer, die den Katalysator, das auf Holzkohle niedergeschlagene **Borylphosphat** enthält, wird bei 325° und 700 at ein Gasgemisch, bestehend aus 69 Vol.-Teilen CO und 25 Teilen H_2O -Dampf geleitet. Das Kondensat soll über 50 % der theoretisch möglichen Ausbeute an Ameisensäure enthalten.

⁴ G. B. CARPENTER, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1924 769, Chem. Zbl. 1933 II, 3193. CARPENTER hat in diesem Patent alle **Metallhalogenide** des periodischen Systems, die zwischen Na und Bi liegen, genannt und **Ca, Ba, Sr, Mg, Na, K, Rb, Cs, Li, Sn, Fe, Co, Ni, Bi, Mn, Pb, Ti, Zn, Cd** besonders hervorgehoben. Über **Calciumjodid** auf aktiver Kohle wird bei 700 at und 325° ein Gasgemisch aus 100 Teilen 93 % CO und 20 Teilen Wasserdampf umgesetzt.

⁵ G. B. CARPENTER, E. I. du Pont de Nemours & Co.: E. P. 406 345, Chem. Zbl. 1934 I, 3923; Amer. P. 2 023 003, ebenda 1936 I, 2438; z. B. saure Salze saurer Oxyde des **P, As, W, Mo, U, Cr, V, Ti, B, Si, Zr**, primäre oder sekundäre Phosphate von **Zn, Ca, Mg, Na, K, Cu, Ce, Th**.

⁶ G. B. CARPENTER, E. I. du Pont de Nemours & Co.: E. P. 406 345, Amer. P. 1949 825, Chem. Zbl. 1934 I, 3923; z. B. **Kieselwolframsäure, Kieselmolybdänsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorkieselsäure, Phosphorwolframsäure, Chromvanadat, Vanadiummolybdat**.

⁷ J. W. WOODHOUSE, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1946 256, Chem. Zbl. 1934 I, 3121; Amer. P. 2 001 659, ebenda 1935 II, 1256. Ein Gasgemisch, bestehend aus 69 Vol.-Teilen CO, 25 Vol.-Teilen H_2O , 0,25 % Cl_2 , wird bei 325° und 700 at über aktive Kohle geleitet. Amer. P. 2 053 233, Chem. Zbl. 1937 I, 2259 (**Jodwasserstoff** als Katalysator).

⁸ G. B. CARPENTER, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1991 732, Chem. Zbl. 1935 II, 122. 90 Teile CO, 20 Teile H_2O -Dampf, 5 Teile HCl werden bei 300° und 700 at über aktive Kohle, die 20 % ZnCl_2 enthält, geleitet.

⁹ Siehe R. KNOBLOCH, A. SCHLOSS, A. HEMPEL in F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 1, S. 331 ff.

¹⁰ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 20, 489 (1914); Chem. Zbl. 1914 II, 1187.

A. v. PHILIPPOVICH¹ eine umfassende Untersuchung über die Eignung basischer Verbindungen zu diesen Anlagerungsreaktionen vorliegt, auf die in diesem Zusammenhang verwiesen wird.

II. Anlagerung von Wasser an dreifache Atombindungen.

1. Anlagerung an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen.

a) Acetylen.

Die Wasseranlagerung an das Acetylen ist eine überaus wichtige Reaktion; die aus dieser Reaktion entwickelten Verfahren haben heute in beinahe allen Teilen des Reaktionsverlaufes einen hohen Stand technischer Vollkommenheit und wirtschaftlicher Zweckmäßigkeit erreicht. Es ist im Rahmen dieses Beitrages selbstverständlich unmöglich, einen umfassenden Einblick in die Patentliteratur zu bieten oder die für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens so ausschlaggebenden vorbereitenden Operationen, wie z. B. die Gasreinigung, dann die apparative Durchführung der katalytischen Verfahren und die verschiedenen Maßnahmen zur Erhaltung und Regenerierung des Katalysators näher zu beschreiben². Es soll hier vielmehr nur versucht werden, den Kern dieser ganzen Methoden, das ist die katalytische Reaktion der Wasseranlagerung an Acetylen, herauszuarbeiten. Die Anlagerung von Wasser an Acetylen kann entweder in der flüssigen Phase oder in der Gasphase erfolgen. Die wirtschaftlich wertvollsten Verfahren führen heute die Wasseranlagerung in der flüssigen Phase durch; die Gasreaktionen befinden sich gegenwärtig noch im Entwicklungsstadium.

Reaktionen in der flüssigen Phase. Fast alle Verfahren der Hydratisierung des Acetylens in der flüssigen Phase gehen auf eine Reaktion zurück, die zuerst von M. G. KUTSCHEROFF³ beschrieben wurde: eine Suspension von **Mercuribromid** in Wasser kann beim Schütteln Acetylen absorbieren. Dabei bildet sich ein Zwischenprodukt, dessen Zerfall Acetylaldehyd frei macht. H. ERDMANN und P. KÖTHNER⁴ haben später gezeigt, daß sich schon beim Durchleiten von Acetylen durch heiße verdünnte **Schwefelsäure** Spuren von Acetaldehyd bilden⁵ und daß man beim Arbeiten mit einer heißen schwefelsauren Quecksilbersalzlösung in etwa 5% Ausbeute Acetaldehyd erhalten kann⁶. Man sieht daraus, daß Acetylen unter dem katalytischen Einfluß von *sauren* Mercurisalzlösungen in der Lage ist, langsam Wasser unter Bildung von Acetaldehyd aufzunehmen. Dabei entsteht zuerst ein Zwischenprodukt aus Mercurisalz, Wasser und Acetylen, das dann unter dem Einflusse erhöhter Temperaturen oder erhöhter Säurekonzentrationen unter Bildung von Acetaldehyd zerfällt. Es ist selbstverständlich, daß verschiedenartige Quecksilbersalze auf ihre katalytische Wirksamkeit bei

¹ Gesammelte Abh. Kenntn. d. Kohle **6**, 366 (1921); Chem. Zbl. **1924 I**, 2097. Siehe auch die Literaturzusammenstellung von A. v. PHILIPPOVICH über die Umsetzungen zwischen CO und Basen: Gesammelte Abh. Kenntn. d. Kohle **6**, 360 (1921).

² Über die Details der technischen Prozesse und die über die Wirtschaftlichkeit der Verfahren siehe z. B. H. THOMMEN: Chemiker-Ztg. **58**, 797 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 3314. — Siehe auch M. MUGDAN in ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 1, S. 95.

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 1540 (1881); **17**, 13 (1884); **42**, 2759 (1909).

⁴ Z. anorgan. Chem. **18**, 54 (1898). — P. KÖTHNER: Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 2475 (1898).

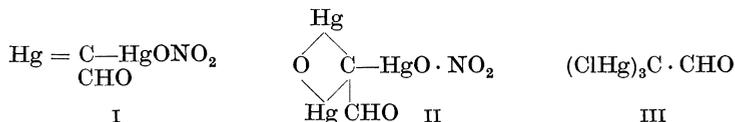
⁵ In einer Lösung von 3 Vol. H₂SO₄ und 7 Vol. H₂O bildet sich Acetaldehyd und in einer Lösung von 2 Vol. H₂SO₄ und 1 Vol. H₂O bildet sich Crotonaldehyd.

⁶ Eine präparative Laboratoriumsmethode ist z. B. im organisch-chemischen Praktikum von L. ORTHNER und H. REICHEL S. 88 beschrieben worden.

dieser Reaktion geprüft wurden¹. Man wollte auch die Struktur dieser Quecksilber enthaltenden Zwischenprodukte aufklären und dadurch den Mechanismus des katalytischen Prozesses näher erforschen. K. A. HOFMANN² und später auch H. BILTZ mit einer Reihe von Mitarbeitern³ haben bei eingehendem Studium der Umsetzung zwischen Acetylen und Mercurisalzen eine Reihe gut isolierbarer Zwischenprodukte erhalten und über die Konstitution dieser Verbindungen folgende Ansichten vertreten:

1. Das Zwischenprodukt hat keine Beziehung zu den sonst aus Metallsalzen und Acetylen gebildeten Acetyliden, die bei der Säurebehandlung unter Acetylenabspaltung zerfallen.

2. Die Umsetzung zwischen Acetylen und dem Mercurisalz führt unter sofortiger Wasseraufnahme zu komplizierten Verbindungen, die sich von einem zweifach oder dreifach mercurierten Acetaldehyd ableiten. Kurzes Einleiten von Acetylen in Mercurinitratlösung in der Kälte gibt nach K. A. HOFMANN Nitratodimercuri-acetaldehyd (I), längeres Einleiten in die heiße Lösung ergibt Nitratotrimercuri-acetaldehyd (II). Bei der Umsetzung von Acetylen und Mercuri-



chlorid in Gegenwart, aber auch in Abwesenheit von Kochsalz bildet sich nach H. BILTZ und O. MUMM Trichlor-mercuri-acetaldehyd (III). In allen Fällen ist das Quecksilber *hauptvalenzmäßig* an das Kohlenstoffatom gebunden.

3. Durch Behandlung mit verdünnten Säuren, z. B. mit 7% Salzsäure im Falle des Trichlormercuriacetaldehyds, wird das Zwischenprodukt so gespalten, daß einerseits Quecksilberchlorid und andererseits Acetaldehyd entstehen.

Diesen Anschauungen gegenüber hat W. MANCHOT mit seinen Mitarbeitern⁴ die Ansicht vertreten, daß das Zwischenprodukt so zustande kommt, daß sich das Wasser sofort an das Acetylen anlagert, wobei sich Vinylalkohol bildet. Der Vinylalkohol vereinigt sich dann mit den Quecksilbersalzen zu einer sehr beständigen *Komplexverbindung*⁵. Bei der Zersetzung dieser Komplexverbindungen erfolgt demnach nicht nur die Abtrennung der Quecksilbersalze, sondern auch gleichzeitig die Umlagerung des Vinylalkohols zum Acetaldehyd.

Schließlich haben R. R. VOGT und J. A. NIEUWLAND⁶ darauf hingewiesen, daß nicht nur das Quecksilbersalz allein, sondern auch die aus Acetylen und Quecksilbersalz gebildeten Zwischenprodukte selbst noch Wasser und Acetylen in Acetaldehyd verwandeln können⁷. Diesen Reaktionsverlauf, bei dem das

¹ M. G. KUTSCHEROFF: l. c. — K. A. HOFMANN: Ber. deutsch. chem. Ges. **38**, 1999 (1905). — J. A. NIEUWLAND, J. A. MAGUIRE: J. Amer. chem. Soc. **28**, 1025 (1906); Chem. Zbl. **1906 II**, 947.

² Ber. deutsch. chem. Ges. **31**, 2212, 2783 (1898); **32**, 874 (1899); **38**, 1999 (1905).

³ H. BILTZ, O. MUMM: Ber. deutsch. chem. Ges. **37**, 4417 (1904). — H. BILTZ: Ebenda **38**, 133 (1905). — H. BILTZ, K. REINKOBER: Liebigs Ann. Chem. **404**, 219 (1914); Chem. Zbl. **1914 I**, 2091.

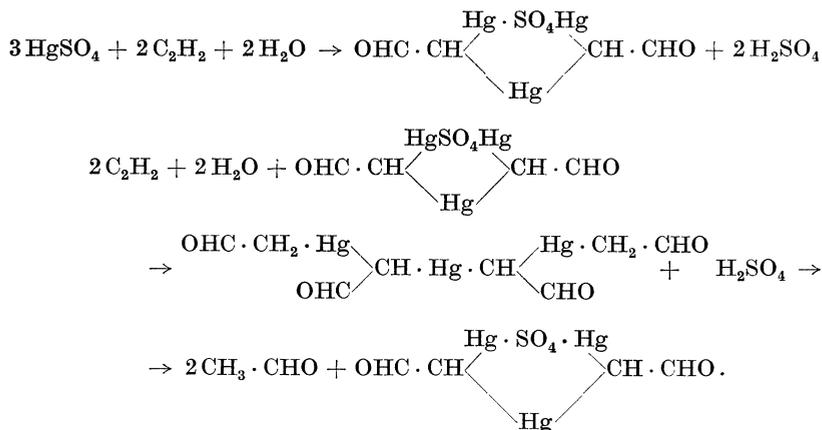
⁴ W. MANCHOT, J. HAAS: Liebigs Ann. Chem. **399**, 123 (1914); Chem. Zbl. **1913 II**, 862. — W. MANCHOT: Liebigs Ann. Chem. **417**, 93 (1919); Chem. Zbl. **1919 I**, 348.

⁵ Die Isolierung des Vinylalkohols aus dem Äthyläther mit Hilfe von Mercurisalzen haben TH. POLECK und K. THÜMMELL, Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 2863 (1889), beschrieben.

⁶ J. Amer. chem. Soc. **43**, 2071 (1921); Chem. Zbl. **1922 I**, 1067.

⁷ Sie zeigten, daß beim Überleiten von feuchtem Acetylen über ein trockenes Gemisch der Mercuriacetylenkomplexverbindung mit NaHSO_4 oder KHSO_4 sich, wenn auch in langsamer Reaktion, Acetaldehyd bildet.

Zwischenprodukt bei der Hydratisierung mitwirkt, versuchten sie durch folgende Formulierungen wiederzugeben:



R. H. FRIEMANN, E. R. KENNEDY und H. J. LUCAS haben die Hydratationsgeschwindigkeit des Acetylen¹ in einer wässrigen Lösung von Schwefelsäure und Mercurisulfat gemessen. Für den Mechanismus dieser Reaktion nehmen sie an, daß sich wahrscheinlich ein Komplex aus 1 Mol Acetylen und 2 Mol Mercuribisulfat bildet. Dieser Komplex zerfällt mit Wasser in Gegenwart der Säure weiter. Dabei entsteht zuerst Vinylalkohol, der sich in Acetaldehyd umlagert.

Von allen Quecksilbersalzen haben sich für die Wasseranlagerung an Acetylen das **Mercurisulfat** und das **Mercurichlorid** als besonders brauchbar erwiesen.

Der bei der Hydratisierung des Acetylen sich bildende Acetaldehyd ist ein sehr reaktionsfähiger und empfindlicher Körper, der sich unter dem Einfluß konzentrierter Säuren polymerisieren bzw. zu Crotonaldehyd oder zu Harzen kondensieren kann. In verdünnteren Lösungen kann er auch reduzierend auf die Mercurisalze einwirken und dadurch den Katalysator schädigen. Über die technische Gestaltung des Verfahrens der Hydratisierung des Acetylen lassen sich auf Grund der Patentliteratur folgende Gesichtspunkte herausstellen:

1. Die Reaktion der Hydratisierung des Acetylen ist exotherm. Es entstehen pro Mol Acetaldehyd 33 Cal oder pro kg Acetaldehyd 770 Cal. Die überschüssige Wärme muß dauernd dem Reaktionsgemisch entzogen werden.

2. Der gebildete Acetaldehyd muß möglichst rasch, bevor er noch weiter reagieren kann, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Dies geschieht so, daß bei Temperaturen gearbeitet wird, die oberhalb des Siedepunktes des Acetaldehyds liegen und gleichzeitig viel mehr Acetylen durch das den Katalysator enthaltende Reaktionsgemisch hindurchgeleitet wird, als sich bei den gegebenen Bedingungen überhaupt umsetzen kann. Dabei wird der Acetaldehyd durch das überschüssige Acetylen aus dem Reaktionsgemisch entfernt und kann durch entsprechende Maßnahmen, z. B. durch Kondensation oder durch Herauswaschen, abgeschieden werden. Das noch nicht umgesetzte Acetylen führt man dann von neuem im Kreislauf der Hydratisierung zu. Die Wärmeabfuhr und die Wärmeregulierung geschieht in der Weise, daß ein Teil der Wärme durch den

¹ J. Amer. chem. Soc. **59**, 722 (1938); Chem. Zbl. **1938 I**, 3182.

Acetylgasstrom fortgeführt, der andere Teil durch die gleichzeitig erfolgende Verdampfung der Reaktionslösung verbraucht wird.

Diese heute allgemein verwendete, nach dem Kreislaufprinzip arbeitende Methode war Gegenstand eines langjährigen Patentstreites, der im Jahre 1931 zugunsten des Consortiums für elektrochemische Industrie entschieden wurde¹.

3. Der Katalysator, das Mercurisalz, kann sowohl als fertiges Salz verwendet^{1, 2} oder erst in der Reaktionsflüssigkeit gebildet werden³.

4. Die als Katalysatoren wirkenden Mercurisalze verwendet man in Gegenwart anorganischer Säuren, organischer Säuren und Salzlösungen. Neben der am meisten gebrauchten Schwefelsäure (6—35%)^{1, 2} und Phosphorsäure² hat man auch Arsensäure⁴, Eisessig und verdünnte Essigsäure⁵, organische Sulfonsäuren⁶, dann saure Salze, wie Natrium- bzw. Kaliumbisulfat⁷ oder Ammoniumbisulfat⁸ oder Ammoniumsalze in Gegenwart von Säuren⁹, und schließlich Neutralsalze¹⁰ vorgeschlagen. Der Ersatz der Schwefelsäure durch andere Säuren oder durch Salzlösungen erfolgte vielfach in der Absicht, um die Wasseranlagerung in einem weniger reaktionsfähigen, d. h. z. B. die Kondensation des Aldehyds förderndem Medium durchführen zu können.

5. Bei allen technischen Acetaldehydsynthesen findet immer eine gewisse Reduktion der Mercurisalze zu metallischem Quecksilber statt, ohne daß es bisher möglich war, den Grund für dieses Inaktivwerden des Katalysators vollkommen zu erkennen. Die Verlängerung der Wirkungsdauer der Katalysatoren ist ein sehr wichtiges technisches Problem, das man nach den Angaben der Patente in verschiedener Weise zu lösen versuchte; man setzt z. B. den Reaktionslösungen Oxydationsmittel¹¹, wie Ferrisulfat, zu, oder man versucht die Lebensdauer der Katalysatoren durch den Zusatz ganz bestimmter Sauerstoffmengen zu den Reaktionsgasen zu verlängern¹².

¹ Siehe z. B. E. BAUM, M. MUGDAN, Consortium für elektrochemische Industrie München: DRP. 517893, 518290, Chem. Zbl. **1931 I**, 2933.

² Siehe auch N. GRÜNSTEIN: DRP. 250356, 253707, 253708, Chem. Zbl. **1912 II**, 1168; **1913 I**, 81; DRP. 267260, 270049, Chem. Zbl. **1914 I**, 88, 716.

³ Zum Beispiel Quecksilber in Gegenwart von Ferrisulfat und Schwefelsäure. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: DRP. 293070, Chem. Zbl. **1916 II**, 288; DRP. 299466, Chem. Zbl. **1917 II**, 438.

⁴ DANIEL SAKOM: DRP. 389403, Chem. Zbl. **1924 I**, 1867.

⁵ Zum Beispiel B. NEUMANN, H. SCHNEIDER: Angew. Chem. **33**, 189 (1920); Chem. Zbl. **1920 III**, 473.

⁶ Zum Beispiel Farbenfabriken vorm. Baeyer & Co.: DRP. 291794, Chem. Zbl. **1916 I**, 1104.

⁷ Zum Beispiel I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 657027, Chem. Zbl. **1929 II**, 650; E. P. 312716, Chem. Zbl. **1930 I**, 129.

⁸ Zum Beispiel R. R. VOGT, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. **43**, 2071 (1921); Chem. Zbl. **1922 I**, 1067.

⁹ Zum Beispiel I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 319542, Chem. Zbl. **1930 I**, 583. — W. DANIEL, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 507795, Chem. Zbl. **1931 I**, 155.

¹⁰ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 313864, Chem. Zbl. **1930 I**, 3238. — G. WEINMANN: DRP. 362983, Schw. P. 91865, Chem. Zbl. **1923 II**, 524. Lösungen von Quecksilbersalzen mit einer Lösung eines Neutralsalzes einer starken anorganischen oder organischen Säure mit schwachen anorganischen oder organischen Basen, z. B. $\text{HgSO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oder $\text{HgCl}_2 + \text{ZnCl}_2$ bzw. MgCl_2 , $\text{HgCl}_2 + \text{FeCl}_3$ oder $\text{HgSO}_4 + \text{Chinolinsulfat}$.

¹¹ Zum Beispiel Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning: DRP. 292818, Chem. Zbl. **1916 II**, 244: Quecksilbersalze und Ferrisalze oder Manganisalze bzw. Manganesquioxid, Manganoxyduloxyd, Braunstein. DRP. 293070, Chem. Zbl. **1916 II**, 288; DRP. 299466, Chem. Zbl. **1917 II**, 438; Regenerierung des Quecksilbers mit Ferrisalzen oder DRP. 299467, Chem. Zbl. **1917 II**, 439: HgSO_4 und Chromsäure, chromsaure Salze, Wasserstoffsperoxyd, Persulfate u. a.

¹² Zum Beispiel Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: Ö. P. 92319, Chem. Zbl. **1924 I**, 2542.

6. Auf die besonderen technischen Verfahren der Quecksilbersalzdarstellung kann ebenso wie auf die Methoden zur Regenerierung des Quecksilberschlammes hier nicht näher eingegangen werden.

Auch für Versuche andere Elemente außer Quecksilber zur Hydratation des Acetylen in flüssigem Medium zu erproben, lassen sich verschiedene Beispiele anführen: Als erster hat J. A. NIEUWLAND¹ gezeigt, daß sich beim Durchleiten von Acetylen durch verdünnte Salpetersäure, in der **Platinmohr** aufgeschwemmt ist, Acetaldehyd bildet. M. G. KUTSCHEROFF² hat die Acetate, Chloride und Bromide des Magnesiums, Zinks und Cadmiums in 10 proz. Lösung bei 100° mit Acetylen umgesetzt. Während bei den Magnesiumsalzen nur Spuren von Acetaldehyd nachzuweisen waren, konnte bei den **Zink-** und **Cadmiumsalzen** eine deutliche, wenn auch bei weitem nicht quantitative Acetaldehydbildung nachgewiesen werden. Bei der Anwendung von Zinkchlorid oder Zinkbromid als Katalysator dürfte wahrscheinlich auch Crotonaldehyd gebildet werden.

Ein Verfahren, das allerdings bei nicht allzu acetylenreichen Gasgemischen ohne Quecksilber arbeitet, hat die I. G. Farbenindustrie AG.³ beschrieben. Dabei wird ein Gasgemisch (z. B. 15% C₂H₂, 70% H₂, 14% CH₄ und Homologe, 1% ungesättigte Kohlenwasserstoffe) bei 140° durch eine Lösung einer Anhydrosäure⁴ zur Hydratisierung hindurchgeleitet. Die dann noch verbleibenden Restgase (Zusammensetzung 5% C₂H₂, 78% H₂, 17% CH₄ und Homologe) werden weiter nach Sättigung mit Wasserdampf an einem Oxydkontakt⁵ katalytisch hydratisiert.

Reaktionen in der Gasphase. Die Vereinigung von Acetylen und Wasserdampf bei höheren Temperaturen kann auch in der Gasphase am Kontakt⁶ erfolgen. Diese Verfahren sind allerdings für acetylenreiche Gase bis jetzt noch nicht in der Großtechnik eingeführt worden. Ohne auf die vollständige Erfassung aller in dieser Richtung vorliegenden Patente Wert zu legen, werden hier zuerst die wichtigsten Kontakte und Mischkontakte besprochen. Es sind:

Hydratisierte Hydroxyde⁷, die auch im Verlaufe der Reaktion nicht vollständig entwässert werden sollen, vor allem **Eisenhydroxyde** oder Eisenverbindungen, die bei den Reaktionsbedingungen Hydroxyde bilden können. Die Wirkung dieser Kontakte läßt sich durch Zusatz von **Hydroxyden des Aluminiums**⁸, **Magnesiums** oder auch durch Zusatz von **Hydrosilicaten** steigern. **Raseneisenerz**, **Bauxit** oder **Eisen-Aluminium-Hydrosilicate** sind hier brauchbare Katalysatoren⁹. Allerdings treten bei den beiden letztgenannten Kontakten auch Nebenreaktionen auf (siehe S. 62). Auch Silicate, die durch einen Säureaufschluß in eine wirksamere Form gebracht wurden, oder Eisenverbindungen, die durch Basenaustausch in Silicaten entstehen, hat man als Katalysatoren genannt¹⁰. Weitere Eisenkontakte sind die **Eisenverbindungen der Chromsäure**, **Wolfram-**

¹ J. Gasbeleuchtung 48, 387 (1905); Chem. Zbl. 1905 I, 1585.

² Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2759 (1909).

³ F. P. 776518, E. P. 425069, Chem. Zbl. 1935 II, 437.

⁴ Hergestellt aus 13,6 kg ZnCl₂ und 6,3 kg H₂O.

⁵ Hergestellt aus den **Oxyden des Aluminiums, Wolframs und Zinks** im Verhältnis 81:14:5.

⁶ Über Versuche zur Wasseranlagerung an Porzellankontakten siehe W. A. BONE, G. W. ANDREW: J. chem. Soc. [London] 87, 1232 (1905); Chem. Zbl. 1905 II, 1318.

⁷ Zum Beispiel B. C. STUER, W. GROB: Chem. Fabrik Rhenania: DRP. 365285, 369515, 379596; F. P. 524958, Chem. Zbl. 1922 II, 203.

⁸ Zum Beispiel Eisenoxalat im Gemisch mit Hydroxyden des Aluminiums oder Hydrosilicaten. ⁹ Insbesondere nach partieller Reduktion.

¹⁰ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 514591, Chem. Zbl. 1931 I, 1166; z. B. gepulvertes Natriumaluminiumsilicat wird in einer Eisenchlorid enthaltenden Lösung suspendiert und unter Rühren das Eisen durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, abgepreßt, geformt und getrocknet.

säure und Kieselsäure¹; an Stelle von Eisenverbindungen kann man unter gleichen Bedingungen auch Verbindungen der Reihe der Schwermetalle oder der Metalle der seltenen Erden verwenden, deren sauerstoffhaltige Formen durch Acetylen reduzierbar sind.

Aluminiumoxydkontakte kann man durch Zusatz von dehydrierend wirkenden Metallen, Oxyden, Sulfiden oder Seleniden der Metalle der I. oder VIII. Gruppe des periodischen Systems, z. B. durch **Nickeloxyd**, aktivieren². Aluminiumoxyde selbst können bei Verbindungen der Metalle der II. Gruppe des periodischen Systems oder bei Mischungen von diesen mit Chromaten, Wolframaten und Molybdaten aktivierend wirken³. Auch die **Hydroxyde** oder **Oxyde** des **Nickels, Kobalts, Kupfers, Mangans, Cers, Vanadins, Titans, Zirkons** oder **Chroms**, auf Fullererde, Tonerde oder Kieselgur niedergeschlagen, wurden als wirksame Kontakte patentiert⁴. Die aus Schwermetallen oder Metalloxyden aufgebauten Kontakte können durch Zusatz von Verbindungen der Reihe der Alkalien, Erdalkalien, des Magnesiums und der Erdmetalle, die an sich für die Hydratisierungsreaktion unwirksam sind, in ihrer Wirkung verbessert werden⁵; in gleicher Weise sollen auch Verbindungen, die Sauerstoff zu übertragen vermögen, wie z. B. die Oxyde des Chroms, wirken.

In den verschiedenen Kontakten der Patente wurden außer der Schwefelsäure vor allem folgende Säuren entweder als freie Säuren, Anhydride (Oxyde) oder als Bestandteile von Salzen genannt: **Phosphorsäure**^{6, 8}, **Borsäure**^{7, 8}, **Kieselsäure**^{8, 9},

¹ B. C. STUER, W. GROB: I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 504862, Chem. Zbl. 1930 II, 3080.

² I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 688047, Chem. Zbl. 1930 II, 3848.

³ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 332635, Chem. Zbl. 1930 II, 2572; z. B. **ZnO—WO₃, ZnO—MoO₃ + Al₂O₃, NiO** oder **CoO + Al₂O₃** oder **CuS** oder **CoS + Al₂O₃**, oder **ZnS, CdS** oder **FeS + Al₂O₃** auf Bimsstein niedergeschlagen; dabei können bis 90% des angewandten Acetylens umgesetzt werden.

⁴ B. C. STUER, W. GROB, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 504862, Chem. Zbl. 1930 II, 3080; siehe Anm. 7, S. 58. — Siehe weiter I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 644967, Chem. Zbl. 1929 I, 575 (Ag-, Hg-, Sn-, Cu-salze im Gemisch mit SiO₂, Fe-, Zn-, Mn-, V-Verbindungen).

⁵ B. C. STUER, W. GROB, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 511634, Chem. Zbl. 1931 I, 1166.

⁶ als freie Säure auf Kieselgur oder Kieselgel: N. V. IPATIEW, Universal Oil. Products Comp.: Amer. P. 2018065, Chem. Zbl. 1936 I, 1156.

als **Cadmiumphosphat** (P₂O₅:CdO = 33:100): A. SCHEUERMANN, R. BRILL, G. WIETZEL, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 637186, Chem. Zbl. 1937 I, 1791. Ein Teil des CdO kann auch durch Erdalkalien ersetzt werden. G. F. HORSLEY, Imperial Chem. Industries: E. P. 346288, Chem. Zbl. 1931 II, 630 (P₂O₅:CdO = 47:100).

Wismutphosphat: CH. C. TANNER, Imp. Chem. Ind.: E. P. 344638, Chem. Zbl. 1931 II, 312.

Quecksilberphosphat: I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 321241, Chem. Zbl. 1930 I, 1367.

Borylphosphat: G. F. HORSLEY, Imp. Chem. Ind.: E. P. 351016, Chem. Zbl. 1931 II, 2386. Ein Gasmisch von 1 Vol. C₂H₂ und 9 Vol. H₂O Dampf ergab bei 360° über einen aus 62 g entwässert Borsäure und 100 g H₃PO₄ hergestellten Katalysator geleitet 30% des angewandten Acetylens an Acetaldehyd.

Phosphate des **Cu, Ni, Zn, Cd, Ag**: M. LUTHER, H. SÖNKSEN, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 489360, Chem. Zbl. 1932 II, 3157 (**Cu-, Ni-, Zn-phosphat** oder **Borat** bei 200—400°). — H. WALTER, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler: Amer. P. 2098842, Chem. Zbl. 1938 I, 4380, aktive Kohle mit **Phosphorsäure** oder mit **Phosphorsäure** und den **Phosphaten** des **Zn, Cd, Ag** (200—500°).

⁷ als **Cu-, Ni-, Zn-borat**: M. LUTHER, H. SÖNKSEN, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 489360, Chem. Zbl. 1932 II, 3157.

⁸ H. DREYFUS: Can. P. 339446, Chem. Zbl. 1935 II, 1090: **Erdalkalisalze** der **Borsäure, Kieselsäure** und **Phosphorsäure** und **Fe-, Cu-, Ni-, Zn-, Mo-, V-Verbindungen**.

⁹ **Wollastonit** (CaSiO₃), **Augit** [CaMg(SiO₃)₂], **Osteolith** [Ca₃(PO₄)₂] sowie **Ca-B-silicate** [CaO, B₂O₃ · 2SiO₂]: H. DREYFUS: Amer. P. 2045841, Chem. Zbl. 1936 II, 3193.

z. B. als **Hydrosilicat**¹, **Chromsäure**^{2, 3, 4}, **Molybdänsäure**^{4, 5, 6, 7}, **Wolframsäure**⁸, **Vanadinsäure**^{9, 4}, **Uransäure**¹⁰.

Nach dieser Übersicht über die Kontakte folgen nun einige Beispiele aus den Patenten, die einzelne Verfahren mit ihren Ausbeuten näher beschreiben sollen:

1. An Kontakten aus Nußschalenholzkohlen, die in einem Ausmaße von 1 % und weniger mit Metallen oder Metallsalzen imprägniert waren, hat H. L. BENDER¹¹ folgende Ausbeuten festgestellt: aktivierte **Holzkohle** gibt bei 350° 25 % Ausbeute. mit **Quecksilber** imprägnierte Holzkohle bei 250° 30 %, mit **HgO** imprägnierte Holzkohle gibt bei 190° 30 %, bei 103° 90 %, mit **CuO** imprägnierte Holzkohle bei 220° 5 %, bei 250° 15 %, bei 280° 30 %, bei 305° 90 % Ausbeute. Mit **HgO** imprägniertes **SiO₂** gibt bei 140° 8 %, bei 225° 20 %, mit **HgSO₄** imprägnierte Holzkohle gibt bei 130° 10 %, bei 250° 36 %, mit **ZnO** imprägnierte Holzkohle bei 200° 10 % und bei 310° 85 %, mit **Molybdänoxyd** imprägnierte Holzkohle gibt bei 220° 2 %, bei 340° 70 % Ausbeute. Durch Erhitzen mit Luft kann man den Katalysator wieder aktivieren.

2. Ein Kontakt, der durch Auftragen von 6,5 g **NiO** und 500 g **Al₂O₃** auf Bimsstein hergestellt wurde, liefert bei 400° und einem stündlichen Durchsatz von 400 l Acetylen und 2000 g Wasserdampf 115 g Acetaldehyd¹² oder ein Kontakt, bestehend aus **Kieselwolframsäure**, die auf Tonscherben niedergeschlagen wurde, kann bei 300° 20—30 % eines aus einem Mol Acetylen und sechs Mol Wasserdampf bestehenden Gemisches in Acetaldehyd verwandeln.

3. Beim Überleiten eines Gemisches von einem Vol.-Teil Acetylen und drei Vol.-Teilen Wasserdampf über einen **Cadmiumphosphatkontakt**¹³ bei 350—375° werden 90 % des Acetylen umgesetzt. Das Reaktionsprodukt besteht zu $\frac{2}{3}$ aus Acetaldehyd und zu $\frac{1}{3}$ aus Crotonaldehyd¹⁴.

¹ **Kieselwolframsäure** auf Tonscherben: I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 688047, Chem. Zbl. 1930 II, 3848. — Siehe auch Anm. 8, S. 58.

² Chromate: A. WOHL: E. P. 154579, Chem. Zbl. 1921 II 557. — Eisenverbindungen der Chromsäure: B. C. STUER, W. GROB, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 504862, Chem. Zbl. 1930 II, 3080. — I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 332635, Chem. Zbl. 1930 II, 2572.

³ E. EBERHARDT, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 554784, Chem. Zbl. 1932 II, 2237, z. B. Chromphosphat, Zinkphosphat u. a.

⁴ Basische Metallsalze (**Vanadinate, Chromate, Molybdate**), z. B. **basisches Zinkvanadat** auf Bimsstein bei 300—400°: A. WOHL: E. P. 154579, Chem. Zbl. 1921 II, 557; Chemiker-Ztg. 46, 863 (1922). — I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 321241, Chem. Zbl. 1930 I, 1367, z. B. Quecksilbervanadat unter Zusatz von Silber- oder Zinnvanadat oder von Zn-, Fe-, Mn-, Ce-Vanadaten bzw. Oxyden oder unter Zusatz von Wolfram- oder Vanadinoxyden.

⁵ Freie **Molybdänsäure**: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler: F. P. 518086, Chem. Zbl. 1921 IV, 513; DRP. 334357, Chem. Zbl. 1921 II, 1019.

⁶ **Molybdänsäure** in Verbindung mit **Erdalkalimetallsalzen**: H. DREYFUS: Canad. P. 339446, Chem. Zbl. 1935 II, 1090.

⁷ **Wismutmolybdat**: CH. C. TANNER, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 344638, Chem. Zbl. 1931 II, 312.

⁸ **Wolframoxyde** können mit **ZnO, CuO, CoS, ZnSe** bzw. auch mit nicht- oder schwerflüchtigen Säuren, wie **Phosphorsäure** und **Borsäure**, aktiviert werden. Neben den komplexen Wolframsäuren kann man auch Verbindungen des Wolframs, wie hydratwasserfreie **Wolframoxyde, Sulfide** oder **Carbide**, benutzen. I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 329867, Chem. Zbl. 1931 I, 1358; F. P. 688047, Chem. Zbl. 1930 II, 3848. H. D. VON DER HORST, R. WIETZEL: I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 544286, Chem. Zbl. 1932 I, 2769. Phosphorwolframsäure siehe Anm. 3.

⁹ E. JOCHHEIM, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 509020, Chem. Zbl. 1930 II, 3638. Sn-, Ag-, Hg-Salze in Mischung mit Mo-, NO-, Zn-, Mn-, V-Salzen.

¹⁰ Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm Roessler: F. P. 518574, Chem. Zbl. 1921 IV, 513.

¹¹ Amer. P. 1355299, Chem. Zbl. 1921 II, 645.

¹² I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 688047, Chem. Zbl. 1930 II, 3848.

¹³ 128 g CdO werden in einer wässrigen Lösung von 98 g Orthophosphorsäure gelöst, zur Trockene verdampft und aus dem Rückstand der Kontakt geformt.

¹⁴ G. F. HORSLEY, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 346288, Chem. Zbl. 1931 II, 630.

4. 100 Teile eines Gasgemisches, bestehend aus 5,73 Teilen C_2H_2 , 6,55 Teilen O_2 und 87,72 Teilen H_2 und CH_4 werden bei 110° über **basisches Quecksilbersulfat** als Katalysator geleitet. Dabei entstehen 2,73 Teile Acetaldehyd¹.

Bei Gegenwart von Sauerstoff oder sauerstoffabgebenden Gasen kann aus Acetylen-Wasserdampf-Gemischen an entsprechenden die Oxydation fördernden Kontakten in einem einzigen Reaktionsverlauf *Essigsäure*, unter Umständen auch *Aceton*, gebildet werden. Diese Reaktionen gehören nur mehr teilweise in das Kapitel der Anlagerungsreaktionen, da bei ihnen auf die Anlagerungsreaktion weitere Reaktionen folgen. Aus der Patentliteratur lassen sich für diese zusammengesetzten Reaktionsverläufe verschiedene Beispiele erbringen:

1. **Molybdänsäureasbest**² kann bei $450\text{--}475^\circ$ in einem Gemisch von 15 Vol.-Teilen Acetylen und 600 Vol.-Teilen Wasserdampf 20% des Acetylenhydratisieren. Das Kondensat besteht aus $\frac{2}{3}$ Essigsäure und $\frac{1}{3}$ Acetaldehyd.

Zu höheren Umsatzergebnissen führen die folgenden Verfahren:

2. E. JOCHHEIM³ arbeitet bei 250° mit **Silbervanadat** als Katalysator und kann aus einem Gasgemisch, das aus 1 Teil C_2H_2 , 15 Teilen H_2 und 4 Teilen O_2 besteht, bei einer 60proz. Ausnützung des Acetylen eine 30—33proz. Essigsäure erhalten.

3. E. EBERHARDT⁴ erzielt dadurch dauerhafte Kontakte, daß er das Acetylen-Wasserdampf-Gemisch bei 260° mit **Quecksilberdampf** belädt und dann über poröse Trägerstoffe (z. B. **aktive Kohle**, **Kieselgel** oder **Kieselsäure**) leitet, die entweder mit nichtflüchtigen Säuren⁵ oder sauren Salzen⁶ oder Metallverbindungen⁶ getränkt sind⁷.

4. Nach einem anderen Verfahren⁸ arbeitet man so, daß stöchiometrische Acetylen-Wasserdampf-Gemische mit großer Geschwindigkeit (2700—3000 l) pro Liter Schmelze und Stunde bei $415\text{--}440^\circ$ durch Schmelzen von Salzen durchgeleitet werden, die in konzentrierten wässrigen Lösungen sauer reagieren und bei der Reaktionstemperatur nicht mehr wie 5% Wasser zu binden vermögen. Salze, die diesen Anforderungen entsprechen, sind: **Zinkchlorid** für sich, eventuell im Gemisch mit **Eisenchlorid** oder **Chromchlorid**⁹. Durch einen Nachkontakt, der aus **Zinkoxyd** und **Bariumsulfat** oder aus **Ceroxyd** und **Manganoxyd** im Gemisch mit **Zink-** oder **Titanoxyd** u. a. besteht, wird die Reaktion vervollständigt.

¹ E. JOCHHEIM, I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 509 020, Chem. Zbl. 1930 II, 3638; siehe auch E. P. 321 241, Chem. Zbl. 1930 I, 1367. Hg-phosphat, -vanadat, -sulfat unter Zusatz von Ag- oder Sn-vanadat bzw. Zn-, Fe-, Mn-, Cr-vanadat oder W- bzw. V-oxiden.

² Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Röbber: Ö. P. 88 630, Chem. Zbl. 1923 II, 807.

³ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 509 020, Chem. Zbl. 1930 II, 3638; DRP. 524 716, Chem. Zbl. 1931 II, 496. — Siehe weiter I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 321 241, Chem. Zbl. 1930 I, 1367.

⁴ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 544 691, Chem. Zbl. 1932 I, 2893; DRP. 554 784, Chem. Zbl. 1932 II, 2237.

⁵ H_3PO_4 , H_2SO_4 . Chromsäure, Phosphorwolframsäure.

⁶ Oxyde und Salze: Al-, Cr-, Zn-, Fe-, Hg-, V-, Mo-Oxyd, Chromphosphat, Zinkphosphat, Eisensulfat, Aluminiumnitrat, Zinkacetat u. a.

⁷ Ein Gasgemisch, bestehend aus 6% C_2H_2 , 84% H_2 und etwa 10% O_2 , wird bei $70\text{--}80^\circ$ mit Wasserdampf gesättigt, dann bei 260° durch Quecksilber hindurchgeleitet und schließlich bei 260° an einem **Mercuriphosphat**kontakt, der auf aktiver Kohle niedergeschlagen ist, zur Reaktion gebracht. Dabei wird das Acetylen zu 74% der theoretischen Menge umgesetzt, wobei 14% Acetaldehyd und 60% Essigsäure entstehen. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt 24 l/h pro 200 ccm Katalysator. Sie kann achtmal so groß sein wie beim Arbeiten unter gleichen Bedingungen aber ohne Beladung der Gase mit Quecksilberdampf.

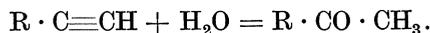
⁸ Consortium f. elektrochem. Industrie G. m. b. H.: F. P. 722 190, Chem. Zbl. 1932 II, 772.

⁹ In einer Chlorzinkschmelze entstehen bei $415\text{--}440^\circ$ pro Stunde und Liter Schmelze 27,2 g Acetaldehyd, 14,5 g Aceton und 28 g Essigsäure.

5. Einem Acetylen-Sauerstoff- oder Luftgemisch kann als Katalysator in geringen Mengen auch **NO** zugesetzt werden¹. Ein Gasgemisch, das auf 80 l Acetylen und 250 l Luft 0,4% **NO** enthält, wird bei 287° über **Quarz**stücke geleitet: aus 1000 l Acetylen bilden sich dabei 54 g Essigsäure und 100 g Acetaldehyd.

6. In Ergänzung zu den Angaben über die hydratisierende Wirkung des **Raseneisenerzes** (siehe S. 58) läßt sich noch folgendes feststellen: Ein Raseneisenerzkatalysator², der durch Behandlung mit feuchtem Wasserstoff teilweise reduziert ist, wirkt bei 350—370° nicht nur hydratisierend, sondern auch kondensierend. Aus den Gasen kann bei 70—80° ein gelbgrünes bis braunes Öl abgeschieden werden, das leichter als Wasser ist. Das Kondensat enthält höhere Aldehyde, Ketone (Aceton), Alkohole, Essigsäure und ihre Homologen, Furan, Kohlenwasserstoffe, Phenol und kreosotähnliche teerartige Stoffe. Nach Abscheidung des Kondensates kann man dann aus dem Restgas den Acetaldehyd herauswaschen.

b) Alkine.



Die Wasseranlagerung an mono- und disubstituierte Acetylene führt immer zu den entsprechenden Ketonen. Sie gelingt unter dem Einfluß von Säuren, Salzen oder der gleichzeitigen Anwesenheit von Säuren und Salzen³. Von den Säuren haben sich konzentrierte und verdünnte **Schwefelsäure** ($d = 1,35$), in Einzelfällen auch **Salzsäure**⁴ als brauchbar erwiesen. Die Wasseranlagerung ist auch in organischen Lösungsmitteln möglich, denen geringe Mengen an Schwefelsäure zugesetzt werden. An Dimethyl-tolan⁵ oder Phenylacetylen⁶ kann man in Eisessiglösung Wasser anlagern, wenn man dem Eisessig entsprechende Mengen Schwefelsäure und Wasser zusetzt. M. G. KUTSCHEROFF hat als erster gezeigt, daß man auch unter dem Einfluß von Lösungen von Salzen der II. Gruppe des periodischen Systems, z. B. **Quecksilbersalzen**, oder **Chloriden** und **Bromiden** des **Zinks** und **Cadmiums** in der Wärme an Alkylacetylene Wasser anlagern kann. Neben der genau beschriebenen Wasseranlagerung an Propin⁷, die am besten in Gegenwart von Mercurisalzen und Säuren vor sich geht und zum Aceton führt, hat M. G. KUTSCHEROFF auch die Wasseranlagerung an das Isopropylacetylen⁸ in Gegenwart 10 proz. Lösungen von Cadmiumchlorid und Zinkchlorid untersucht. Beide Salze ergeben bei 100° nur geringe Umsätze. Bei 130° wird die Wasseranlagerung stark beschleunigt, wobei das Cadmiumsalz sich als wirksamer erweist als das Zinksalz; bei 150° war sie für die von Cadmiumsalzen katalysierte Reaktion vollständig. Bei höheren Alkylacetylenen, z. B. Hexin-1, kann man die Wasseranlagerung auch in Gegenwart von wenig **Quecksilbersulfat** und Schwefelsäure in 70% Methanol oder Aceton bzw. in 60% Essigsäure bei 60° durchführen⁹.

R. E. SCHAAD und VL. N. IPATIEFF¹⁰ haben gezeigt, daß die Wasseranlagerung an substituierte Acetylene auch in der Gasphase erfolgen kann; man leitet

¹ Gutehoffnungshütte Oberhausen AG.: F. P. 720 683, Chem. Zbl. 1932 II, 614.

² B. C. STUER, W. GROB, Chem. Fabrik Rhenania: F. P. 524 958, Chem. Zbl. 1922 II, 203; DRP. 379 596.

³ Siehe auch Anm. 4, S. 55: Wasseranlagerungen an Phenylacetylen.

⁴ Diaminotolan: TH. ZINCKE, K. FRIES: Liebigs Ann. Chem. 325, 74 (1902), Chem. Zbl. 1903 I, 463.

⁵ W. P. BUTTENBERG: Liebigs Ann. Chem. 279, 335 (1894).

⁶ J. U. NEF: Liebigs Ann. Chem. 308, 294 (1899).

⁷ M. G. KUTSCHEROFF: Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 1540 (1881); 17, 13 (1884).

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 2759 (1909).

⁹ R. J. THOMAS, K. N. CAMPBELL, G. F. HENNION: J. Amer. chem. Soc. 60, 718 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 300. Auf 41 g Hexin in 150 ccm 70% Methanol genügen 1 g HgSO₄ und 1 g H₂SO₄.

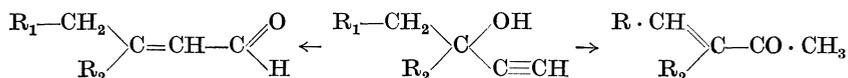
¹⁰ J. Amer. chem. Soc. 62, 178 (1940); Chem. Zbl. 1940 II, 3318.

hierzu ein Gemisch des Kohlenwasserstoffdampfes mit Wasserdampf bei Atmosphärendruck über einen aus fester **Phosphorsäure** bestehenden Katalysator, der auf 204° erhitzt ist. Aus Propin entsteht Aceton, aus Butin-1 Butanon-2, aus Pentin-1 und Pentin-2 Pentanon-2, aus Hexin-1 Hexanon-2 und aus Heptin-1 Heptanon-4. In diesem Falle muß die Wasseranlagerung von einer Isomerisierung begleitet gewesen sein.

c) Tertiäre Acetylenalkohole.

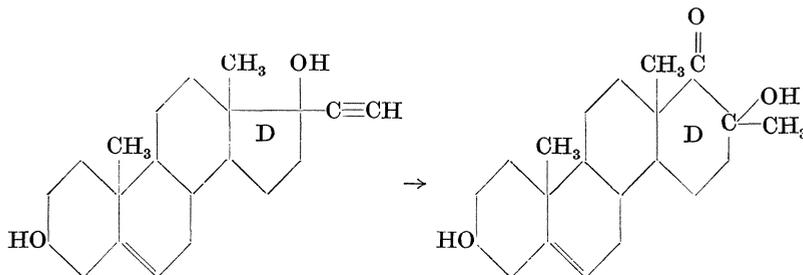
Die Wasseranlagerung an tertiäre Acetylenalkohole kann einen sehr komplizierten Verlauf nehmen.

1. Bei der von H. RUPE und seinen Mitarbeitern¹ zuerst beschriebenen Reaktion wird die Wasseranlagerung gleichzeitig von einer Wasserabspaltung begleitet. Die Äthynyl-carbinole können beim Erhitzen mit technischer **Ameisensäure** in verschiedener Weise reagieren. Dabei können ungesättigte Aldehyde



oder, was vor allem F. G. FISCHER und K. LÖWENBERG² nachgewiesen haben, ungesättigte Ketone entstehen. Der Verlauf dieser Reaktionen ist bis jetzt noch nicht geklärt. Nach H. RUPE³ kann diese Reaktion nicht nur durch Erhitzen mit Ameisensäure, sondern auch durch **Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure** oder **Essigsäureanhydrid** herbeigeführt werden.

2. Auch die von L. RUZICKA und seinen Mitarbeitern⁴ beschriebene katalytische Wasseranlagerung an Äthynylcarbinole der Steroidreihe, z. B. an das



17-Äthynyl-androstendiol (3,17), geht so vor sich, daß neben der Wasseranlagerung gleichzeitig eine tiefgreifende Umlagerung des Ringsystems eintritt.

¹ H. RUPE, E. KAMBLI: *Helv. chim. Acta* **9**, 672 (1926); *Chem. Zbl.* **1926 II**, 1024. — H. RUPE, W. MESSNER, E. KAMBLI: *Helv. chim. Acta* **11**, 449; *Chem. Zbl.* **1928 I**, 2811. — H. RUPE, A. WIRZ, P. LOTTER: *Helv. chim. Acta* **11**, 965 (1928); *Chem. Zbl.* **1928 II**, 2344. — H. RUPE, A. GASSMANN: *Helv. chim. Acta* **12**, 193 (1929); *Chem. Zbl.* **1929 I**, 1443. — H. RUPE, H. HIRSCHMANN: *Helv. chim. Acta* **14**, 687; *Chem. Zbl.* **1931 II**, 1275. — H. RUPE, FR. KUENZY: *Helv. chim. Acta* **14**, 701, 708 (1931); *Chem. Zbl.* **1931 II**, 1277, 1278. — H. RUPE, H. WERDENBERG: *Helv. chim. Acta* **18**, 542; *Chem. Zbl.* **1935 II**, 510. — H. RUPE, H. HIRSCHMANN, H. WERDENBERG: *Helv. chim. Acta* **18**, 535; *Chem. Zbl.* **1935 II**, 510.

² *Liebigs Ann. Chem.* **475**, 184 (1929); *Chem. Zbl.* **1930 I**, 194.

³ E. P. 267954, *Chem. Zbl.* **1927 II**, 1085.

⁴ L. RUZICKA, H. F. MELDAHL: *Nature [London]* **142**, 399 (1938); *Chem. Zbl.* **1939 I**, 1996; *Helv. chim. Acta* **21**, 1760 (1928); *Chem. Zbl.* **1939 I**, 2208. — L. RUZICKA, K. GÄTZI, T. REICHSTEIN: *Helv. chim. Acta* **22**, 626 (1939); *Chem. Zbl.* **1939 II**, 3701. — L. RUZICKA, M. W. GOLDBERG, F. HUNZIKER: *Helv. chim. Acta* **22**, 707 (1939); *Chem. Zbl.* **1939 II**, 3702. — L. RUZICKA, H. F. MELDAHL: *Helv. chim. Acta* **23**, 364, 513 (1940); *Chem. Zbl.* **1940 II**, 58, 503.

Dabei entsteht ein Oxyketon, in dem der Ring D nicht mehr als Fünfring vorliegt, sondern zu einem Sechsring erweitert ist.

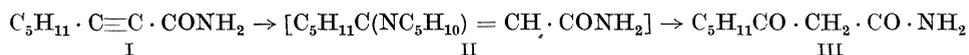
Die Wasseranlagerung erfolgt in Eisessig in Gegenwart geringer Mengen Essigsäureanhydrid mit **Quecksilberoxyd** und **Borfluorid** als Katalysatoren. Nach L. RUZICKA und H. F. MELDAHL¹ ist es möglich, in diesem Katalysatorgemisch das Borfluorid durch **Zinn(IV)-chlorid**, **Siliciumtetrachlorid** oder **Eisen(III)-chlorid** zu ersetzen. Wasserfreies Eisenchlorid scheint hier für die Wasseranlagerung besonders geeignet zu sein^{2, 3}.

d) Acetylen-carbonsäuren.

CH. MOUREU und R. DELANGE⁴ haben die Wasseranlagerung an substituierte Acetylen-carbonsäuren eingehend untersucht. Es ist zwar nicht sicher, daß diese Reaktion streng zu den durch Katalysatoren beschleunigten Reaktionen gehört; immerhin ergaben die Versuche, daß man durch Kochen der substituierten Acetylen-säuren mit **alkoholischem Kali** Wasser anlagern kann; dabei bilden sich die entsprechenden β -Ketonsäuren. Beim Kochen mit **wässrigem Alkali** bilden sich hingegen die entsprechenden Ketone, da hier zuerst Wasser angelagert und dann Kohlendioxyd abgespalten wird.

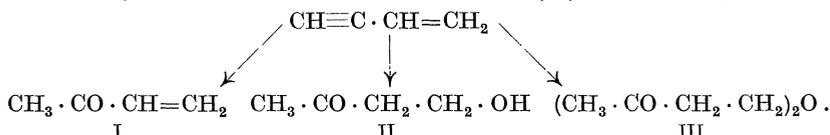
Bemerkenswert ist es, daß man nach CH. MOUREU und J. LAZENNEC⁵ an Alkylpropioisäureamide durch Kochen der alkoholischen Lösung mit einigen Tropfen **Piperidin** am Rückflußkühler Wasser anlagern kann.

Die Wirkung der Base stellt man sich bei dieser Reaktion so vor, daß sich das Piperidin zuerst an das Amid anlagert; dabei entsteht intermediär das β -Alkyl- β -piperidino-acrylsäureamid (II), das dann im weiteren Verlaufe der Reaktion unter Wasseraufnahme zerfällt. Vom Amylpropioisäureamid (I) gelangt man so zum Caproyl-acetamid (III).



e) Vinylacetylen.

Monovinylacetylen kann durch Wasseranlagerung in folgende Stoffe übergehen: Methyl-vinyl-keton (I), Butanol-1-on-3 (II) und β, β' -Diketobutyläther (III).



Die Wasseranlagerung wird meist in der wässrigen Lösung einer Säure (10—50%) in Gegenwart eines aus einem Metallsalz bestehenden Katalysators durchgeführt. A. S. CARTER⁶ und R. F. CONAWAY⁷ haben Verfahren beschrieben, bei denen die Wasseranlagerung nur an der Acetylengruppe eintritt und zum Methyl-vinyl-

¹ Helv. chim. Acta **23**, 513 (1940); Chem. Zbl. **1940 II**, 503.

² Siehe weiter Gesellschaft f. chem. Industrie Basel: F. P. 863 162, Chem. Zbl. **1941 II**, 3218 (Wasseranlagerung unter dem Einfluß von Quecksilberacetat in neutralen, nichtwässrigen Lösungsmitteln, z. B. Acetessigester, und Spaltung der komplexen organischen Quecksilberverbindungen mit H₂S).

³ Über ein Verfahren zur Wasseranlagerung an Acetylen-carbinole in saurer Lösung und in Gegenwart von HgSO₄ siehe: Fabriques des Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse: F. P. 861 622, Chem. Zbl. **1941 II**, 536.

⁴ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **136**, 753 (1903); Chem. Zbl. **1903 I**, 1018; Bull. Soc. chim. Paris (3) **29**, 672 (1903); Chem. Zbl. **1903 II**, 487.

⁵ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **144**, 806 (1907); Chem. Zbl. **1907 II**, 38.

⁶ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1 896 161, Chem. Zbl. **1933 I**, 2869.

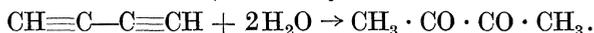
⁷ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1 967 225, Chem. Zbl. **1935 I**, 3477.

keton führt. Als Katalysatoren dienen dabei **Salze, Oxyde** oder **Hydroxyde** des **Quecksilbers, Silbers, Kupfers, Cadmiums** und **Zinks**, die in den jeweils verwendeten wässrigen Säuren löslich sind¹. Von den Säuren verlangt man, daß ihre wässrigen Lösungen bei kurzem Erhitzen auf 70° auf das Vinyl-acetylen nicht einwirken². R. F. CONAWAY³ empfiehlt zur Verlängerung der Lebensdauer der Katalysatoren Oxydationsmittel zuzusetzen⁴.

Die Bildung von Methyl-vinyl-keton kann nach N. KOSLOW und N. P. KRETSCHKO⁵ auch so erfolgen, daß eine 10proz. Lösung von Vinylacetylen in Toluol oder Xylol mit der 10fachen Menge 25% Schwefelsäure und 1—2% HgSO₄ 4 Stunden geschüttelt wird⁶.

Nach den Verfahren des *Consortiums für elektrochemische Industrie* bzw. nach dem Verfahren von P. HALBIG und A. TREIBS⁷ arbeitet man unter Aufrechterhaltung einer unter 10% liegenden Säurekonzentration der Lösungen in Gegenwart von Metallsalzkatalysatoren (wie **Ag-, Hg-, Fe-Salzen**); man kann dabei die Hydratisierung des Vinylacetylen so leiten, daß an beide ungesättigte Gruppen Wasser angelagert wird. Dabei entsteht als Hauptprodukt Butanol-1-on-3 (75%) und als Nebenprodukte β - β' -Diketobutyläther (23%) und Methyl-vinyl-keton (2%).

f) Diacetylen.



Die Wasseranlagerung an das durch Behandlung von Kohlenwasserstoffen im elektrischen Lichtbogen sich bildende Gemisch von Vinylacetylen und Diacetylen kann man dadurch herbeiführen⁸, daß man es durch eine Lösung eines **Quecksilbersalzes** hindurchleitet, die starke sauerstoffhaltige Mineralsäuren, wie z. B. **Schwefelsäure** oder **Phosphorsäure**, enthält. Die Temperatur der Lösungen soll zwischen 70—100°, die Konzentration der Quecksilbersalze zwischen 3 bis 20 g im Liter betragen. Aus den Kondensaten kann dann das Diacetyl gewonnen werden.

¹ E. I. du Pont de Nemours & Co.: F. P. 719309, Chem. Zbl. 1933 I, 1684; z. B. HgSO₄, Hg(OOC·CH₃)₂, HgCl₂, Ag₃(AsO₄)₂, Ag₂SO₄, Ag₃PO₄, CdSO₄, ZnCl₂ oder Mercuriborfluorid.

² Zum Beispiel wässrige Lösungen von H₂SO₄, CH₃·COOH, Sulfoessigsäure, chlorierte Essigsäuren, Ameisensäure, H₃PO₄, H₃AsO₄.

³ Siehe Anm. 7, S. 64.

⁴ Zum Beispiel Luft, Sauerstoff, Ozon, Cuprisalze, Ferrisalze, Vanadate, Chromate, Manganate. Ausführungsbeispiel: In ein Gemisch, bestehend aus 10 Gew.-Teilen HgO, 10 Gew.-Teilen Fe₂(SO₄)₃, 37 Gew.-Teilen H₂SO₄ (D 1,84), 72 Gew.-Teilen KHSO₄ und 500 Gew.-Teilen H₂O, leitet man unter Rühren bei 50—80° Monovinylacetylen ein. Nach Zusatz von Hydrochinon kann man durch Abdestillieren bei normalem Druck eine wässrige Lösung des Methylvinylketons gewinnen, aus der sich nach dem Trocknen mit CaCl₂ das wasserfreie Produkt darstellen läßt.

⁵ Russ. P. 42073, Chem. Zbl. 1935 II, 3702. — Nach A. N. TSCHURBAKOW und W. N. RJASANZEW (Chem. Zbl. 1941 I, 3146) erhält man in 90% Ausbeute Methylvinylketon beim Einleiten von Vinylacetylen in ein Gemisch von 15 g HgSO₄, 51,5 g H₂SO₄ (D 1,84) und 765 ccm Wasser, das auf 60—62° gehalten wird. Ein Zusatz von 3 g Fe₂(SO₄)₃ auf 1 g HgSO₄ steigert die Ausbeute auf 93%. Die Lebensdauer und Wirksamkeit der Katalysatoren kann man auch durch einen Zusatz von K₂Cr₂O₇ und (NH₄)₂S₂O₈ erhöhen.

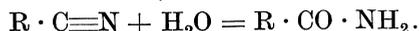
⁶ Über die Wasseranlagerung an Divinylacetylenkohlenwasserstoffe siehe I. N. NASAROW, I. I. SARETZKAJA: Chem. Zbl. 1942 I, 1244.

⁷ Consortium f. elektrochem. Industrie G. m. b. H. Münchn: F. P. 834192, Chem. Zbl. 1939 I, 2083; F. P. 843891, Ital. P. 366407, Belg. P. 430395, Chem. Zbl. 1940 I, 1107. — P. HALBIG, A. TREIBS, Consortium f. elektrochem. Industrie G. m. b. H. München: Schwed. P. 96797, Chem. Zbl. 1940 I (1903).

⁸ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 810239, E. P. 460862, Chem. Zbl. 1937 II, 858. — E. EBERHARDT, I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 421676, Chem. Zbl. 1935 II, 3703.

2. Anlagerung von Wasser an Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindungen.

a) Nitrile.



Die Wasseranlagerung an Nitrile führt im ersten Stadium nach Anlagerung eines Mols Wasser zu den Säureamiden. Bei vielen Verfahren verzichtet man jedoch auf die Darstellung der Säureamide und führt die Verseifung bis zur Säure fort (siehe auch Beitrag KLAGES). Bei den technisch besonders wichtigen Synthesen von α - β -ungesättigten Säuren und Säureamiden wird gleichzeitig mit der Wasseranlagerung an das Oxynitril, die Wasserabspaltung zum ungesättigten System durchgeführt¹.

Die Wasseranlagerung an das Nitril bzw. die Verseifung der Nitrile wird meist entweder durch starke Säuren oder Alkalien beschleunigt. Beim Arbeiten in der flüssigen Phase werden hierbei u. a. folgende Säuren benützt: **HCl**, **HBr**, **HJ**, konzentrierte oder doch starke **H₂SO₄**, **Oleum**, **Alkylschwefelsäuren**², 100% **Orthophosphorsäure**^{3, 4}, **Salpetersäure**⁴; zu der Verseifung empfindlicher Aminonitrile können auch schwache Säuren, wie **schwefelige Säure**, **Ameisensäure**, **Essigsäure** oder **Milchsäure**, verwendet werden⁵. Zur Abstimmung der Wirkung der Säuren haben sich auch organische Lösungsmittel bewährt⁶. Neben den Lösungen der **Alkalihydroxyde** kann man z. B. auch **Barytwasser**, **Bariumaluminat**⁷, **Alkalihydroxyde** in organischen Lösungsmitteln⁸ (**alkoholisches Kali**) oder **Natriumalkoholat** benützen. Der Einsatz dieser die Wasseranlagerung beschleunigenden Stoffe erfolgt je nachdem das Nitril mit Rücksicht auf seine Konstitution (eventuell sterische Hinderung), Löslichkeit und Beständigkeit schwerer oder leichter befähigt ist, Wasser anzulagern.

In einzelnen Patenten⁹ wurde auch Schwefelsäuremonohydrat in Gegenwart von Chloriden oder Fluoriden des Na-, K-, NH₄- und Ca- als Katalysatoren genannt, die auch in indifferenten Lösungsmitteln, wie Tetrachlorkohlenstoff, suspendiert sein können. Zur Verseifung von Oxynitrilen¹⁰ kann man nach einem Patent auch Schwefelsäuredihydrat in Gegenwart der gleichen Katalysatoren verwenden. Der

¹ Siehe z. B. I.G. Farbenindustrie AG.: F. P. 813 844, Chem. Zbl. **1938 I**, 431. — Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 456 533, Chem. Zbl. **1937 II**, 858. — J. W. CRAWFORD: Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 405 699, Chem. Zbl. **1934 II**, 3182; E. P. 446 908, Chem. Zbl. **1937 I**, 185.

² Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 456 533, Chem. Zbl. **1937 II**, 858.

³ G. BERGER, S. C. J. OLIVIER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **46**, 600 (1927); Chem. Zbl. **1928 I**, 179. — S. C. J. OLIVIER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **48**, 568 (1929); Chem. Zbl. **1929 II**, 164.

⁴ W. GLUUD, W. KLEMPF, F. BRODKORB: Ges. f. Kohletechnik G. m. b. H.: DRP. 627 029, Chem. Zbl. **1936 II**, 1063.

⁵ K. SCHOENEMANN, R. FICK, I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 654 446, Chem. Zbl. **1938 I**, 2252.

⁶ Zum Beispiel Alkohol + HCl: W. STEINKOPF, W. MALINOWSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 2898 (1911); Eisessig und 50 proz. H₂SO₄: W. SCHLENK: Liebigs Ann. Chem. **368**, 304 (1909); Eisessig-Bromwasserstoff: Zuckersäurenitril-Zuckersäureamid siehe z. B. G. ZEMPLÉN, D. KISS: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 170 (1927); Chem. Zbl. **1927 I**, 1672. — G. ZEMPLÉN, E. BALASSA, M. GÁRDONYI: Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 768 (1938); Chem. Zbl. **1938 I**, 4646.

⁷ W. GLUUD, Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohletechnik: DRP. 662 501, Chem. Zbl. **1938 II**, 3862.

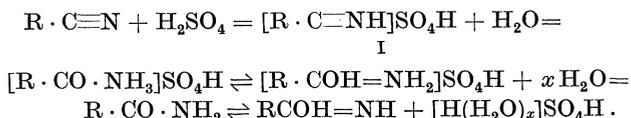
⁸ Siehe z. B. Tertiäre Acetonitrile in Gegenwart von Butanol und KOH. K. ZIEGLER: F. P. 739 661, Schw. P. 158 981, Chem. Zbl. **1933 II**, 249.

⁹ R. B. TRUSLER, The Roessler & Hasslacher Chemical Comp.: Amer. P. 1 581 621, Chem. Zbl. **1926 II**, 294.

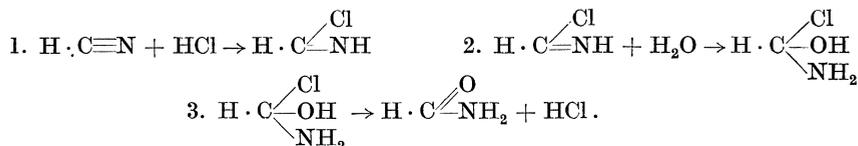
¹⁰ G. E. SEIL, The Roessler & Hasslacher Chemical Comp.: Amer. P. 1 479 874, Chem. Zbl. **1925 I**, 896.

Sinn dieser Ansätze soll darin bestehen, daß die Spaltung der Oxynitrile in die Ausgangsstoffe durch die sonst zur Verseifung verwendete Salzsäure vermieden wird.

Während die ersten kinetischen Untersuchungen der alkalischen und sauren Verseifung der Nitrile durch N. v. PESKOFF und J. MEYER¹ bzw. S. KILPI² nicht auf den Kern der Erklärung der katalytischen Beschleunigung hinarbeiteten, hat sich A. HANTZSCH³ vor allem bemüht, den Chemismus der katalytischen Wirkung der Säuren auf die Wasseranlagerung an Nitrile zu Säureamiden zu erklären. Auf Grund seiner Molekulargewichtsbestimmungen und optischen Messungen vertritt HANTZSCH die Ansicht, daß sich aus dem Nitril und der Schwefelsäure zuerst Additionsprodukte, sogenannte Nitriliums Salze (I), bilden, die dann weiterhin unter Wasser oder Säureanlagerung in das Säureamid- bzw. Iminohydriniumsulfat übergehen; die Hydrolyse dieser Salze führt dann zum Säureamid:



Die katalytische Wirkung der Säuren beruht nach A. HANTZSCH auf der Fähigkeit der Säuren, mit Nitrilen Salze zu bilden. Da diese Salzbildung nur mit konzentrierten Säuren möglich ist, wirken die starken Säuren im undissoziierten Zustande am stärksten. Mit zunehmendem Wassergehalt nimmt die Aktivität der Säuren, d. h. ihre katalytische Fähigkeit, Nitrile über ihre Salze in Amide zu verwandeln, ab. Ähnliche Erfahrungen hat schon früher S. C. J. OLIVIER⁴ gemacht, der zeigte, daß sich die Nitrile am leichtesten in 100% Orthophosphorsäure lösen und daß die Bildung der für die Wasseranlagerung notwendigen Phosphorsäureadditionsprodukte durch Wasser verhindert werden kann. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt auch V. K. KRIEBLE⁵ mit seinen Mitarbeitern bei der kinetischen Untersuchung der Wasseranlagerung an *Blausäure*⁵ und *aliphatische Nitrile*⁶. Die Wasseranlagerung vollzieht sich nach V. K. KRIEBLE und J. G. McNALLY⁵ nach folgendem Reaktionsschema:



Während die zweite und dritte Reaktion sehr rasch verlaufen, soll die erste Reaktion geschwindigkeitsbestimmend sein. Die Wasseranlagerung hängt damit von der Geschwindigkeit der Chlorwasserstoffanlagerung an die Nitrilgruppe und dadurch von der Zahl der im reaktionsfähigen Zustande befindlichen Chlorwasserstoffmoleküle ab. Die Hydrolysegeschwindigkeit steigt um das Tausendfache, wenn zur Hydrolyse statt 1,95 n HCl 7,84 n HCl verwendet wird; mit zunehmender Säurekonzentration steigt sie in salzsaurer Lösung schneller an als

¹ Z. physik. Chem. **82**, 129 (1913); Chem. Zbl. **1913 I**, 1160.

² Z. physik. Chem. **86**, 641, 740 (1914); Chem. Zbl. **1914 I**, 1741.

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 667 (1931); Chem. Zbl. **1931 I**, 3459.

⁴ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **48**, 568 (1929); Chem. Zbl. **1929 II**, 164.

⁵ V. K. KRIEBLE, J. G. McNALLY: J. Amer. chem. Soc. **51**, 3368 (1929); Chem. Zbl. **1930 I**, 673. — V. K. KRIEBLE, A. L. PEIKER: J. Amer. chem. Soc. **55**, 2326 (1933); Chem. Zbl. **1933 II**, 1179.

⁶ V. K. KRIEBLE, CL. J. NOLL: J. Amer. chem. Soc. **61**, 560 (1939); Chem. Zbl. **1939 I**, 4301. — Siehe auch J. W. BAKER, E. ROTHSTEIN: Handbuch der Katalyse Bd. 2, S. 142.

in bromwasserstoffsaurer Lösung. Wenn man zur Salzsäure **Kochsalz** oder **Kaliumchlorid**, zur Bromwasserstoffsäure **Natrium-** oder **Kaliumbromid** zusetzt, steigert sich dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit teilweise bis auf das Fünffache. Diesen Effekt kann man dadurch erklären, daß man annimmt, daß das *undissoziierte* Säuremolekül als Katalysator wirkt. Salzsäure hat sich bei der Wasseranlagerung an Nitrile als wirksamer als Schwefelsäure erwiesen.

Die Wasseranlagerung an Nitrile kann auch in der *Gasphase* erfolgen: es gibt Verfahren, bei denen man die Nitrildämpfe bei 200—220° in einem Turmsystem durch Entgegenleiten von verdünnter **Schwefelsäure** oder **Phosphorsäure** zu den Säuren verseift¹. Es gibt aber auch Verfahren, nach denen man die Verseifung durch Überleiten eines Gemisches von Wasserdampf und Nitrildampf über erhitzte Katalysatoren durchführt: A. MAILHE² leitet zur Gewinnung der Säuren das Nitril-Wasserdampf-Gemisch über **Thoriumoxyd**, das auf 420° erhitzt wird; M. HERBST und W. FLEMMING³ gewinnen aus Acetonitril Acetamid durch Überleiten des Nitril-Wasserdampf-Gemisches über **Zinkoxyd**, das auf 240° erhitzt wird.

Die zuerst von BR. RADZISZEWSKI⁴ beschriebene Reaktion, bei der Nitrile in Gegenwart von **Alkali** mit *Wasserstoffsperoxyd* behandelt werden und dabei unter Sauerstoffentwicklung in Säureamide übergehen, hat sich als sehr vielseitig verwendbar erwiesen. In der Mehrzahl der Fälle gelangt man nach



diesem Verfahren vom Nitril nur bis zum Säureamid. Bei Gegenwart von verdünntem Alkali kann die Verseifung auch bis zur Säure weitergeführt werden, wobei als Zwischenprodukte bei aromatischen Nitrilen Hydroxamsäuren nachgewiesen werden konnten⁵. Auf Grund einer näheren Untersuchung der Bedingungen, unter denen die Wasseranlagerung am günstigsten durchgeführt werden kann, haben L. McMASTER und C. R. NOLLER die Ansicht vertreten, daß das Hydroxylion des Alkalis der für die Wasseranlagerung notwendige Katalysator ist⁶.

b) Cyanamid.



Die Heraushebung der zum Harnstoff führenden Wasseranlagerung an das Cyanamid ist durch die besonderen Eigenschaften dieses Nitrils, die technische Bedeutung dieser Reaktion⁷ und die sich aus der Patentliteratur ergebende vielfache Variation der katalytischen Methoden begründet. Nach E. A. WERNER⁸ lagert Cyanamid in neutraler Lösung selbst bei dreistündigem Erhitzen auf

¹ I. G. Farbenindustrie AG.: Schw. P. 146543, Chem. Zbl. **1932 I**, 1439; E. P. 339235, Chem. Zbl. **1931 I**, 1515.

² C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **171**, 245 (1919); Chem. Zbl. **1920 III**, 621.; Bull. Soc. chim. France (4) **27**, 754 (1919); Chem. Zbl. **1920 III**, 886.

³ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 551869, Chem. Zbl. **1932 II**, 3158. Die Verseifung des Nitrils kann auch im Autoklaven bei 210° (25—30 at) in Anwesenheit von **BaO**, **Fe₂O₃**, **MnO₂** erfolgen. — Siehe weiter: H. RÖTGER, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 560543, Chem. Zbl. **1932 II**, 3621.

⁴ Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 355 (1885).

⁵ E. OLIVIERI MANDALÀ: Gazz. chim. ital. **52**, I, 107 (1922); Chem. Zbl. **1922 III**, 433.

⁶ J. Indian chem. Soc. **12**, 652 (1935); Chem. Zbl. **1936 I**, 2920. — L. McMASTER, F. B. LANGRECK: J. Amer. chem. Soc. **39**, 103 (1917); Chem. Zbl. **1917 I**, 998. Übersicht über den Umfang der Reaktion: J. DEINERT: J. prakt. Chem. (2) **52**, 431 (1895). Verbesserung der Ausbeuten durch Acetonzusatz: J. V. MURRAY, J. B. CLOKE: J. Amer. chem. Soc. **56**, 2749 (1934); Chem. Zbl. **1935 I**, 3539.

⁷ Siehe C. KRAUSS, R. POHLAND, F. ULLMANN in F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 3, S. 22ff.

⁸ J. chem. Soc. [London] **107**, 715 (1915); Chem. Zbl. **1915 II**, 533.

120—130° Wasser *nicht* an. Hingegen stellte E. SCHMIDT¹ fest, daß Cyanamid schon bei Zimmertemperatur, allerdings in Gegenwart von *Äther*, in ganz geringem Ausmaße Wasser anlagert. Es ist aber möglich, durch Katalysatoren die Wasseranlagerung wesentlich zu beschleunigen und dadurch die Harnstoffausbeute beinahe quantitativ zu gestalten². Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß nach F. G. MORELL und P. BURGÉN³ Cyanamid nur in *neutraler* Lösung beständig ist; sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung neigt es zur Polymerisation in Dicyandiamid⁴, was man bei der Wahl günstiger Bedingungen für die katalytische Wasseranlagerung berücksichtigen muß.

Die Wasseranlagerung an das Cyanamid kann in Gegenwart verdünnter Säuren, z. B. HNO_3 ^{5, 6, 7}, H_3PO_4 ^{7, 8}, Schwefelsäure^{6, 7, 8, 9}, Natriumbisulfat⁷, und organischen Säuren, wie Ameisensäure¹⁰, Essigsäure¹¹, Oxalsäure¹¹, aber auch in Gegenwart von *Wasserstoffsperoxyd*¹¹ erfolgen. C. ULPANI¹² hat gezeigt, daß Cyanamid in Berührung mit den kolloiden, große spezifische Oberflächeneffekte ausübenden Substanzen des *Erdbodens* sich nicht polymerisiert, sondern sich unter Wasseraufnahme in Harnstoff verwandelt. In gleicher Weise wirken nach ULPANI die *Hydratgele* des Aluminiums und Eisens, das *Silicatgel* von Aluminium und die *Silicathydratgele* wie z. B. die *Zeolithe*, aber auch sterilisierte *Tierkohle*. Auch in der Patentliteratur finden sich zahlreiche Angaben darüber, daß insbesondere feste Katalysatoren mit großer Oberflächenentwicklung, vor allem in verdünnten Säuren unlösliche Metallhydroxyde oder Metalloxydhydrate die Wasseranlagerung an Cyanamid ohne Polymerisation auch in Gegenwart verdünnter Säuren vermitteln können. Man hat hier als Katalysatoren folgende Stoffe meist in feinsten Verteilung verwendet: *Mangandioxyd* und seine Hydrate^{13, 14, 15, 16}, *Zinnsäure*^{14, 15, 17}, *Zinndioxyd*, hergestellt z. B. durch Hydrolyse von Pinksalz ($\text{SnCl}_4 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$)¹⁷, *Eisenhydroxyd* [$\text{Fe}(\text{OH})_3$] und Eisenoxyde^{14, 16, 17, 18}, in verschiedenen Formen, wie z. B. der bei der Reduktion organischer Nitrokörper anfallenden *Eisenoxydschlamm*¹⁹, dann *Chromhydroxyde*^{14, 15, 17}, *Bleioxyde* und *Bleidioxyd*^{14, 17}, *Aluminiumhydroxyd*¹⁶, *Kobalt-*

¹ Arch. Pharmaz. **255**, 351 (1917); Chem. Zbl. **1917 II**, 603.

² H. KAPPEN: Die Katalyse des Cyanamids. Habilitationsschrift, Univ. Jena 1913.

³ J. chem. Soc. [London] **105**, 576 (1913); Chem. Zbl. **1914 I**, 1743.

⁴ Siehe auch z. B. G. GRUBE, J. KRÜGER: Z. physik. Chem. **86**, 65 (1913); Chem. Zbl. **1914 I**, 646. — E. A. WERNER: J. chem. Soc. [London] **107**, 715 (1915); Chem. Zbl. **1915 II**, 533. — H. IMMENDORFF, H. KAPPEN: DRP. 257769, 257827, Chem. Zbl. **1913 I**, 1246.

⁵ CLOËZ, ST. CANNIZZARO: Liebigs Ann. Chem. **78**, 230 Anm. (1851).

⁶ Wargóns Aktiebolag, J. H. LIDHOM: E. P. 530940, Chem. Zbl. **1923 II**, 631. — Siehe auch J. H. LIDHOM: Amer. P. 1436180, Chem. Zbl. **1923 II**, 336.

⁷ Société d'Études Chimiques pour l'Industrie: Schw. P. 100177, E. P. 192703, F. P. 561554, Chem. Zbl. **1925 I**, 1131.

⁸ E. BAUMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **6**, 1373 (1873).

⁹ R. S. MCBRIDE: Chem. metallurg. Engng. **32**, 791 (1925); Chem. Zbl. **1926 I**, 769.

¹⁰ A. MONNIER: Chemiker-Ztg. **35**, 601 (1911); Chem. Zbl. **1911 II**, 390.

¹¹ Arch. Pharm. **255**, 352 (1917); Chem. Zbl. **1917 II**, 603.

¹² Gazz. chim. ital. **40 I**, 660 (1910); Chem. Zbl. **1910 II**, 1239.

¹³ H. IMMENDORFF, H. KAPPEN: DRP. 254474, Chem. Zbl. **1913 I**, 347; DRP. 256525, Chem. Zbl. **1913 I**, 865.

¹⁴ H. IMMENDORFF, H. KAPPEN: DRP. 257642, Chem. Zbl. **1913 I**, 1246.

¹⁵ Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning: DRP. 311018, 311019, Chem. Zbl. **1919 II**, 422.

¹⁶ O. T. ROTINI: Chim. et Ind. [Milano] **17**, 14 (1935); Chem. Zbl. **1935 II**, 681. Unwirksam waren: $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, TiO_2 , SiO_2 , Pyrolusit, Huminsäuren.

¹⁷ H. IMMENDORFF, H. KAPPEN: DRP. 257642, Chem. Zbl. **1913 I**, 1246. — Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning: DRP. 311019, Chem. Zbl. **1919 II**, 422.

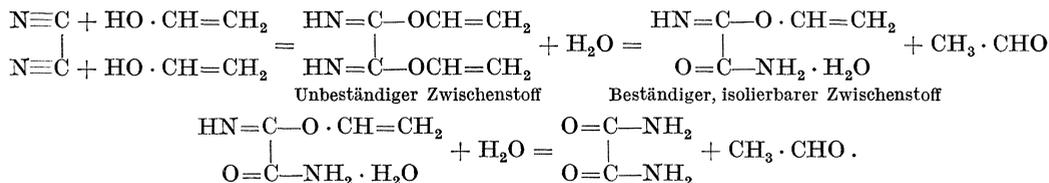
¹⁸ E. FREUND, Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. Schering): DRP. 377007, Chem. Zbl. **1924 I**, 964.

¹⁹ Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning: DRP. 301278, Chem. Zbl. **1922 II**, 1135.

hydroxyd¹ und **Nickelhydroxyd**¹, weiter Adsorptionsverbindungen der Schwermetalle an Hydrogelen der **Kieselsäure**, des **Zirkonoxyds**, der **Titansäure** und des **Thoriumoxyds**². In den Patenten, die mit **Eisenoxyden** oder in verdünnten Säuren unlöslich gemachten Eisenhydroxyden arbeiten, wird hervorgehoben, daß man die Wasseranlagerung auch in Gegenwart verdünnter Säuren selbst bei höheren Temperaturen ohne Polymerisation des Cyanamids durchführen kann³. O. T. ROTINI¹ hat festgestellt, daß die optimale Aktivität des **MnO₂** bei $p_H = 8,9$ bis $9,1$, die optimale Aktivität des **Fe(OH)₃** bei $p_H = 8,5-8,7$ liegt. Unter gleichen Bedingungen wirken **MnO₂:Fe(OH)₃:Al(OH)₃ = 500:10:1**. Die Wirkung der festen Katalysatoren wird durch reduzierende Stoffe, wie Schwefelverbindungen, aus dem Kalkstickstoff verschlechtert. Die Entfernung dieser die Katalysatorwirkung beeinträchtigenden Stoffe geschieht am besten durch Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Permanganaten, Persulfaten oder Perhydrol⁴.

c) Dinitrile. Dicyan.

W. LANGENBECK⁵ hat den Mechanismus der zuerst von J. v. LIEBIG⁶ beobachteten Wasseranlagerungsreaktion an Dicyan in neutralem Medium unter Mitwirkung von **Acetaldehyd** als Katalysator als Hauptvalenzkatalyse aufgeklärt und dabei die Beobachtungen der früheren Bearbeiter dieses Problems richtiggestellt⁷. Es gelang ihm, den Zwischenstoff der katalytischen Reaktion nicht nur rein darzustellen, sondern ihn auch in seiner Konstitution als Oxalimino-mono-vinyläther aufzuklären; daraus leitete W. LANGENBECK ab, daß der Gesamtverlauf der katalytischen Wasseranlagerung an Dicyan über folgende Zwischenstoffe verläuft:



Dabei bildet sich aus Dicyan und 2 Mol des in der Enolform als Vinylalkohol reagierenden Acetaldehyds zuerst der unbeständige Oxal-imino-divinyläther, der mit Wasser leicht in den isolierbaren, 1 Mol Krystallwasser enthaltenden Oxaliminomonovinyläther und Acetaldehyd zerfällt. Der Oxaliminomonovinyläther geht dann unter Aufnahme eines weiteren Moleküls Wassers in Oxamid über, wobei das zweite Molekül Acetaldehyd in Freiheit gesetzt wird. Diese Vorstellungen über den Verlauf dieses katalytischen Prozesses verlangen, daß hier nicht der Acetaldehyd, sondern nur seine Enolform, der Vinylalkohol, katalytisch wirksam ist. Damit stimmt auch die Erfahrung überein, daß zur Katalysierung der Wasseranlagerung bei dieser Reaktion sich nur Aldehyde als wirk-

¹ Siehe Anm. 16, S. 69.

² Prof. Dr. H. Goldschmidt & Dr. v. Vietinghoff Chemisch-technische G. m. b. H.: DRP. 426671, Chem. Zbl. 1926 II, 942. Die Darstellung des Katalysators erfolgt z. B. beim Filtrieren einer Kupferoxydammoniaklösung durch Kieselsäuregel.

³ Siehe z. B. Anm. 18, S. 69.

⁴ Aktiengesellschaft f. Stickstoffdünger Knappsack: DRP. 301263, Chem. Zbl. 1921 II, 313.

⁵ Liebigs Ann. Chem. 469, 16 (1929), Chem. Zbl. 1929 I, 2036. — Die organischen Katalysatoren, S. 32f. Berlin: Springer 1935.

⁶ Liebigs Ann. Chem. 113, 246 (1860).

⁷ A. LIEBEN: Liebigs Ann. Chem. Suppl. 1, 115 (1861). — M. BERTHELOT, L. PÉAN DE SAINT-GILLES: Ebenda 128, 338 (1863); C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 56, 1172 (1863). — H. SCHIFF: Liebigs Ann. 151, 211 (1869).

sam erwiesen haben, die Enole bilden können. Die Reaktion gelingt auch nur in einem Medium, das die Enolisierung des Aldehyds nicht behindert. In saurem Medium, das sonst die Wasseranlagerung an Nitrile beschleunigt, das aber erfahrungsgemäß¹ ein Antikatalysator für die Umlagerung von Ketonen in Enole ist, unterbleibt die Wasseranlagerung, wenn die vorhandenen Enolmengen aufgezehrt sind, da kein Enol mehr nacherzeugt wird.

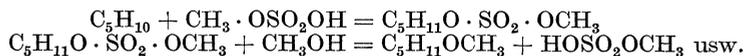
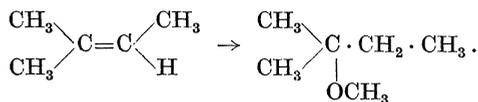
Die Bildung des Oxamids kann auch in saurer Lösung unter Druck in Gegenwart von Cu_2Cl_2 als Katalysator erfolgen; dazu wird das Dicyan unter Kühlung in verdünnte Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure eingeleitet².

D. Anlagerung von Hydroxylgruppen tragenden organischen Verbindungen.

I. Anlagerung an zweifache Atombindungen.

1. Anlagerung von Alkoholen an Olefine.

Die Ätherbildung durch Anlagerung von Alkoholen an Olefine vollzieht sich je nach der Substitution der Doppelbindung mit verschiedener Leichtigkeit. Am leichtesten reagieren entweder trialkylierte oder asymmetrisch dialkylierte Äthylene. A. REYCHLER³ hat hier z. B. die Bildung von Methyl-tertiär-amyliäther durch Anlagerung von Methylalkohol an Trimethyl-äthylen (tertiäres Butylen) unter dem Einflusse von Schwefelsäure beschrieben⁴.



Zur Erklärung des Reaktionsverlaufes nimmt A. REYCHLER an, daß sich zuerst Methylschwefelsäure an das Amylen anlagert und der gebildete Schwefelsäureester bei der Alkohololyse mit Methanol den entsprechenden Amyliäther bildet. Die gleichzeitig mögliche Bildung von Dimethyläther soll wegen der niedrigen Reaktionstemperatur und der Natur der angewandten Säuren nicht in Frage kommen.

Die Alkohol-anlagerung an tertiäre Olefine ist in der Folgezeit in verschiedener Richtung ausgebaut worden. K. R. EDLUND und TH. EVANS⁵ geben an, wie übrigens auch aus verschiedenen Patenten hervorgeht, daß es bei der Alkohol-anlagerung an tertiäre Olefine wesentlich ist, bei möglichst niedrigen Temperaturen, z. B. unter 95°, zu arbeiten, um wohl die mit dem gleichen Katalysator mögliche Polymerisation der Kohlenwasserstoffe möglichst einzuschränken. Als für diese Anlagerungsreaktionen geeignete Katalysatoren wurden Säuren (wie Schwefelsäure 90—100%), Sulfonsäuren (z. B. Benzolsulfonsäuren) oder Metallsalze (z. B. AlCl_3) genannt. Im Hinblick auf die leichte Reaktionsfähigkeit der tertiären Olefine mit Alkohol können derartige Anlagerungsreaktionen auch dazu benützt werden, um aus Olefingemischen die tertiären Olefine zu ent-

¹ Siehe W. DIECKMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 2206 (1916).

² Nitrogen Products Company New York; N. P. 38 642, Chem. Zbl. **1925 I**, 295.

³ Bull. Soc. chim. Belgique **21**, 71 (1906); Chem. Zbl. **1907 I**, 1125.

⁴ Bei vierstündigem Erhitzen von 96 g Trimethyläthylen mit 190 g Methanol und 24 g Schwefelsäure 4 Stunden im Bombenrohr auf 95° bildet sich in etwa 50% Ausbeute der Methyl-tertiär-amyliäther.

⁵ Shell Development Co.: Can. P. 324 813, Chem. Zbl. **1934 II**, 1844. — N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: F. P. 739 266, Chem. Zbl. **1933 II**, 607.

fernen¹. Auch *mehrwertige* aliphatische Alkohole² können sich nach TH. EVANS und K. R. EDLUND³ an tertiäre Olefine anlagern. Als Katalysatoren hat man bei dieser Anlagerungsreaktion **Schwefelsäure, Salzsäure, saure Salze, Aluminiumchlorid**, aber auch alkalische Mittel benützt⁴.

Die Ätherbildung durch Alkoholanlagerung an *sekundäre* Olefine erfolgt nach TH. W. EVANS und E. F. BULLARD⁵ gleichfalls am besten in Gegenwart sauer wirkender Katalysatoren, wie z. B. **Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Phosphoroxchlorid**, der **Borhalogenide** oder **Eisenchlorid**, wobei die Katalysatoren teilweise auch auf aktiver Kohle oder Kaolin niedergeschlagen sein können. Es ist so möglich, einwertige oder mehrwertige Alkohole, aber auch halogenierte Alkohole an sekundäre Olefine anzulagern.

Nach VL. N. IPATIEFF⁶ kann als Katalysator zur Anlagerung von Alkoholen an Olefine auch ein Kontakt verwendet werden, der durch Calcinieren von **Phosphorsäure**, die auf Kieselsäure oder Kieselgur niedergeschlagen ist, zwischen 180 und höchstens 300⁰ gewonnen wurde.

Für die Anlagerung von Alkoholen⁷ an Olefine und Diolefine beschreibt ein Patent der *I.G. Farbenindustrie AG.*⁸ Mischkontakte, die sowohl in flüssiger Phase, als auch in der Gasphase bei erhöhten Temperaturen und Drucken (etwa 250⁰ und über 20 at) verwendbar sind. Die Mischkontakte⁹, die auch auf einem Trägermaterial, wie aktive Kohle oder Kieselgur, niedergeschlagen sein können, bestehen aus folgenden Komponenten:

1. Ein oder mehrere schwer reduzierbare Metalloxyde, wie z. B. die **Oxyde des Chroms, Aluminiums, Molybdäns, Mangans, Zinks, Bariums**, oder verschiedene Verbindungen dieser Elemente, z. B. ihre **Phosphate, Silikate, Borate**, in Mischung mit einem **Schwermetall**, dessen Oxyd leicht reduzierbar ist oder in Mischung mit einer nichtsalzartigen Verbindung eines solchen Elements.

2. Mischungen von schwer reduzierbaren Verbindungen mit einer oder mehreren anorganischen sauerstoffhaltigen Säuren (H_3PO_4 , H_2SO_4 , $C_6H_5SO_3H$, P_2O_5); die Säuren können entweder frei oder als saure Salze vorliegen. Beispiele derartiger Kontakte sind: **Chrommetaphosphat, Cermetaphosphat, das Cersalz der Phosphorwolframsäure**, die wenigstens 10% der folgenden freien Säuren enthalten sollen: **Phosphorsäure, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure**.

Die Anlagerung von Alkohol an Olefine erfolgt auch unter der katalytischen Einwirkung von **Borfluorid**. H. MEERWEIN¹⁰ hat im Rahmen seiner Untersuchungen über Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung die Ursache dieser katalytischen Wirkung aufgeklärt. Borfluorid ist eine Ansolvosäure, die unter Komplexbildung auch ganz schwach dissoziierte organische Verbindungen zu kräftiger Ionisation und damit auch zu erhöhter

¹ K. R. EDLUND, TH. EVANS, Shell Development Co.: Amer. P. 1968601, Chem. Zbl. **1935 II**, 2612.

² Zum Beispiel Glykol, Glycerin, Erythrit, Sorbit.

³ Shell Development Co.: Amer. P. 1968033, Chem. Zbl. **1935 I**, 2085.

⁴ Tertiäres Butylen gibt nach eineinhalbstündigem Erhitzen mit Glykol in Gegenwart von Schwefelsäure auf 75⁰ sowohl den Monotertiärbutyläther als auch den Di-tertärbutyl-äther des Glykols.

⁵ Shell Development Co.: Amer. P. 2067385, Chem. Zbl. **1937 II**, 1266.

⁶ Universal Oil Products Company: Amer. P. 2018065, Chem. Zbl. **1936 I**, 1156.

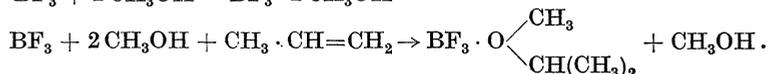
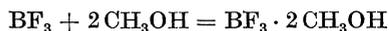
⁷ Es können Hydroxylverbindungen der aliphatischen, hydroaromatischen, aromatischen und heterocyclischen Reihe angelagert werden.

⁸ F. P. 710846, Chem. Zbl. **1932 I**, 288.

⁹ Dieselben Mischkontakte können auch zur Anlagerung von organischen Säuren an Olefine verwendet werden: siehe S. 94.

¹⁰ Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 411 (1933); Chem. Zbl. **1933 I**, 2385. — H. MEERWEIN, W. PANNWITZ: J. prakt. Chem. **141**, 126 (1935); Chem. Zbl. **1935 I**, 1528.

Reaktionsfähigkeit veranlassen kann. Borfluorid vereinigt sich mit Alkoholen zu Borfluorid-dialkoholaten.

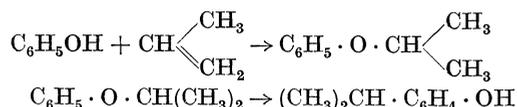


Diese Alkoholate besitzen stark saure Eigenschaften und können sich an Olefine addieren. Dabei reagiert nur einer der beiden im Komplexe enthaltenen Methanolreste; mit Propylen bildet sich z. B. die Borfluoridkomplexverbindung des Methyl-isopropyläthers. Der an sich nicht reaktionsfähige Alkohol wird im Komplex so aktiviert, daß er sich an die ungesättigte Bindung des Olefins anlagern kann. Die katalytische Wirkung des Borfluorids ist demnach in der besonderen Eignung zur Komplexbildung und in der besonderen Reaktionsfähigkeit der Komplexe begründet.

Nach K. VIERLING¹ kann man bei Temperaturen zwischen 80—300° (10 bis 60 at) Alkohole² an ungesättigte Kohlenwasserstoffe³ anlagern, wenn man in Gegenwart von Borfluorid und in Gegenwart eines Metalles (Cu, Ni, Ag) z. B. in einem Kupferautoklaven arbeitet.

2. Anlagerung von Phenolen an Olefine.

Die Anlagerung von Phenolen an Olefine kann in verschiedener Weise erfolgen. Das Olefin kann mit der phenolischen Hydroxylgruppe reagieren; dabei



bildet sich der Phenoläther. Durch Umlagerung der Phenoläther, vielleicht aber auch durch direkte Anlagerung des aromatischen Kernes an das Olefin⁴, können sich auch alkylierte Phenole bilden. Bei der Umsetzung zwischen Phenol und Olefin ist demnach sowohl Ätherbildung als auch Kernalkylierung zu erwarten. Die beiden nebeneinander verlaufenden Reaktionen, die Ätherbildung und die Kernalkylierung können, wie aus der Patenlliteratur zu entnehmen ist, unter dem Einflusse verschiedener Katalysatoren erfolgen. Als Katalysatoren haben sich dabei als verwendbar erwiesen: Säuren, z. B. 95% Schwefelsäure in der Kälte⁵, Phosphorsäure (z. B. bei 95 at, 200°)⁶, Sulfonsäuren⁷, z. B. Benzolsulfonsäuren, Naphthalinsulfonsäuren und Äthylendisulfonsäuren bei 80—130°, Bor-

¹ I. G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 2198046, Chem. Zbl. 1942 I, 420.

² Zum Beispiel aliphatische Alkohole, wie Äthyl-, Butyl-, Dodecyl-, Stearylalkohol, Glykol, Diglykol, Abietinol, Benzylalkohol, Cyclohexanol.

³ Zum Beispiel Äthylen, Propylen, Isobutylen, Trimethyläthylen, Dodecylen, Cyclohexen, Butadien, 1,4-Dibrom-butadien, Styrol, Chlorstyrol, Chlorcyclohexen.

⁴ N. V. IPATIEFF, H. PINES, L. SCHMERLING: J. Amer. chem. Soc. 60, 1161; Chem. Zbl. 1939 I, 3147. — Siehe auch V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON, H. PINES: J. Amer. chem. Soc. 58, 919 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 1330. IPATIEFF vertritt auf Grund seiner Versuche über die Äthylierung des Phenols die Ansicht, daß für die Kernalkylierung die Ätherbildung keine notwendige Zwischenstufe darstelle.

⁵ Standard Oil Development Co.: F. P. 731556, Chem. Zbl. 1932 II, 3623. 1000 ccm Kresol, 1120 ccm Hexylen werden unter Kühlung mit 670 ccm 95proz. H₂SO₄ versetzt. Nach 8stündigem Stehen ergibt die Aufarbeitung 816 ccm Kresylhexyläther und 293 ccm Hexylkresol.

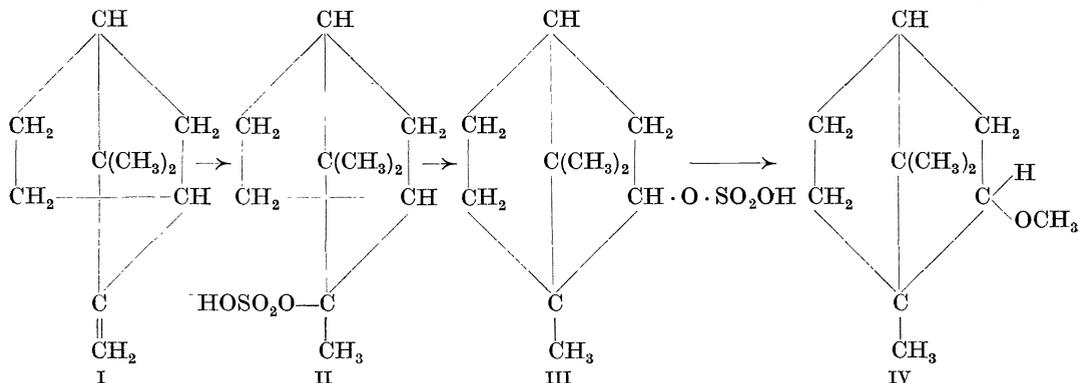
⁶ V. N. IPATIEFF, H. PINES, L. SCHMERLING: J. Amer. chem. Soc. 60, 1161 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 3147. — Siehe auch N. V. IPATIEFF: Univ. Oil Products Co.: Amer. P. 2046900, Chem. Zbl. 1937 I, 1277.

⁷ W. B. PINE, R. M. ISHAM: Amer. P. 2014766, Chem. Zbl. 1936 I, 4990. Aus Phenol und Propylen bildet sich 20% Cumol und 80% Isopropyl-phenyläther.

fluorid¹, oberflächenaktive Stoffe^{2, 3, 4}, eventuell oberflächenaktive Stoffe in Gegenwart von Salzen, wie **Chlorzink** oder Säuren, wie **Schwefelsäure**, **Phosphorsäure**, **Phosphorpenoxyd** oder Kondensationsmittel⁴. Nach den Angaben der Schering-Kahlbaum AG.³ führt kurzes Erhitzen von Phenol und Olefin mit Oberflächenkatalysatoren (z. B. Tonsil) zum Äther, während mehrstündiges Erhitzen mit denselben Katalysatoren alkylierte Phenole ergibt⁵.

3. Anlagerung von Alkoholen an Terpene.

Die Anlagerung von Alkoholen an das Camphen führt unter Umlagerung des Kohlenstoffskelletes des Camphens zu den entsprechenden Isobornyläthern. Nach den Angaben von F. W. SEMMLER⁶ und A. HESSE⁷ ist es für das Gelingen



der Anlagerung notwendig, daß im Reaktionsgemisch **Schwefelsäure** oder eine andere starke Säure vorhanden ist. Den Mechanismus dieser unter dem Einfluß der starken Säuren sich vollziehenden Anlagerungs- bzw. Umlagerungsreaktion haben H. MEERWEIN und L. GÉRARD⁸ aufgeklärt.

¹ F. J. SOWA, H. D. HINTON, J. A. NIEUWLAND: *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 3694 (1932); *Chem. Zbl.* **1932 II**, 2315. Bei der Einwirkung von Propylen auf Phenol in Gegenwart von BF_3 bildet sich je nach den Bedingungen Isopropyl-phenyläther, neben o-Isopropyl-phenol, o-Isopropyl-phenyl-isopropyläther, 2,4 Diisopropyl-phenyl-isopropyläther und 2,4,6-Tri-isopropyl-phenyl-isopropyläther. — F. HOFMANN, C. WULFF-I. G. Farbenindustrie AG.: *Amer. P.* 1 898 627, *Chem. Zbl.* **1933 II**, 1250; *DRP.* 513 414, *Ebenda* **1934 II**, 331.

² Rheinische Kampferfabrik G. m. b. H.: *E. P.* 293 753, *Chem. Zbl.* **1929 I**, 439; Rheinische Kampferfabrik AG.: *E. P.* 319 205, *Chem. Zbl.* **1930 I**, 736; *F. P.* 657 416, *Chem. Zbl.* **1930 I**, 2009; *E. P.* 298 600, 325 855, 325 856, 326 215, *Chem. Zbl.* **1930 II**, 984, 985; *F. P.* 681 049, *Chem. Zbl.* **1930 II**, 1132. — K. SCHÖLLKOPF: Rheinische Kampferfabrik: *Amer. P.* 2115 884, *Chem. Zbl.* **1938 II**, 2190. Als Katalysatoren werden in diesen Patenten genannt: **Bleicherde**, **Ton**, **Kaolin** mit Säuren aktiviert, dann Al_2O_3 , ZnO , AlPO_4 , ThO_2 , **Bimsstein**, **Asbest**, **Silicagel**, **aktive Kohle**, **Floridaerde**, **Bleicherde**, **Fullererde**, **Frankonit**, **Tonsil**, ZnCl_2 , MgCl_2 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , P_2O_5 .

³ W. SCHÖLLER, H. JORDAN, Schering-Kahlbaum AG.: *E. P.* 308 662, *Chem. Zbl.* **1931 II**, 1492.

⁴ I. G. Farbenindustrie AG.: *E. P.* 316 951, *Chem. Zbl.* **1930 I**, 3724. Hochporöse **Hydrosilicate**, z. B. des **Magnesiums** oder **Aluminiums**, **Bleicherde**, **Floridaerde**, **Fullererde** unter Zusatz von anderen Kondensationsmitteln, wie **Metallhalogeniden** oder Olefin- AlCl_3 Doppelverbindungen.

⁵ Propylen und Phenol ergibt wenige Minuten auf 140° erhitzt Phenylisopropyläther neben etwas Phenyl-n-propyläther.

⁶ *Ber. dtsh. chem. Ges.* **33**, 3429 (1900). Kochen von Camphen mit einer Lösung von 7 Teilen Schwefelsäure in 50 Teilen Alkohol ergibt den Isoborneol-äthyläther.

⁷ *Ber. dtsh. chem. Ges.* **39**, 1138, 1143 (1906). Kochen von Camphen mit einer Lösung von 5 Teilen konz. Schwefelsäure in 95 Teilen Methylalkohol ergibt den Isoborneolmethyläther.

⁸ *Liebigs Ann. Chem.* **435**, 174 (1924); *Chem. Zbl.* **1924 I**, 763.

Das Camphen (I) bildet beim Erhitzen mit Alkohol in Gegenwart von Mineralsäuren zuerst den Ester des tertiären Camphenhydrats (II). In der zweiten Phase der Reaktion lagert sich dieser Ester in den Isobornyl-ester (III) um. Aus den Isobornyl-estern entstehen dann mit Alkohol die entsprechenden Isobornyläther (IV). Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt ab:

1. von der Natur des Alkohols; d. h. sie sinkt mit steigendem Molekulargewicht, bzw. mit abnehmender Dielektrizitätskonstante des Alkohols;

2. von der Reaktionsfähigkeit der Säure und der damit parallel laufenden Umlagerungsfähigkeit der Ester des Camphenhydrats zu den Estern des Isoborneols. Die Umlagerungsfähigkeit und die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei den Schwefelsäureestern und Arylsulfosäureestern größer als bei den Halogenwasserstoffsäureestern.

Die Bildung von Terpenäthern durch Anlagerung von Alkoholen an ungesättigte Terpene ist in verschiedenen Patenten¹ sowohl für eine größere Anzahl von Terpenen, als auch für verschiedene Alkohole² beschrieben worden. Als Katalysatoren dieser Anlagerungsreaktionen, die schon bei niedrigen Temperaturen (30—60°) wirksam sind, wurden Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phenolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure genannt. Neben der direkten Anlagerung von Alkohol, z. B. an Dipenten, kann die Anlagerungsreaktion auch im Verein mit einer Aufspaltung des Ringsystems auftreten; man kann aus α -Pinen so die entsprechenden Terpinyläther gewinnen.

4. Anlagerung von Alkoholen und Hydroxylgruppen tragenden Verbindungen an Vinyläther bzw. Enoläther (siehe auch S. 82 ff., 87).

Die Anlagerung von Alkoholen, aber auch von Säuren an Vinyläther ist nach W. REPPE und K. BAUR³ unter dem Einfluß von Katalysatoren möglich. Dabei können Alkohole⁴ verschiedenartigster Struktur angelagert werden. Wegen der leichten Hydrolysierbarkeit der entstehenden Acetale erfolgt die Anlagerung am besten unter Wasserausschluß. Sauer reagierende Stoffe haben sich hier



schon in geringen Mengen als wirksame Katalysatoren bewährt: z. B. Borfluorid, Mineralsäuren, saure Salze, organische Halogenverbindungen, die in-stande sind, Halogenwasserstoff abzuspalten, z. B. Äthyl(α -chloräthyl)äther, aber auch neutrale Salze, wie Calciumchlorid. Die Angaben von W. REPPE und K. BAUR wurden von D. B. KILLIAN, G. F. HENNION und J. A. NIEUWLAND⁵ bestätigt. Die Anlagerung von Alkohol erfolgt ganz leicht, wenn der entsprechende Vinyläther in Gegenwart einer Spur Säure mit überschüssigem Alkohol behandelt wird.

¹ Siehe z. B. Hercules Powder Co.: F. P. 817836, Chem. Zbl. 1938 I, 2254; F. P. 818787, Chem. Zbl. 1938 I, 4238. — D. H. SHEFFIELD, Hercules Powder Co.: Amer. P. 2182826, Chem. Zbl. 1940 I, 3851.

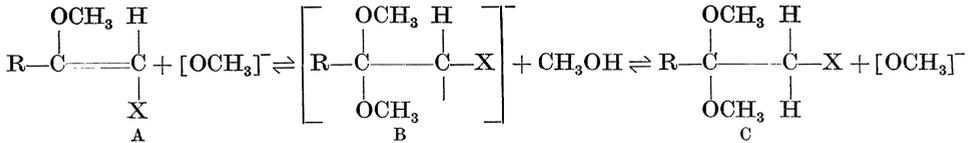
² Methanol, Äthanol, sek. Butanol, Amylalkohol, Äthylenchlorhydrin, Tetrahydrofurylalkohol, Benzylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Abietinol, Pimarol, Äthylenglykol, Glycerin.

³ I. G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 2000252, Chem. Zbl. 1935 II, 1445 bzw. E. P. 352474, Chem. Zbl. 1931 II, 2757; E. P. 352070, Chem. Zbl. 1931 II, 2756. Dieselben Katalysatoren können auch dazu dienen, Säuren an Vinyläther anzulagern. Siehe auch S. 91 ff.

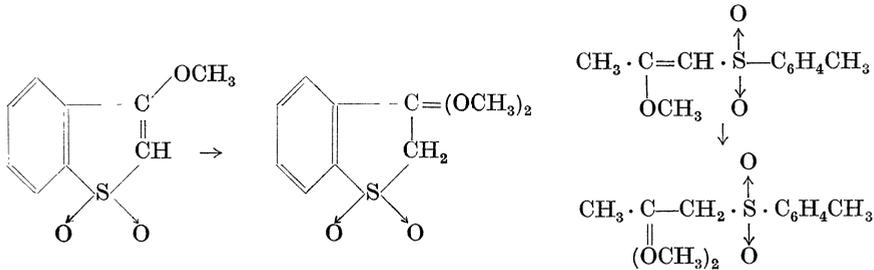
⁴ Ein- oder mehrwertige Alkohole, halogensubstituierte aliphatische Alkohole, ungesättigte aliphatische Alkohole, aromatische Alkohole oder Phenole.

⁵ J. Amer. chem. Soc. 57, 544 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 1862.

Enoläther. F. ARNDT und seine Mitarbeiter¹ haben gezeigt, daß die Anlagerung von Alkohol an Enoläther durch den katalytischen Einfluß von **Methylat** beschleunigt werden kann; aus den Enoläthern bilden sich dabei die entsprechenden Acetale. Über den Verlauf dieser Anlagerungsreaktion haben F. ARNDT und L. LOEWE² folgende Ansichten entwickelt: Das Methylat-anion



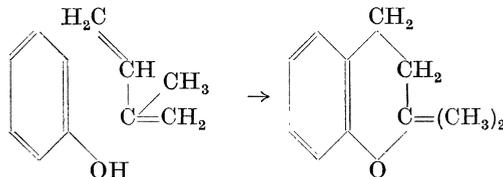
lagert sich zuerst an den Enoläther A an und bildet dabei das Anion B; das Anion B vereinigt sich mit einem Proton aus dem alkoholischen Medium zum Acetal C. Das bei dieser Teilreaktion sich gleichzeitig bildende Methylatanion kann nun von neuem als Katalysator weiter wirken. Die Umkehrung dieses Anlagerungsprozesses führt wieder unter dem katalytischen Einflusse von Methylat zur Spaltung des Acetals in den Enoläther. Da durch das Methylat demnach sowohl Alkoholanlagerung, als auch Alkoholabspaltung beschleunigt werden kann, bilden sich bei diesen Reaktionen *Gleichgewichte* aus, deren Lage von der Struktur des Enoläthers beeinflußt wird. So gehen z. B. der Enoläther des Oxy-thionaphthensulfons und



der Enoläther des Tosylacetons beim Erwärmen mit methylalkoholischem Natriummethylat quantitativ in die entsprechenden Acetale über. Der Enoläther des Cyan-acetophenons oder der Enoläther des Benzoyl-essigsäure-äthylesters bilden hingegen nur teilweise die entsprechenden Acetale.

5. Anlagerung von Alkoholen und Phenolen an Diene.

Nach H. MEERWEIN³ kann man in Gegenwart von Mineralsäuren Methanol an Isopren anlagern, wobei 2-Methyl-butenol-methyläther entsteht.



Die Anlagerung von Phenol an Butadien führt unter gleichzeitiger Kondensation zum 2,2 Dimethylchroman⁴.

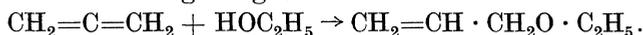
¹ Siehe F. ARNDT, C. MARTIUS: Liebigs Ann. Chem. **499**, 283 (1932); Chem. Zbl. **1933 I**, 1269. — F. ARNDT, L. LOEWE: Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1631 (1931); Chem. Zbl. **1938 II**, 2409ff.

² Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1631 (1938); Chem. Zbl. **1938 II**, 2409. — Siehe auch F. ARNDT, B. EISTERT: Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2385 (1936).

³ In J. HOUBENS Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl. Bd. 2, S. 462.

⁴ L. CLAISEN: DRP. 374142, Chem. Zbl. **1923 IV**, 725; siehe auch Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 200 (1920).

6. Anlagerung von Alkohol an Allen.



W. VAUBEL¹ hat gezeigt, daß in Gegenwart von **Ätzkali** oder **Ätznatron** Alkohol an Allen unter Bildung von Allyläthyl-äther angelagert werden kann.

Nach einem Patente der I. G. Farbenindustrie AG.² kann die Anlagerung von Oxy- und Polyoxyverbindungen³ an Allen auch unter dem Einfluß von Quecksilbersulfat in Gegenwart inerte Verdünnungsmittel erfolgen, dem noch oxydierend wirkende Stoffe, wie Chromate oder Manganate, zugesetzt sein können.

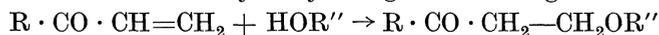
Die Alkoholanlagerung tritt im allgemeinen dann wesentlich leichter ein, wenn das ungesättigte System intramolekular durch reaktionsfähige Systeme aktiviert ist. Für die durch die Konjugation der Doppelbindung mit Carbonylgruppen oder Carboxylgruppen erhöhte Reaktionsbereitschaft der Doppelbindung Alkohol anzulagern, lassen sich eine Reihe von Beispielen erbringen, bei denen es verschiedene Abstufungen der Reaktionsfähigkeit gibt:

7. Anlagerung von Alkohol an ungesättigte Aldehyde.

Während das Acrolein schon beim Erhitzen mit Alkohol⁴ oder bei Reaktionen in alkoholischer Lösung⁵ Alkohol anlagert und in das β -Methoxy-propionaldehyd-diacetal übergeht, ist es nach M. HEYSE⁶ notwendig, bei der Anlagerung von Butanol an Crotonaldehyd bei 0° in Gegenwart geringer Mengen von **Alkali-metall** zu arbeiten^{7, 8}. Auch die Alkoholanlagerung an den α -Chlor-crotonaldehyd zum α -Chlor- β -alkoxybutyraldehyd⁹ gelingt am besten bei niedrigen Temperaturen (0—5°) in Gegenwart eines alkalisch wirkenden Katalysators. Aber auch in Gegenwart starker **Säuren** als Katalysatoren kann man Alkohole an ungesättigte Aldehyde¹⁰ oder auch an das ungesättigte Ringacetal¹¹ aus Crotonaldehyd und 1,3-Butylenglykol anlagern.

8. Anlagerung von Alkohol an ungesättigte Ketone.

An die besonders reaktionsfähige Doppelbindung der Vinylketone lassen sich nach H. S. ROTHROCK¹² leicht hydroxylhaltige Verbindungen¹³ anlagern, wobei



die entsprechenden Äther der β -Oxyketone entstehen. Man muß aber durch den **Zusatz** von Stoffen, die die Polymerisation verhüten¹⁴, dafür Sorge tragen,

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 1691 (1891). Alkohol wird bei 0° mit Allen gesättigt; hierauf wird die Lösung nach Zugabe einiger Ätzkalistückchen im Bombenrohr zuerst auf 100° und dann mehrere Stunden auf 150—170° erhitzt. Durch Wasserzusatz wird der Allyläthyläther abgeschieden.

² F. P. 858 144, Chem. Zbl. **1941 I**, 2177.

³ Alkohol, Butanole, Glykole, Monoester oder Mono-äther der Glykole, Cyclohexanol, Benzylalkohol u. a.

⁴ BEILSTEIN: Handbuch der organischen Chemie Bd. 1, S. 820.

⁵ L. CLAISEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1014 (1898).

⁶ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 554 949, Chem. Zbl. **1932 II**, 2107.

⁷ Zum Beispiel 0,8 g Natrium auf 700 g Butanol und 210 g Crotonaldehyd.

⁸ Siehe auch Dr. A. Wacker, Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H.: DRP. [Zweigstelle Österreich] 160 456, Chem. Zbl. **1941 II**, 2021.

⁹ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 515 756, Chem. Zbl. **1940 II**, 270 [NaOH].

¹⁰ Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rößler: Ital. P. 372 745, Chem. Zbl. **1940 II**, 270 [37% HCl].

¹¹ K. BILLIG, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 664 271, Chem. Zbl. **1939 I**, 1060.

¹² E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2 010 828, Chem. Zbl. **1936 I**, 1961.

¹³ Einwertige und mehrwertige Alkohole, Phenole, Naphthole, Säuren oder Per-säuren, Mercaptane, Thiophenole, Thiosäuren, Sulfinsäuren, Äthylselenol, Selenop-tenol u. a.

¹⁴ Zum Beispiel Hydrochinon, Pyrogallol, Brenzcatechin, Guajacol, Eugenol, p-Oxydiphenyl.

daß die Anlagerung wirklich eintreten kann. Die Darstellung der Äther des Diacetonalkohols durch Anlagerung von Alkohol an Mesityloxyd kann sowohl durch **Säuren**¹, als auch durch **Alkali**² katalysiert werden.

9. Anlagerung von Alkohol an ungesättigte Säuren.

Die Anlagerung von Alkoholen an α - β ungesättigte Säuren unter Mitwirkung geringer **Alkoholat**mengen wurde in zahlreichen Beispielen beschrieben. Acrylsäureester geht nach TH. PURDIE und W. MARSHALL³ in den β -Methoxypropionsäureester über. Aus Fumarsäure-dimethylester oder Maleinsäure-dimethylester entsteht der Methoxy-bernsteinsäure-dimethylester⁴. Zu gleichen Anlagerungsreaktionen sind Crotonsäureester, Methacrylsäureester, nicht aber die Ester der Angelicasäure, Allylessigsäure, Zimtsäure und Äthylcumarsäure befähigt⁵. Bei der Alkohol-anlagerung an Methacrylsäureester bildet sich nach R. A. JACOBSON⁶ β -Alkoxyisobuttersäureester, daneben aber auch dimerer Acrylsäureester. Als Katalysator diene eine geringe Menge **Alkalimetall**, dem noch eine Verbindung, wie partiell oxydiertes **Pinen**, gealterter **Paraldehyd** oder **Ascaridol**, zugesetzt sein können.

Wenn eine Doppelbindung mehrere negative Reste, z. B. Carboxylgruppen, trägt, wird sie dadurch befähigt, schon bei niederer Temperatur auch ohne Mitwirkung von Katalysatoren positive oder indifferente Gruppen anzulagern. So lagert sich z. B. schon bei der Verseifung mit alkoholischer **Kalilauge** Alkohol an den Benzalmalonester an, wobei die β -Äthoxy- β -phenyl-isobernsteinsäure entsteht⁷.

10. Anlagerung von Alkohol an ungesättigte Nitrile.

Ein Beispiel für die Alkoholanlagerung an ungesättigte Nitrile hat P. BRUYLANTS⁸ beschrieben: Vinylessigsäurenitril addiert Alkohol schon in wenigen Minuten beim Kochen mit überschüssigem Alkohol in Gegenwart einer Spur **Alkoholat**, wobei das β -Methoxy-buttersäure-nitril entsteht.

11. Anlagerung von Alkohol an Nitroverbindungen.

Die Anlagerungsfähigkeit der Doppelbindung für Alkohol ist in Gegenwart 25% alkoholischer **Kalilauge** oder von **Alkoholat** besonders gesteigert, wenn die Doppelbindung mit einer Nitrogruppe und einem Bromrest substituiert ist (z. B. Bromnitrostyrol)⁹.

¹ A. HOFFMANN: Amer. P. 1729255, Chem. Zbl. **1930 I**, 3238. 60 Teile Mesityloxyd und 56 Teile abs. Alkohol werden mit 3 Teilen Schwefelsäure so lange stehen gelassen, bis die Dichte sich nicht mehr ändert. Die Säure wird mit Kalk neutralisiert und der Äther durch Destillation gewonnen.

² C. W. SIMMS, Commercial Solvents Corp.: Amer. P. 1823704, Chem. Zbl. **1932 I**, 581. 654 g Mesityloxyd, 427 g Methanol und 37 g Kaliumhydroxyd ergeben nach 2tägigem Stehen nach der Neutralisation mit Schwefelsäure den Äther.

³ J. chem. Soc. [London] **59**, 474 (1891). — BEILSTEIN: Handbuch der organischen Chemie Bd. 3, S. 297. 0,54 g Natrium genügen für die Alkoholanlagerung an 10 g Acrylsäureester.

⁴ TH. PURDIE: J. chem. Soc. [London] **47**, 859 (1885). — TH. PURDIE, W. MARSHALL: Ebenda **59**, 469 (1891). — BEILSTEIN Bd. 3, S. 437. $\frac{1}{10}$ Atomgewicht Natrium genügt für die Alkoholanlagerung an 1 Mol des Esters.

⁵ TH. PURDIE, W. MARSHALL: Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, Ref. 855 (1891); J. chem. Soc. [London] **1891**, 468.

⁶ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2128208, Chem. Zbl. **1939 I**, 797.

⁷ L. CLAISEN, L. CRISMER: Liebigs Ann. Chem. **218**, 143 (1883). — Siehe auch C. LIEBERMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1876 (1893).

⁸ Bull. Soc. chim. Belgique **31**, 225 (1922); Chem. Zbl. **1923 I**, 37. Dasselbe Nitril bildet sich auch nach A. PINNER [Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 2053 (1879)] bei der Umsetzung von Chlorallyl und Cyankali in alkoholischer Lösung.

⁹ Siehe z. B. J. THIELE, S. HAECKEL: Liebigs Ann. Chem. **325**, 1ff. (1902); Chem. Zbl. **1903 I**, 286 oder J. LOEVENICH, J. KOCH, U. PUKNAT: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 636 (1930). — J. LOEVENICH, H. GERBER: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1707 (1930).

12. Anlagerung von Alkoholen an Kohlenoxyd.

$\text{ROH} + \text{CO} = \text{HCOOR}$. Die Versuche, Alkohole an Kohlenoxyd anzulagern, gehen vor allem auf A. STÄHLER¹ zurück; er zeigte, daß unter Druck in Gegenwart von Alkoholat Alkohol und Kohlenoxyd sich zu Ameisensäureestern vereinigen können. Über den Reaktionsverlauf vertrat er die Ansicht, daß sich das Natriumäthylat mit Kohlenoxyd zuerst zu einem Additionsprodukte verbinden dürfte, das mit Alkohol Ameisensäureäthylester bildet, wobei Natriumalkoholat wieder in Freiheit gesetzt wird. Bei 150° soll es möglich sein, aus 1 Mol Natriumalkoholat und überschüssigem Alkohol 2¹/₂ Mol Ameisensäureäthylester, bei Zimmertemperatur aus 1 Mol Natriumalkoholat 15 Mole des Ameisensäureäthylesters zu gewinnen². Die Anlagerung von Methylalkohol verläuft wesentlich rascher als die Anlagerung von Äthylalkohol. Beim Isoamylalkohol ist unter diesen Bedingungen die Anlagerung nur in viel geringerem Ausmaße möglich.

In einer Reihe von Patenten hat R. WIETZEL³ die technische Gestaltung jener Verfahren beschrieben, bei denen flüssige Alkohole in Gegenwart von Metallalkoholaten unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen Ameisensäureester bilden. Besondere Bedeutung haben dabei die Reinigung des Kohlenoxyds, die innige Berührung des Kohlenoxyds mit dem alkoholathaltigen Alkohol, die Verweilzeit der Reaktionsgemische im Hochdruckgefäß und das Wandmaterial des Hochdruckgefäßes. Die Synthese der Ameisensäure-ester läßt sich nach R. WIETZEL und FR. KREMP⁴ auch auf cyclische Alkohole, wie Cyclohexanol oder fettaromatische Alkohole, wie Benzylalkohol, ausdehnen. W. GLUUD, W. KEMPT und F. BRODKORB⁵, sowie J. L. BRILL und R. W. PLUMMER⁶ haben weitere Ausführungsformen der Alkoholanlagerung an Kohlenoxyd in Gegenwart von Alkoholaten beschrieben.

Nach F. FISCHER und H. TROPSCH⁷ kann man die Alkoholanlagerung an Kohlenoxyd auch durch **Alkaliformiat** beschleunigen⁸; dabei soll sich zuerst das Formiat mit dem Alkohol zum Ester umsetzen und das frei werdende Alkali mit Kohlenoxyd von neuem Formiat bilden. Sorgfältige Trocknung des Alkohols und Formiats begünstigen die Esterausbeute. Bei dieser Anlagerungsreaktion gilt als die günstigste Reaktionstemperatur 180°. Die verschiedenen Formiate, wie Lithium-, Kalium-, Natriumformiat, zeigen in ihrer Wirkung auf die Ausbeuten keine erheblichen Unterschiede. Formiate organischer Basen hingegen, wie z. B. Piperidinformiat, ergaben nur geringe Esterausbeuten.

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 580 (1914); Chem. Zbl. **1914 I**, 1168.

² 23 g Natrium und 625 g abs. Äthylalkohol geben, bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Druck von 300 at mit Kohlenoxyd im Verlaufe von 14 Tagen behandelt, 423,5 g Ameisensäureäthylester.

³ Bad. Anilin- u. Sodafabrik: Amer. P. 1572698, Chem. Zbl. **1926 I**, 3628; E. P. 252848, Chem. Zbl. **1926 II**, 2846; I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 450122, E. P. 268890, F. P. 610304, Schwz. P. 121808, Chem. Zbl. **1928 I**, 408.

⁴ I. G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 1698573, E. P. 294396, Chem. Zbl. **1929 I**, 2579; F. P. 652597, Chem. Zbl. **1929 I**, 2694.

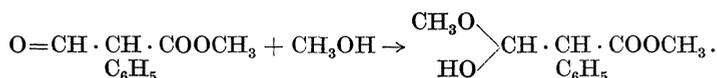
⁵ Ges. f. Kohlentechnik m. b. H.: DRP. 588763, Chem. Zbl. **1934 I**, 942; DRP. 591581, Chem. Zbl. **1934 I**, 2490; DRP. 595307, Chem. Zbl. **1934 II**, 133. — Siehe auch Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.: DRP. 696972, Chem. Zbl. **1940 II**, 3703.

⁶ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2117600, Chem. Zbl. **1938 II**, 1128.

⁷ Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **6**, 382 (1921); Chem. Zbl. **1924 I**, 2098.

⁸ Aus 100 ccm Methanol, 10 g Kaliumformiat und 60 at Kohlenoxyd bildete sich in einem mit Kupfer ausgekleideten Autoklaven bei 180° 7,73 g Ameisensäuremethylester. Im Eisenautoklaven oder in Autoklaven mit Aluminium- oder Silberauskleidungen waren die Ausbeuten schlechter.

13. Anlagerung von Alkohol an Phenyl-formyl-essigester.



W. WISLICENUS hat mit seinen Mitarbeitern¹ beobachtet, daß Phenyl-formyl-essigester mit Methanol ein festes isolierbares Anlagerungsprodukt ergibt, wobei die β -Form schneller reagiert als die α -Form. W. DIECKMANN² hat diesen Anlagerungsvorgang sehr genau untersucht und dabei festgestellt, daß er in hohem Maße von katalytischen Einflüssen abhängig ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch basische und saure Reagenzien beschleunigt: schon n/500 Salzsäure führt zu einer beträchtlichen Erhöhung der Anlagerungsgeschwindigkeit; Natriumalkoholat, Natriumacetat wirken anscheinend proportional ihrer Konzentration beschleunigend. Pyridin beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit weniger als Natriumacetat. Die Anlagerung verläuft beim γ -Ester schneller als beim α -Ester. In der Geschwindigkeit entspricht die Anlagerungsreaktion einer umkehrbaren monomolekularen Reaktion.

14. Anlagerung von Alkohol an Ketene.

a) Keten.

Die Anlagerung von Alkoholen an Keten haben I. P. ZUCKERWANIK und I. A. JERMOLENKO³ systematisch untersucht. Dabei hat sich ergeben, daß die Anlagerung in der Kälte sich auch ohne Katalysatoren vollziehen kann. Schwefelsäure, Chlorzink und Chinolin wurden auf ihre Eignung als Katalysatoren untersucht. In Gegenwart von etwas Schwefelsäure soll die Anlagerung von Glycerin an Keten etwas besser verlaufen. Phenole oder tertiäre Alkohole lagern sich nach CH. D. HURD und A. S. ROE⁴ bei Raumtemperatur entweder gar nicht oder nur sehr langsam an Keten an. Die Anlagerung führt zu sehr guten Ausbeuten, wenn man bei 0° in Gegenwart von wenig Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure arbeitet. H. V. CLABORN und LEE TH. SMITH⁵ haben in Gegenwart von Spuren von Schwefelsäure Milchsäureester an Keten unter Bildung von α -Acetoxy-propionsäureester in fast theoretischer Ausbeute anlagern können.

b) Diphenylketen.

Nach den Untersuchungen von H. STAUDINGER⁶ kann die Alkoholanlagerung an das Diphenylketen durch Zusatz von Chinolin katalytisch beschleunigt werden. Schon $1/20$ Mol Chinolin kann eine deutliche Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerungsreaktion hervorrufen. Bei der Erforschung dieser Reaktion hat STAUDINGER erkannt, daß dabei definierbare chemische Verbindungen (Zwischenstoffe) entstehen, die sich aus den Ketenen und tertiären Basen, wie z. B. Pyridin, Chinolin, p-Toluchinaldin, Acridin, bilden; sie sind so zusammengesetzt, daß auf 2 Mol Keten 1 Mol Base kommt. Dabei wirken als

¹ W. WISLICENUS, K. BÖRNER, P. KURTZ, E. A. BILHUBER: Liebigs Ann. Chem. **413**, 211 (1906); Chem. Zbl. **1917 I**, 400. Die β -Form von WISLICENUS soll nach W. DIECKMANN im wesentlichen identisch mit der γ -Form DIECKMANN'S sein.

² Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 1375 (1917); siehe auch ebenda **49**, 2213 (1916). — Siehe auch A. MICHAEL, G. PR. FULLER: Liebigs Ann. Chem. **391**, 275 (1912); Chem. Zbl. **1912 II**, 1451.

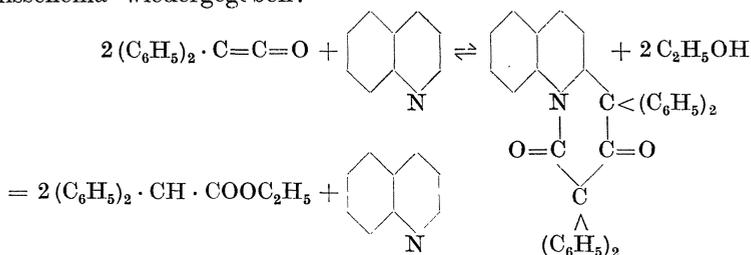
³ Bull. Univ. Asie Centrale **22**, 215 (1938); Chem. Zbl. **1940 II**, 1278.

⁴ J. Amer. chem. Soc. **61**, 3355 (1939); Chem. Zbl. **1940 I**, 2941.

⁵ J. Amer. chem. Soc. **61**, 2727 (1939); Chem. Zbl. **1940 I**, 2627.

⁶ Liebigs Ann. Chem. **356**, 64, 87 (1907); Chem. Zbl. **1907 II**, 1700; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 487 (1934) (Diskussionsbemerkung). — Siehe auch W. LANGENBECK: Die organischen Katalysatoren, S. 35. Berlin: Springer 1935.

Katalysatoren nur Basen, die in der Lage sind, mit Diphenylketen zu reagieren. Das Diphenylketen-Chinolin, aufgebaut aus 2 Mol Diphenylketen und 1 Mol Chinolin, ist eine bei 121—122° schmelzende Substanz, die in Lösung noch alle Reaktionen des freien Diphenylketens zeigt und in heißer Chloroform- oder Benzollösung vollständig, in kalter Benzol- oder Nitrobenzollösung teilweise zu etwa 30% in die Ausgangsstoffe zerfallen ist. Auf Grund der Untersuchungen H. STAUDINGER'S wurde der Reaktionsverlauf der katalytischen Alkohol-anlagerung an Diphenylketen von W. LANGENBECK etwa durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben:



Diesem Reaktionsschema ist zu entnehmen, daß es sich hier im wesentlichen um eine Hauptvalenzkatalyse handelt. Die Wirkung des Katalysators besteht darin, daß er mit dem Substrat einen Zwischenstoff als Hauptvalenzverbindung bildet, der sich dann weiter mit dem zweiten Reaktionspartner zu den Reaktionsendprodukten umsetzt. Neben dieser Wirkung käme noch für den Katalysator die Wirkung als **basischer** Katalysator in Frage. Basen, die mit Diphenylketen keine Additionsverbindungen ergeben, wie Phenylchinolin oder Dimethylanilin, sind nur sehr schwache Katalysatoren; deshalb dürfte der basische Charakter des Katalysators nur in geringerem Maße für seine Wirkung verantwortlich sein. Die Wirkung des Katalysators auf die Alkohol-anlagerung an Diphenylketen bei Zimmertemperatur läßt sich nach STAUDINGER¹ auch in der Steigerung des Ketenumsatzes erkennen: ohne Chinolinzusatz reagieren vom Diphenylketen 20,5% mit Methanol, 21,0% mit Äthanol, 24,5% mit Isobutylalkohol und 13,0% mit Benzhydrol; mit Chinolin als Katalysator reagieren unter sonst gleichen Bedingungen vom Diphenylketen 97,7% mit Methanol, 96,0% mit Äthanol, 97,0% mit Isobutylalkohol und 92,5% mit Benzhydrol. Die Anlagerung von Isopropylalkohol an Diphenylketen kann man durch Chinolin nicht beschleunigen. **p-Toluchinaldin** ist als Katalysator etwas aktiver als Chinolin; man kann daraus entnehmen, daß auch die Konstitution der Base die Wirksamkeit des Katalysators zu beeinflussen vermag.

15. Anlagerung von Alkoholen und Phenolen an Isocyansäureester.

C. VALLÉE² hat gezeigt, daß die Anlagerung von Alkoholen oder Phenolen an das Phenyl-, Naphthyl- oder Methylisocyanat sehr beschleunigt und sehr erleichtert werden kann, wenn man in Gegenwart einer Spur Natriums arbeitet. Es genügen dabei $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{40}$ der für die Bildung eines Mols des Alkoholats nötigen Menge Natrium, z. B. für 11,20 g Nitrophenol 0,1 g Na. Dieselbe Erfahrung wurde später von L. TSCHUGAEFF und A. GLEBKO³ bestätigt, die zeigten, daß unter dem katalytischen Einfluß von metallischem Natrium [$\frac{1}{2}$ —1%] in benzolischer Lösung die Anlagerung der Isocyanate an die Weinsäureester leicht gelingt. Ähnliche Erfahrungen haben schon früher W. DIECKMANN, J. HOPPE

¹ Siehe Anm. 6, S. 80.

² Ann. Chim. et Physique (S) 15, 331 (1908); Chem. Zbl. 1908 II, 2005.

³ Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2759 (1913).

und R. STEIN¹ bei der Anlagerung von Isocycansäureestern an 1,3-Dicarbonylverbindungen gemacht. Es ist hier aber im Gegensatz zu den Anlagerungsreaktionen an Diphenylketen nicht möglich gewesen, definierte Zwischenstoffe dieser Anlagerungsreaktionen zu isolieren^{2, 3}.

II. Anlagerung an dreifache Atombindungen.

1. Acetylen.

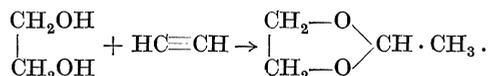
Die Anlagerung hydroxylhaltiger organischer Verbindungen an Acetylen erfolgt in zwei Stufen:



Zuerst entstehen die Vinyläther (I); durch Wiederholung der Anlagerung bilden sich die entsprechenden Acetale. Die Anlagerung kann sowohl in flüssiger Phase, als auch in der Gasphase unter der Mitwirkung entsprechender Katalysatoren durchgeführt werden. Es ist den Patenten oft zu entnehmen, daß man mit ein und demselben Katalysator in beiden Phasen arbeiten kann. Da die Vinyläther wegen ihrer Polymerisationsfähigkeit technisch vielfach wertvoller sind als die Acetale, ist ihre Darstellung besonders eingehend bearbeitet worden.

a) Reaktionen in der flüssigen Phase.

Nach dem ersten Verfahren der chemischen Fabrik *Griesheim-Elektron*⁴ gelingt in der flüssigen Phase besonders gut die Anlagerung von zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. Glykol, Monochlorhydrin, Acetin oder Glycerin, wobei cyclische Acetale, wie z. B. das Acetaldehydäthylenacetal entstehen.



Mit Isoamylalkohol und Isobutylalkohol bilden sich die entsprechenden Äthylidenacetale. Die Einwirkung des Acetylen auf die Alkohole erfolgt in Gegenwart von **Quecksilbersalzen** unter Zugabe einer kleinen Menge von Stoffen, die den Eintritt der Reaktion erleichtern können, wie z. B. Mineralsäuren (H_2SO_4) oder **sauren Salzen**⁵. Nach W. MITCHELL⁶ soll es möglich sein, durch frisch gefälltes und säurefreies **Mercurisulfat** auch ohne Mineralsäurezusatz die Acetalbildung zu erzielen.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 4627 (1904). — Siehe auch die Anlagerung von Blausäure an Phenylisocyanat: W. DIECKMANN, H. KÄMMERER: Ebenda **38**, 2977 (1905); **40**, 3737 (1907).

² Über die Anlagerung von Phenolen an Phenylisocyanat in Gegenwart von AlCl_3 siehe R. LEUCKART, M. SCHMIDT: Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 2339 (1885). — R. LEUCKART: J. prakt. Chem. (2) **41**, 318 (1890). — K. DZIEWOŃSKI, J. ZALEWSKA: Chem. Zbl. **1933 II**, 2395.

³ Siehe auch C. NAEGELI, A. TYABJI und L. CONRAD über noch unerforschte katalytische Einflüsse auf die Anlagerung von Methanol an 4-Nitrocarbanil Helv. chim. Acta **21**, 1137 (1938); Chem. Zbl. **1939 I**, 380.

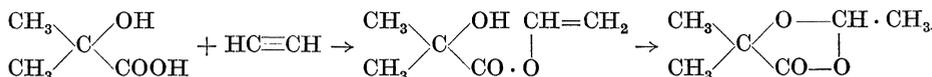
⁴ DRP. 271381, Chem. Zbl. **1914 I**, 1316.

⁵ Äthylenglykol, HgSO_4 + konz. H_2SO_4 bilden mit Acetylen bei 60—70° Acetaldehydäthylenacetal. Siehe auch J. S. REICHERT, J. H. BAILEY, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. **45**, 1552 (1923); Chem. Zbl. **1923 III**, 1261. 500 ccm Methanol, 50 ccm H_2SO_4 und 5 g HgSO_4 ergeben beim Einleiten von Acetylen das entsprechende Acetal, das Acetaldehyddimethylacetal. — Siehe auch H. WALTER: Verein f. chem. Ind. AG.: Amer. P. 1 669 384, E. P. 288 707, Chem. Zbl. **1928 II**, 290.

⁶ Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 428 080, Chem. Zbl. **1936 I**, 1502.

In der Folgezeit wurde die Acetalbildung aus Acetylen und Alkohol durch die Patente des *Consortiums für elektrochemische Industrie G. m. b. H.*¹ zu einem kontinuierlichen Verfahren ausgestaltet. Dabei wird z. B. fein verteiltes Quecksilberacetat in Alkohol suspendiert, und durch Zusatz einer Lösung von konz. Schwefelsäure in Alkohol Quecksilbersulfat gefällt. Das Einleiten des Acetylen erfolgt unter Rühren bei etwa 75°; dabei sorgt man dafür, daß das gebildete Acetal sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Dies kann z. B. dadurch geschehen, daß das Acetal durch überschüssiges Acetylen oder durch indifferente Gase aus dem Reaktionsgemisch entfernt und später kondensiert wird. Man kann aber auch Stoffe zusetzen, die mit dem Acetal und dem Alkohol ein niedrig siedendes azeotropisches Gemisch bilden und dadurch die Verdampfung des Acetals so erleichtern, daß das Acetal aus dem Reaktionsgemisch leicht entfernt werden kann.

Bei niederen Alkoholen gelingt die Acetalbildung unter dem katalytischen Einfluß von Quecksilbersalzen in Gegenwart von Schwefelsäure nach J. S. REICHERT, J. H. BAILEY und J. A. NIEUWLAND² leicht. In Gegenwart höherer Alkohole bilden sich vielfach an Stelle der Acetale Kondensationsprodukte des Acetaldehyds. Die Absorptionsgeschwindigkeit des Acetylen steigt proportional der Menge des Katalysators; sie ist größer bei normalen primären Alkoholen als bei sekundären Alkoholen. Mit steigendem Molekulargewicht des Alkohols nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit des Acetylen ab. Später haben dann J. A. NIEUWLAND, R. R. VOGT und W. FOOHEY³ festgestellt, daß bei der Be-



einflussung der katalytischen Wirkung der Quecksilbersalze (siehe S. 82) Lösungen von **Borfluorid** oder **Siliciumfluorid** in einem aliphatischen Alkohol viel wirksamer sind als Schwefelsäure. Diese Lösungen wirken schon in geringen Mengen, verlängern die Verwendbarkeit der Quecksilbersalze und bilden bei der Reaktion nur spurenweise teerige Stoffe; sie greifen Glas nicht an, lösen Quecksilberoxyd gut und sind beständig⁴. Mit Hilfe dieser Katalysatoren kann man sowohl primäre als auch sekundäre oder tertiäre Alkohole zur Acetalbildung heranziehen⁵. Auch α -Oxysäuren können auf diesem Wege in die entsprechenden Halbacetalester verwandelt werden. Zur Bildung der Acetale von Glykolmonoäthern können als Katalysatoren neben Quecksilberoxyd und Borfluorid auch Quecksilbersalze und freie **Dioxyfluorborsäure** oder deren Additionsprodukte mit $\text{BF}_3(\text{H}_3\text{BO}_2\text{F}_2 \cdot \text{BF}_3)$ verwendet werden⁶.

Die Anlagerung von Alkoholen an Acetylen kann auch schon bei der ersten Stufe der Anlagerung bei der Bildung der *Vinyläther* unterbrochen werden, wenn man dafür Sorge trägt, daß der Vinyläther sofort nach seiner Entstehung

¹ E. P. 257 622, 264 791, F. P. 620 594, Chem. Zbl. 1927 II, 635. — Siehe auch H. WALTER, Verein f. chem. Industrie AG.: Amer. P. 1 669 384, E. P. 288 707, Chem. Zbl. 1928 II, 290.

² J. Amer. chem. Soc. 45, 1552 (1923); Chem. Zbl. 1923 III, 1261.

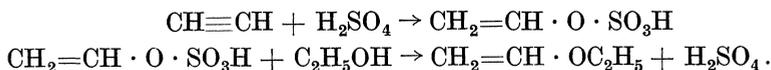
³ J. Amer. chem. Soc. 52, 1018 (1930); Chem. Zbl. 1930 I, 2871. — E. I. du Pont de Nemours & Co.: E. P. 384 332, Chem. Zbl. 1933 I, 2313.

⁴ Methanol gibt 55—73 proz. Lösungen von Borfluorid und 37 proz. Lösungen von Siliciumfluorid. Verfahrensvorschrift: 1 g HgO wird unter Erhitzen in 5 g einer 55—66 proz. methylalkoholischen Lösung von Borfluorid gelöst. Nach dem Abkühlen setzt man 102 g Glykol zu und leitet so lange Acetylen ein, bis die gewünschte Gewichtszunahme eingetreten ist.

⁵ H. D. HINTON, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 52, 2892 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 1687.

⁶ E. I. du Pont de Nemours & Co.: E. P. 514 056, Chem. Zbl. 1940 II, 1938. — J. A. NIEUWLAND, F. J. SOWA, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2 192 015, Chem. Zbl. 1942 I, 815.

und noch vor seiner Weiterverwandlung in das Acetal entfernt wird¹; das kann entweder durch Lösungsmittel oder durch Destillation oder durch Einleiten von überschüssigem Acetylen, das die Vinylverbindung mitführt, erfolgen. Über den Mechanismus der Bildung der Vinyläther haben H. PLAUSON und J. A. VIELLE² in einer Patentbegründung die Meinung vertreten, daß sich das Acetylen in der konz. Schwefelsäure zuerst in die Vinyl-schwefelsäure verwandelt, deren Alkohololyse dann zum Vinyläther führt.



Außer den Quecksilberkatalysatoren sind für die Alkoholanlagerung in der flüssigen Phase auch **Zinksalze** und **Cadmiumsalze** genannt worden³; mit Hilfe von **Zinknaphthenat** kann man die Vinyläther des Glykolmonoacetats oder Glycerindiacetats, oder mit Hilfe von **Zinkacetat** in Gegenwart von reinem, trockenem Chinolin die Bildung des Monovinyläthers der Diäthyliden-glucose oder Diäthyliden-fructose erzielen. Die Anlagerung erfolgt hier durch Einleiten eines Gasgemisches aus 2 Teilen Acetylen und 1 Teil Stickstoff in ein Druckgefäß bei 153—168° und 10—20 Atm. Druck, in dem der Katalysator und die anzulagernden Verbindungen enthalten sind.

Eine andere Gruppe von besonders wertvollen Verfahren der Vinylätherdarstellung bedient sich bei der Anlagerung von Alkoholen an Acetylen bei erhöhten Temperaturen (120—180°) und Drucken alkalisch wirkender Katalysatoren⁴, wobei sowohl Vinyläther als auch Acetale entstehen können. Als Katalysatoren nennen die Patente stark alkalisch wirkende Lösungen, hergestellt aus **Oxyden, Hydroxyden, Alkoholaten, Acetaten, Phenolaten** der Alkalimetalle⁵ und **Erdkalimetalle**⁶. Wenn man für die Erhaltung des Lösungszustandes des Katalysators sorgt und die Leichtflüchtigkeit der Vinyläther in Betracht zieht, kann man die Vinyläthersynthese nach W. REPPE und W. WOLFF⁷ auch in Reaktionstürmen als kontinuierlichen Prozeß durchführen. Die Vielseitigkeit dieser Methodik übersieht man am besten, wenn man zusammenfassend die verschiedenen Gruppen hydroxyhaltiger Verbindungen betrachtet, die nach diesen Verfahren an Acetylen angelagert werden können. Es sind: einfache aliphatische Alkohole, verschiedenartige Phenole, Benzylalkohol, Alkohole der hydroaromatischen Reihe, z. B. Cyclohexanol, mono- und poly-cyclische Terpenalkohole, z. B. Menthol, Terpeneol, Terpinenol, Borneol, Isoborneol, Thymol, Harzalkohole, Terpentinöl, Kiefernöl, Salze von Oxysäuren, Oxyäther von aliphatischen Polyoxyverbindungen und Aminoalkohole, schließlich auch Kohlenhydrate, die noch wenigstens eine freie Hydroxylgruppe enthalten und mit Acetylen Vinylverbindungen der Kohlenhydrate ergeben können^{8, 9}.

¹ Consortium f. elektrochem. Industrie G. m. b. H.: E. P. 231 841, F. P. 594 219, Chem. Zbl. 1926 II, 1333; E. P. 257 622, 264 791, F. P. 620 594, Chem. Zbl. 1927 II, 635; Vinyläther bildet sich z. B. beim Einleiten von Acetylen in eine Emulsion von wenig **Quecksilberphosphat** in abs. Alkohol und Ligroin und Kondensation oder Absorption des Vinyläthers aus dem Acetylenstrom.

² E. P. 156 121, Chem. Zbl. 1921 II, 645.

³ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 481 389, Chem. Zbl. 1938 II, 175.

⁴ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 369 297, Chem. Zbl. 1932 II, 923.

⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 430 764, Chem. Zbl. 1935 II 3977.

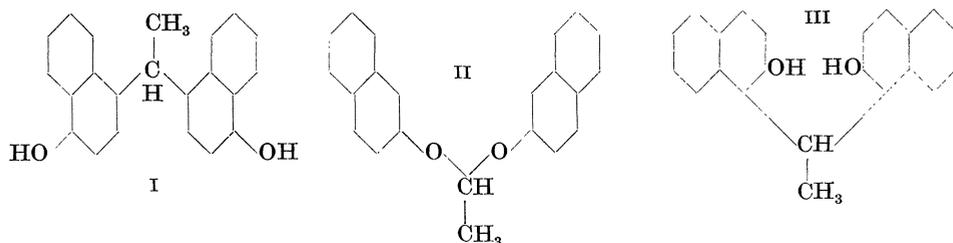
⁶ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 46 453, Chem. Zbl. 1937 I, 1278; siehe auch F. P. 724 955, Chem. Zbl. 1932 II, 4416; E. P. 369 297, siehe auch Anm. 4.

⁷ Schwed. P. 84 265, Chem. Zbl. 1936 I, 877; siehe auch Schwed. P. 74 793, Chem. Zbl. 1934 I, 4427.

⁸ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 369 297, Chem. Zbl. 1932 II, 923; F. P. 724 955, Chem. Zbl. 1932 II, 4416; E. P. 462 903, Chem. Zbl. 1937 II, 4102.

⁹ Siehe auch A. JE. FAWORSKI, M. F. SCHOSTAKOWSKI: Chem. Zbl. 1941 II, 2495.

Die Anlagerung von *Phenolen* oder *Naphtholen* kann sowohl mit **Quecksilberkatalysatoren**¹ in Gegenwart von **Schwefelsäure** als auch mit **Zink-** oder **Cadmiumsalkkatalysatoren**² erfolgen. Neben der Anlagerung unter Bildung von



Vinyläthern oder Acetalen können auch Kondensationsprodukte des Acetylen mit dem aromatischen Kern auftreten. Aus α -Naphthol bildet sich z. B. das Äthyliden-di- α -naphthol (I), während aus β -Naphthol hauptsächlich das entsprechende Acetal (II) und daneben nur in geringen Mengen das Äthyliden-di- β -naphthol (III) entsteht.

b) Reaktionen in der Gasphase.

Die Anlagerung hydroxylhaltiger Verbindungen an das Acetylen unter Bildung von Vinyläthern und Acetalen ist auch in der Gasphase möglich. Ein umfassendes, nicht nur für Alkohol, sondern auch für Säuren (siehe auch S. 103) geltendes Patent des *Consortiums für elektrochemische Industrie*³ nennt eine Reihe von Katalysatoren, an denen beim Überleiten der Acetylen-Alkoholdampf-Gemische bei erhöhten Temperaturen die Anlagerung erfolgen kann. Es sind Metalle, Metalloxyde und Metallsalze, vor allem **Cadmium** und seine **Verbindungen**, aber auch andere Metalle und ihre Verbindungen sind genannt worden⁴. Die günstigste Reaktionstemperatur ist vom Katalysator abhängig. Als Träger für die Katalysatoren wurden Holzkohle, Bimsstein und Kieselgur empfohlen. Man kann aber nach den Angaben des *Vereins für chemische Industrie AG.*⁵ als Katalysatoren auch mit **Quecksilbersulfat** imprägniertes Silicagel oder aktivierte Kieselsäure, die mit 15% des Gewichtes mit **Cadmiummonophosphat** und 1% **Silberphosphat** getränkt ist, verwenden und erhält dann Katalysatoren, die bei 180—200° lange Zeit aktiv bleiben.

Die Bildung von Vinyläthern in der Gasphase aus Phenolen (Cyclohexanolen, Benzylalkoholen usw.) und Acetylen kann nach W. REPPE und W. WOLFF⁶ dadurch erfolgen, daß man ein Gemisch von 2 Mol Phenol und 1 Mol Acetylen bei 270° über einen Kontakt leitet, der aus **Zink-** oder **Cadmiumsalzen organischer**

¹ H. H. WENZKE, n. J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. **46**, 177 (1924); Chem. Zbl. **1924 I**, 1031.

² I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 481389 Chem. Zbl. **1938 II**, 175; F. P. 849553, Chem. Zbl. **1940 I**, 2541; Bildung von 2,4-Dichlorphenol-vinyläther aus 240 g 2,4-Dichlorphenol, 9,6 g **Zinkacetat**. Das Reaktionsgemisch wird zuerst auf 5 at Stickstoff gebracht und dann bis 15 at Acetylen eingeleitet und die Reaktion so lange fortgesetzt, bis bei einer Reaktionstemperatur von 180° keine Acetylenaufnahme mehr erfolgt.

³ E. BAUM, H. DEUTSCH, W. O. HERRMANN, M. MUGDAN: Consortium f. elektrochem. Industrie G. m. b. H.: DRP. 403784, E. P. 182112, F. P. 553076, Chem. Zbl. **1923 IV**, 659; **1925 I**, 293.

⁴ Zum Beispiel Zn, Hg, Mg, Ba, Cu, Ag, Ce, Ni, Fe und deren Verbindungen.

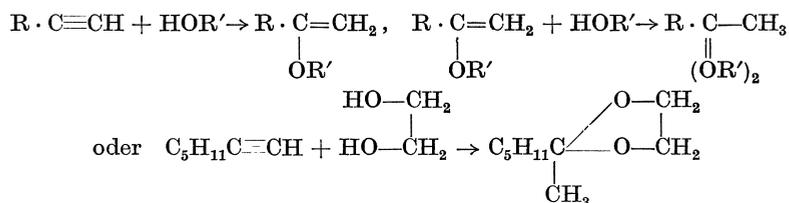
⁵ F. P. 666042, Chem. Zbl. **1930 I**, 1367.

⁶ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 430590, Amer. P. 2017355, Chem. Zbl. **1935 II**, 3977; **1936 II**, 1796.

Säuren besteht, die auf aktiver Kohle oder Bimsstein niedergeschlagen sind. Aber auch basische Kontakte können hier verwendet werden¹.

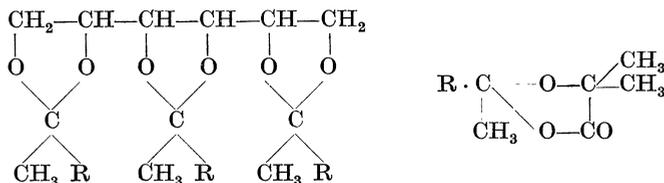
2. Substituierte Acetylene.

Die Anlagerung von Alkoholen an substituierte Acetylene führt in saurem Medium in Gegenwart geeigneter Quecksilbersalze als Katalysatoren über die Vinyläther zu den entsprechenden *Ketalen*. Bei einwertig alkylierten Acetylenen erfolgt die Bildung der Ketale oder 2,2-Dioxy-alkane nach folgendem Reaktionsschema²:



Als Katalysatoren haben sich **Quecksilberoxyd** im Verein mit verschiedenen Borverbindungen, wie z. B. BF_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, $\text{H}_3\text{BO}_2\text{F}_2 \cdot \text{BF}_3$, **Dioxy-fluorbor-säure** $[\text{HBF}_2(\text{OH})_2]$, oder $\text{BF}_3 \cdot \text{HgO} + \text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{COOH}$ als brauchbar erwiesen³.

Die Anlagerung war anfangs nur auf Methanol beschränkt, während die höheren Alkohole stark polymerisierte Verbindungen bildeten, aus denen die Ketale nicht mehr herauszuarbeiten waren⁴. Später hat man dann festgestellt,



daß es auch möglich ist, höhere, allerdings nur primäre Alkohole⁵ anzulagern, wenn außer Quecksilberoxyd und Borfluorid noch 0,2–1 g **Trichloressigsäure** pro Mol angewandtes Alkin dem Reaktionsgemisch zugesetzt wurde⁶. Sekundäre und tertiäre Alkohole reagieren unter diesen Bedingungen überhaupt nicht oder nur sehr schlecht. In gleicher Weise kann man auch mehrwertige Alkohole

¹ I. G. Farbenindustrie AG.: N. P. 55330, Chem. Zbl. 1936 II, 4254; N. P. 52039, Chem. Zbl. 1933 II, 4386; E. P. 369297, Chem. Zbl. 1932 II, 923. — W. REPPE, W. WOLFF: I. G. Farbenindustrie AG.: Schwed. P. 82550, Chem. Zbl. 1936 II, 3846. — I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 427036, Schweiz. P. 176208, Chem. Zbl. 1936 I, 3908. — **Alkalioxyde, -hydroxyde, -cyanide, -zinkate, -alkoholate, -phenolate, -naphtholate** eventuell auf oberflächenaktiven Trägern, wie z. B. aktiver Kohle, niedergeschlagen. — Ein Gasgemisch, bestehend aus 2 Vol. Butanol und 1 Vol. Acetylen wird bei 265° über einen aus technischem Natronkalk bestehenden Katalysator geleitet. Wenn je Liter Katalysator und je Stunde 50 l des Gasgemisches durchgesetzt werden, erhält man je Liter Kontakt und Stunde 60 g Vinylbutyläther. W. REPPE, W. WOLFF: I. G. Farbenindustrie AG.: Schwed. P. 82550; Chem. Zbl. 1936 II, 3846.

² G. F. HENNION, D. B. KILLIAN, TH. H. VAUGHAN, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 56, 1130 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 417.

³ J. A. NIEUWLAND, G. F. HENNION, D. B. KILLIAN, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2140713, Chem. Zbl. 1939 I, 4117.

⁴ D. B. KILLIAN, G. F. HENNION, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 56, 1384 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 2064.

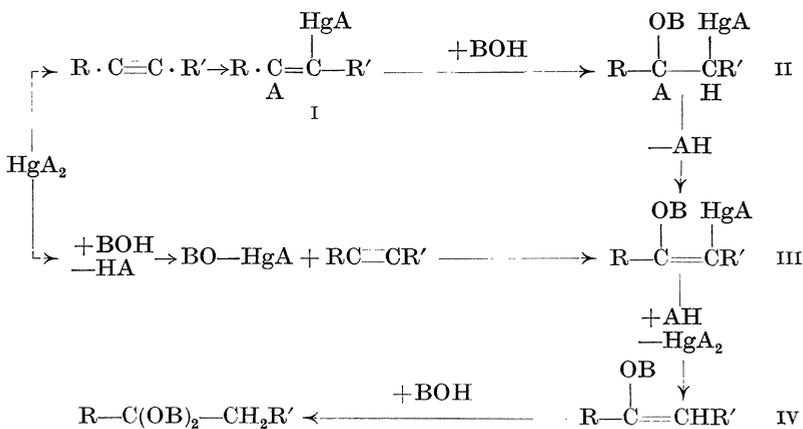
⁵ Äthylalkohol, n-Propanol, n-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol.

⁶ D. B. KILLIAN, G. F. HENNION, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 58, 80 (1936); Chem. Zbl. 1936 I, 4143.

oder α -Oxysäuren an Alkylacetylene anlagern, wobei sich z. B. Mannit mit 3 Molekülen Alkylacetylen vereinigen kann¹.

Auch disubstituierte Acetylene, wie 1-Chlor- oder 1-Bromalkine² oder Dialkylacetylene³, können für die Bildung von 2,2-Dimethoxy-alkanen bzw. 1-Halogen-2,2-dimethoxy-alkanen unter den gleichen Bedingungen wie die Monoalkylalkine herangezogen werden.

Im Zusammenhange mit dem Studium der durch Quecksilbersalze und Borfluoridverbindungen katalysierten Anlagerung von Alkohol an Dialkylacetylene haben G. F. HENNION, R. R. VOGT und J. A. NIEUWLAND⁴ ein Reaktionsschema für die Anlagerungsreaktionen zur Diskussion gestellt, bei dessen Aufstellung insbesondere auf folgende Erfahrungen Wert gelegt wurde: Zur Katalyse sind Quecksilbersalz und Säure notwendig. Da die Anlagerungsreaktionen auch bei Dialkylacetylenen möglich sind, darf man annehmen, daß sich die Anlagerung nicht über die Acetylide vollzieht, das heißt, daß der Wasserstoff



des Acetylenrestes dabei nicht mitwirkt. Demnach reagieren die Quecksilberverbindungen mit dem Acetylen nicht im Wege einer Substitutionsreaktion, sondern im Wege von Anlagerungsreaktionen. Da schon kleine Mengen des Katalysators große Umsetzungen hervorrufen können, müssen die Anlagerungsprodukte sehr reaktionsfähig und sehr leicht zersetzlich sein. Die Quecksilberverbindungen katalysieren nur den ersten Schritt der Anlagerung, die Bildung der Vinylverbindungen. Der zweite Schritt, die Bildung der Ketalen, vollzieht sich, wie verschiedene Autoren gezeigt haben, auch ohne Mitwirkung der Quecksilberverbindungen unter dem katalytischen Einfluß geringer Säuremengen (siehe auch S. 75).

Im Rahmen dieses Reaktionsschemas wird angenommen, daß sich das Quecksilbersalz der komplexen Borfluoridsäure (HgA_2) zuerst an die dreifache Bindung anlagert, wobei sich eine Äthylenverbindung bildet, von der nicht festgelegt werden kann, ob sie in der cis- oder trans-Form vorliegt (I). An diese Äthylenverbindung lagert sich nun die Hydroxylverbindung (BOH) (II) an und geht unter Abspaltung eines Mols Säure ($-\text{AH}$) über in eine neue Äthylenverbin-

¹ D. B. KILLIAN, G. F. HENNION, J. A. NIEUWLAND: *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 1658 (1937); *Chem. Zbl.* **1937 I**, 2163.

² P. A. McCUSKER, R. R. VOGT: *Amer. chem. Soc.* **59**, 1307 (1937); *Chem. Zbl.* **1938 I**, 569.

³ G. F. HENNION, J. A. NIEUWLAND: *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 2006 (1936); *Chem. Zbl.* **1936 I**, 1600.

⁴ *J. org. Chemistry* **1**, 159 (1936); *Chem. Zbl.* **1937 I**, 2163.

gung (III), die sowohl den anzulagernden Rest, als auch noch den Quecksilberrest trägt. Auch hier kann natürlich über die Struktur (cis- oder trans-Form) dieses Stoffes nichts ausgesagt werden. Es kann sich das Quecksilbersalz aber mit dem anzulagernden Stoffe schon vor der Addition so umsetzen, daß bei der Anlagerung direkt die zuletzt genannte Äthylenverbindung (III) entsteht. Die Vinylverbindung entsteht aus diesem Körper III dadurch, daß sich zuerst ein Mol Säure (AH) anlagert und das Quecksilbersalz ($-\text{HgA}_2$) dann wieder abgespalten wird (IV).

Mit diesem allgemeinen Reaktionsschema hat man nicht nur die Anlagerung hydroxylgruppentragender Stoffe, wie Alkohole, Glykole oder Phenole, sondern auch die Anlagerung von Wasser (siehe S. 54 ff.) und die Anlagerung von organischen Säuren an Acetylengruppen (siehe S. 99 ff.) zu erklären versucht.

Eine besondere Art der Alkoholanlagerung an *Phenylacetylen* hat CH. MOUREU¹ beschrieben. Während Alkine durch alkoholische Kalilauge lediglich isomerisiert werden, reagiert Phenylacetylen mit **Natriumalkoholaten** so, daß sich die Alko-



hole an die Acetylengruppe anlagern. Aus Phenylacetylen bilden sich dabei die entsprechenden Alkoxy-styrole, deren Struktur durch Verseifung in den Phenylacetaldehyd sichergestellt wurde².

3. Acetylen-carbonsäuren und Derivate.

Die Fähigkeit der Acetylengruppe, hydroxylhaltige Stoffe anzulagern, kann durch Substituenten, wie z. B. durch Carbonylgruppen oder Carboxäthylgruppen, sehr gesteigert werden. Acetylen-dicarbonsäureester reagiert in der Kälte mit Alkohol bei Gegenwart von **Natriumäthylat**, wobei Diäthoxybernsteinsäureester und Äthoxy-fumar- bzw. Äthoxy-maleinsäure-ester entstehen³. In analoger Weise bilden sich aus Acetylendicarbonsäureester Aryloxy-fumar-säureester, wenn man den Acetylen-dicarbonsäureester mit Phenol und **Natriumphenolat** umsetzt⁴. Auch Phenylpropionaldehydacetal⁵, dann substituierte Acetylenketone⁶ ($\text{X} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}_1$), Acetylen-carbonsäureester ($\text{X} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOR}$)⁷, Acetylen-nitrile ($\text{X} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CN}$)⁸ können in alkoholischer Lösung in Gegenwart des entsprechenden Alkoholats je nach den Reaktionsbedingungen ein oder zwei Mol Alkohol anlagern. Aus Phenylpropionsäureester entsteht dabei der

¹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **138**, 286 (1904); Chem. Zbl. **1904 I**, 720; Bull. Soc. chim. France (3) **31**, 526 (1904); Chem. Zbl. **1904 I**, 1552.

² Über die Anlagerung von Alkoholen an Dimethyl-äthynyl-carbinol unter dem Einflusse von $\text{HgO} + \text{BF}_3$ siehe J. F. FRONING, G. F. HENNION: J. Amer. chem. Soc. **62**, 653 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 193 oder I. N. NASAROW: Chem. Zbl. **1942 I**, 739.

³ A. MICHAEL, J. E. BUCHER: Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 1792 (1896).

⁴ S. RUHEMANN, BEDDOW: J. chem. Soc. [London] **77**, 1121 (1900). — S. RUHEMANN, STAPLETOW: Ebenda **77**, 1179 (1900). — Siehe auch BEILSTEIN Bd. 2, S. 803 bzw. BEILSTEIN Bd. 6, S. 169.

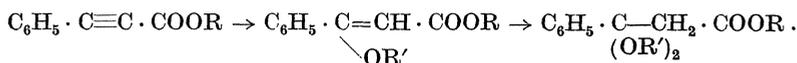
⁵ K. v. AUWERS, B. OTTENS: Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2060 (1925); Chem. Zbl. **1926 I**, 637 [Bildung des α -Äthoxyzimtaldehyd-diäthylacetals].

⁶ CH. MOUREU, M. BRACHIN: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **139**, 208 (1904); Chem. Zbl. **1904 II**, 649.

⁷ CH. MOUREU: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **137**, 259 (1903); **138**, 206, 286 (1904); Chem. Zbl. **1903 II**, 664; **1904 I**, 659, 720.

⁸ CH. MOUREU, J. LAZENNEC: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **142**, 211, 338, 450 (1906); Chem. Zbl. **1906 I**, 651, 913, 1095.

Methyläther des Enols des Benzoylessigesters, bzw. das Diacetal des Benzoylessigesters¹.



Bemerkenswert ist es in diesem Zusammenhang, daß sich die Anlagerung von Alkohol an substituierte Acetylenketone leichter vollzieht, wenn man der alkoholischen Lösung des Äthylats etwas Phenol zusetzt².

Phenol kann in gleicher Weise in Gegenwart von Natriumphenolat an Phenylpropionsäure-ester³, aber auch an substituierte Acetylenketone², Acetylen-nitrile⁴ und Acetylen-säureamide⁴ angelagert werden.

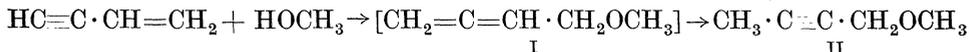
4. Diacetylen.

Die Anlagerung von organischen Oxyverbindungen⁵ an Diacetylen kann nach A. AUERHAHN und R. STADLER⁶ unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen (60—250°) in Gegenwart basisch wirkender Stoffe erfolgen. **Oxyde, Hydroxyde, Carbonate, Cyanide der Alkalien, Alkalialkoholate und Alkaliphenolate** eignen sich hierfür. Als Katalysatoren können auch **Quecksilbersalze** zugegen sein. Dabei entstehen Äther vom Typus des Vinylenacetylen-äthyläthers.



5. Vinylacetylen.

Im Hinblick auf die große technische Bedeutung des Vinylacetylen muß auch die Anlagerung von Alkoholen an Vinylacetylen besprochen werden. R. A. JACOBSON, H. B. DYKSTRA und W. H. CAROTHERS⁷ haben gezeigt, daß Vinylacetylen beim Erhitzen mit Methanol in Gegenwart von wenig **Natriummethylat**⁸ auf 105° im wesentlichen Methoxy-4-butin-2 (II) ergibt. Der Reak-



tionsverlauf wird dabei so erklärt, daß zuerst unter 1,4-Addition ein Zwischenprodukt (I) entsteht, das sich unter dem Einflusse des Natriumalkoholats in das Methoxy-4-butin-2 (II) umlagert. Es scheint, daß sich daneben noch ein zweiter Körper bildet, der durch Anlagerung von zwei Mol Alkohol entstanden ist. Bei diesen Anlagerungsreaktionen lagern sich die primären Alkohole am schnellsten an und liefern die besten Ausbeuten; sekundäre Alkohole reagieren schlechter und ergeben geringere Ausbeuten⁹, am langsamsten reagieren die tertiären Alkohole. Aus Divinylacetylen bildet sich unter analogen Bedingungen das 4-Methoxy-2,3,5-hexatrien.

¹ Durch die Substitution der Acetylengruppe machen sich bei der Alkohol-anlagerung auch dirigierende Einflüsse bemerkbar. Aus Phenylpropionaldehydacetat bildet sich α -Äthoxy-zimtacetal, aus Phenylpropionsäureester bildet sich β -Äthoxy-zimtsäureester, neben dem Dimethylacetal des Benzoyl-essigsäure-methylesters; siehe auch Anm. 5, S. 88.

² Siehe Anm. 6, S. 88.

³ S. RUHEMANN, BEDDOW: J. chem. Soc. [London] **77**, 985 (1900); Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2192 (1913); **47**, 121 (1914).

⁴ Siehe Anm. 8, S. 88.

⁵ In dem Patente werden folgende Oxykörper genannt: ein- und mehrwertige aliphatische, hydroaromatische, aromatische und heterocyclische Alkohole, Phenole, Naphthole, Oxycarbonsäuren, Oxyalkylamine und Oxyalkylsulfosäuren.

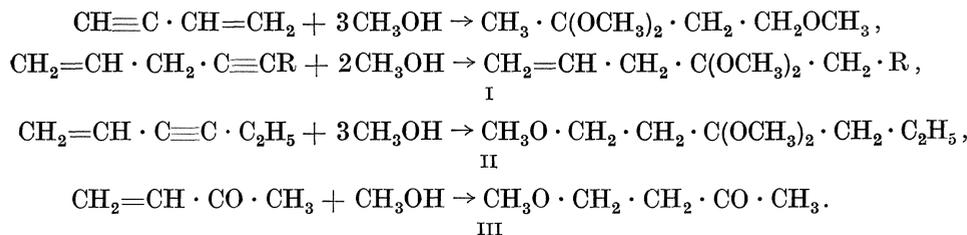
⁶ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 601822, F. P. 765741, Chem. Zbl. **1935 I**, 2255.

⁷ J. Amer. chem. Soc. **56**, 1169 (1934); Chem. Zbl. **1935 I**, 1210. — W. H. CAROTHERS, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2013725, Chem. Zbl. **1936 I**, 4502.

⁸ 0,05—0,20 Mol Methylat auf 1 Mol Monovinylacetylen.

⁹ Isopropylalkohol ergibt bei 105° in 6 Stunden einen 4proz. Umsatz, die tertiären Alkohole reagieren noch langsamer.

Nach D. B. KILLIAN, G. F. HENNION und J. A. NIEUWLAND¹ kann man an Vinylacetylen 3 Moleküle Methanol unter dem Einflusse von Quecksilberoxyd-Borfluorid-Katalysatoren in Gegenwart von etwas Trichloressigsäure anlagern, wobei sich das 2,2,4-Trimethoxybutan bildet.

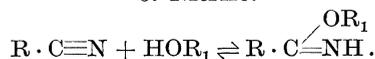


Bei der Untersuchung der Anlagerungsbereitschaft verschiedener Verbindungen, die Doppelbindungen und dreifach ungesättigte Gruppen enthalten, hat sich ergeben, daß für die Anlagerung von 3 Mol Methanol die Konjugation der ungesättigten Gruppen notwendig zu sein scheint². Allylkylacetylen (I) kann unter den gleichen Bedingungen wie das Vinylacetylen nur an der Acetylengruppe 2 Mol Methanol anlagern, während Äthylvinyl-acetylen (II) oder Methylvinylketon (III) an alle ungesättigten Gruppen Methanol anlagern können.

Die Anlagerung von Alkohol an das *Divinylacetylen* ist unter den angeführten Bedingungen (Quecksilberkatalysatoren usw.) bis jetzt noch nicht gelungen, weil einerseits Reduktion der Quecksilbersalze und andererseits Polymerisation noch schneller als die Anlagerung eintreten.

Nach einem Patente der I.G. Farbenindustrie AG.³ kann man Oxy- oder Poly-oxyverbindungen⁴ an Vinylacetylen auch unter dem Einflusse von Quecksilbersulfat als Katalysator, dem noch oxydierend wirkende Stoffe, wie Chromate oder Manganate, zugesetzt sein können, anlagern⁵.

6. Nitrile.



E. K. MARSHALL jr., S. F. ACREE, J. P. HARRISON und C. N. MYERS⁶ haben gezeigt, daß die Anlagerungsgeschwindigkeit von Alkoholen an Nitrile zu Iminoäthern und die Spaltungsgeschwindigkeit von Iminoäthern in Nitrile und Alkohole durch *Alkoholate*⁷ katalytisch beschleunigt wird. Bei Abwesenheit von Äthylat oder *Säuren* ist die Reaktionsgeschwindigkeit so klein, daß sie praktisch vernachlässigt werden kann. Der Einfluß der Äthylationen und der Einfluß des

¹ J. Amer. chem. Soc. **56**, 1786 (1934); Chem. Zbl. **1935 I**, 1212. — R. O. NORRIS, J. J. VERBANC, G. F. HENNION: J. Amer. chem. Soc. **61**, 887 (1939); Chem. Zbl. **1939 II**, 66. — Siehe auch A. L. KLEBANSKI, L. G. ZJURICH, J. M. DOLGOPOLSKI: Chem. Zbl. **1935 II**, 3845. — A. L. KLEBANSKI, K. K. TSCHEWYTSCHALOW: Ebenda **1936 I**, 4219.

² D. B. KILLIAN, F. G. HENNION, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. **58**, 892 (1936); Chem. Zbl. **1936 II**, 2525.

³ F. P. 858144, Chem. Zbl. **1941 I**, 2177.

⁴ Alkohol, Butanole, Glykole, Monoester oder Monoäther der Glykole, Cyclohexanol, Benzylalkohol u. a.

⁵ Über die Anlagerung von Alkoholen an Vinyl-äthynyl-carbinole unter dem Einfluß von $\text{BF}_3 + \text{HgO}$ siehe I. N. NASAROW, W. M. ROMANOW: Chem. Zbl. **1942 I**, 741.

⁶ J. Amer. chem. Soc. **49**, 127 (1912); Chem. Zbl. **1913 I**, 1283. — E. K. MARSHALL jr., S. F. ACREE, J. P. HARRISON: J. Amer. chem. Soc. **49**, 369 (1913); Chem. Zbl. **1913 II**, 474.

⁷ Natrium-, Kalium-, Lithium-äthylat.

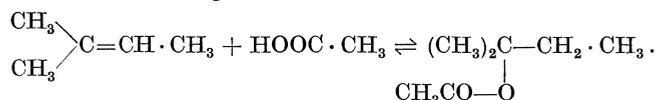
nichtionisierten Natriumäthylats kann dabei als einfache Funktion ihrer Konzentration ausgedrückt werden. Die Lage des Gleichgewichtes¹ und die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei den einzelnen Nitrilen sehr verschieden; während p-Nitrobenzonnitril sehr rasch Alkohol anlagert, reagiert o-Tolunitril kaum mit Alkohol.

E. Anlagerung organischer Säuren.

I. Anlagerung an zweifache Atombindungen.

1. Olefine.

Die Anlagerung organischer Säuren an die Doppelbindung der Olefine vollzieht sich je nach der Struktur des Olefins und der Stärke der organischen Säure mit verschiedener Geschwindigkeit.



Grundsätzlich führt die Anlagerungsreaktion zu einem Gleichgewicht, dessen Lage im Falle der Trichloressigsäure z. B. durch Lösungsmittel beeinflusst wird². Die Einstellung des Gleichgewichts und damit auch die bei schwachen organischen Säuren langsame Anlagerung der Säuren an die Doppelbindung kann durch starke Säuren oder durch stark sauer wirkende Stoffe beschleunigt werden. Ist die anzulagernde Säure eine starke Säure (z. B. Trichloressigsäure), so kann sie selbst als Katalysator wirken. Da aber die Säuren insbesondere bei höheren Temperaturen das Gleichgewicht nach links verschieben³, also spaltend auf die Ester einwirken können, ist es notwendig, vor der Isolierung der Ester, das ist vor der Destillation der Ester, dafür zu sorgen, daß die überschüssigen Säuren aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

Als Katalysatoren für die Anlagerung organischer Säuren an Doppelbindungssysteme hat man folgende Stoffe verwendet:

1. Schwefelsäure, die am häufigsten zur Unterstützung der Anlagerungsreaktionen herangezogen wird⁴;

2. Sulfonsäuren⁵, z. B. Benzolsulfonsäure⁶, p-Toluolsulfonsäure^{5, 7}, Naphthalinsulfonsäure⁵, Monoalkylsulfate⁶, Sulfonessigsäure⁶, Chlorsulfonsäure⁶;

¹ Bei den verschiedenen Nitrilen wurden in Gegenwart von Natriumalkohol folgende Gehalte an Iminoäthern festgestellt: Benzonitril 14 %, p-Tolunitril 6,8 %, m-Nitrobenzonitril 78 %, p-Nitrobenzonitril 62 %, m-Brombenzonitril 38 %, p-Brombenzonitril 27,2 %, p-Chlorbenzonitril 25,85 %, Acetonitril 2,50 %, Propionitril 1,75 %, Butyronitril 0,90 %, Diisoamylcyanamid (100°) 98,0 %.

² D. KONOWALOW: Chem. Zbl. 1908 I, 100. — W. NERNST, HOHMANN: Z. physik. Chem. 11, 360 (1893); Chem. Zbl. 1893 I, 812. — G. E. TIMOFEJEV, L. ANDREASSOW: Chem. Zbl. 1916 I, 1015. — G. E. TIMOFEJEV, W. A. KRAWKOW: Ebenda 1923 III, 831.

³ Die Ester einzelner tertiärer Alkohole zerfallen schon bei höheren Temperaturen. D. MENSCHUTKIN, D. KONOWALOW: Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 1361 (1884). — N. KONOWALOW: Ebenda 18, 2808 (1885). — J. ZELIKOW: Ebenda 37, 1374 (1904).

⁴ Zum Beispiel J. BERTRAM, H. WALBAUM: J. prakt. Chem. (2) 49, 7 (1894). — O. ASCHAN: Chem. Zbl. 1919 I, 935.

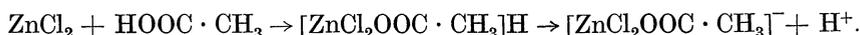
⁵ Zum Beispiel Terpinwerk: DRP. 223795, Chem. Zbl. 1910 II, 512. — Für die Anlagerung von wasserfreien aliphatischen Säuren an Propylen wurden folgende Säuren als Katalysatoren genannt: Methyl- oder Äthylschwefelsäure, Dimethyl- oder Diäthylsulfat, Isopropylschwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Chlorsulfonsäureäthylester, Benzolsulfonsäure, Methyl- oder Äthylbenzolsulfonat, Naphthalindisulfonsäure. G. H. COLEMAN, Dow. Chemical Co.: Amer. P. 2224809, Chem. Zbl. 1941 II, 408.

⁶ Zum Beispiel N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: F. P. 778418, Chem. Zbl. 1935 II, 123.

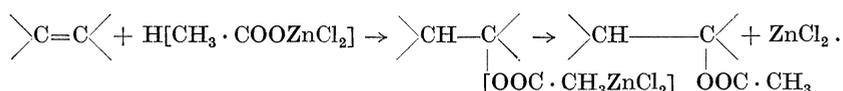
⁷ Zum Beispiel Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): E. P. 250555, F. P. 613806, Chem. Zbl. 1927 II, 1086.

3. Phosphorsäure, $P_2O_5^1$ bzw. $H_4P_2O_7^2$;
4. Fluorwasserstoff³;
5. Salze⁴, wie z. B. Chlorzink^{4,5}, wasserfreie Metallchloride ($AlCl_3$, $SbCl_5$, PCl_5) oder $KHSO_4$ Kaliumbisulfat;
6. Borfluorid und verschiedene andere Derivate der Borsäure^{2,6};
7. wasserfreie Oxalsäure².

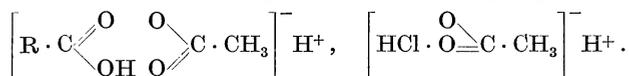
Die katalytische Wirkung des Chlorzinks und anderer Metallsalze bzw. Metallhalogenide bei diesen Anlagerungsreaktionen hat H. MEERWEIN⁷ in seinen Untersuchungen über die Änderung der Eigenschaften chemischer Verbindungen durch Komplexbildung aufgeklärt. Das Chlorzink hat als Ansolvosäure die Fähigkeit, das Ionisationsvermögen schwacher organischer Säuren durch Komplexbildung zu erhöhen. Bei der Komplexbildung vermag das Chlorzink die Anionen der schwachen organischen Säuren so zu binden, daß stark dissoziierte Komplexe entstehen.



Aus Chlorzink und Essigsäure bildet sich die komplexe Chlorzinkessigsäure, die in ihrer Acidität den Mineralsäuren nahesteht. In den Anlagerungsprozeß greift nun das Chlorzink in der Weise ein, daß nicht die schwache organische Säure, sondern der stark saure Komplex der Chlorzinkessigsäure sich anlagert, wobei sich der entsprechende Chlorzinkkomplex des Esters bildet, dessen Zerfall dann den freien Ester liefert.



In analoger Weise können auch andere Metallsalze, z. B. $ZnBr_2$, $Zn(ClO_3)_2$, $LiCl$, $MgCl_2$, in ähnliche Komplexverbindungen übergehen. MEERWEIN hat die Ansicht vertreten, daß auch schwache Säuren durch Komplexbildung mit den gleichen Molekülen (Autokomplexbildung) oder auch mit anderen Säuremolekülen stärker und dadurch für Anlagerungsreaktionen geeigneter werden können.



Die katalytische Wirkung des Borfluorids und anderer Borverbindungen kann man auch durch die Erhöhung der Acidität organischer Säuren bei der Komplex-

¹ Zum Beispiel J. R. SCHINDELMEISER: DRP. 229190, Chem. Zbl. 1911 I, 178.

² Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): E. P. 250555, F. P. 613806, Chem. Zbl. 1927 II, 1086.

³ J. H. SIMONS, A. C. MEUNIER: J. Amer. chem. Soc. 63, 1921 (1941); Chem. Zbl. 1942 I, 477. Fluorwasserstoff ist nur bei sekundären Olefinen brauchbar; tertiäre Olefine werden polymerisiert.

⁴ Zum Beispiel J. KONDAKOFF: Ber. dtsch. chem. Ges. 26, Ref. 1012 (1893); 25, Ref. 864 (1892); J. prakt. Chem. (2) 48, 467 (1893). — H. MEERWEIN: Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 896. — Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): DRP. 208487, Chem. Zbl. 1909 I, 1282.

⁵ Siehe Anm. 6, S. 91.

⁶ Zum Beispiel H. MEERWEIN: Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 411 (1933); Chem. Zbl. 1933 I, 2385. — H. MEERWEIN, W. PANNWITZ: J. prakt. Chem. 141, 126 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 1528. — T. B. DORRIS, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 56, 2689 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 2348. — TH. B. DORRIS, F. J. SOWA: J. Amer. chem. Soc. 60, 358, 656 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 3231, 3232. — B_2O_3 : LUDWIG SCHMIDT: DRP. 401870, 406768, Chem. Zbl. 1925 I, 299, 1809; E. P. 306385, 306387, Chem. Zbl. 1929 II, 1219; DRP. 543429, Chem. Zbl. 1932 I, 3893. — MINORU IMOTO: Chem. Zbl. 1939 II, 645; 1940 I, 56, 1842, 1843; 1940 II, 270.

⁷ H. MEERWEIN: Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 896.

bildung erklären. Borfluorid bildet mit Essigsäure die Borfluoridessigsäure¹ $\text{BF}_3 \cdot 2\text{HOOC} \cdot \text{CH}_3$. Dieser sehr reaktionsfähige Komplex, der in seiner Stärke der Schwefelsäure gleicht, ist natürlich besonders befähigt, sich an die Doppelbindungssysteme anzulagern. So vereinigt sich Propylen² mit den verschiedenen organischen Säuren in Gegenwart von Borfluorid schon unter sehr milden Reaktionsbedingungen (bei 70° und 25 cm Hg Überdruck) zu den entsprechenden Isopropylestern. Mit zunehmender Acidität der Säure steigt die Esterbildung: bei der Essigsäure beträgt die Ausbeute 7%, bei der Monochloressigsäure 34,2%, bei der Dichloressigsäure 39,5% und bei der Trichloressigsäure 48,8%.

Es muß nun bei diesen als Katalysatoren verwendeten Stoffen hervorgehoben werden, daß sie nicht spezifisch wirken, sondern daß sie nicht nur die Anlagerung der Säuren an die Olefine, sondern auch die Polymerisation der Olefine katalysieren. Bei der technischen Verwendung derartiger Katalysatoren ist demnach durch die Wahl entsprechender Bedingungen dafür vorzusorgen, daß die Anlagerungsreaktion vorherrscht und die immer daneben laufende Polymerisationsreaktion zurückgedrängt wird.

Die Anlagerung organischer aliphatischer Säuren an Olefine gelingt je nach der Struktur der Olefine verschieden leicht: am leichtesten reagieren trialkylierte oder asymmetrisch dialkylierte Äthylene, das sind Äthylene, die ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweisen. Diese durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichneten Äthylene bilden schon mit Chlorzink allein Komplexverbindungen; sie reagieren in Gegenwart der entsprechenden Katalysatoren (siehe S. 91, 92) schon in der Kälte mit den organischen Säuren, wobei die Ester der tertiären Alkohole entstehen³.



Die Anlagerung organischer Säuren an sekundäre Olefine vollzieht sich wesentlich schwerer. Die sich bildenden Ester der sekundären Alkohole sind beständiger und auch technisch wertvoller als die bei höheren Temperaturen vielfach unbeständigen Ester der tertiären Alkohole. Die Anlagerung kann hier sowohl in der flüssigen Phase, als auch in der Gasphase erfolgen.

Eine ausführliche Schilderung der mit der Darstellung von sekundärem Butylacetat und Amylacetat zusammenhängenden Fragen liegt von T. W. EVANS, K. R. EDLUND und M. D. TAYLOR⁴ vor.

Bei ihrem der technischen Estergewinnung angepaßten Verfahren gehen sie von einem Kohlenwasserstoffgemisch aus, das aus dem Olefin und gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht. Die Anlagerung der Säure an das Olefin wird durch 95% Schwefelsäure katalysiert, wobei die Reaktion nach zweistündigem Rühren bei 60° beendet ist. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß sich am Ende der Reaktion zwei Flüssigkeitsschichten bilden. Die obere Flüssigkeitsschicht enthält neben dem Ester und dem gesättigten Kohlenwasserstoff nur wenig Schwefelsäure, Essigsäure, polymerisierten Kohlenwasserstoff und eventuell

¹ H. MEERWEIN und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 411 (1933); Chem. Zbl. **1933 I**, 2385. — H. MEERWEIN, W. PANNWITZ: J. prakt. Chem. **141**, 126 (1934); Chem. Zbl. **1935 I**, 1528.

² T. B. DORRIS, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. **56**, 2689 (1934); Chem. Zbl. **1935 I**, 2347.

³ A. BEHAL, DESGREZ: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **114**, 676 (1892). — J. KONDAKOFF: Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, Ref. 1012 (1893).

⁴ Ind. Engng. Chem. **30**, 55 (1938); Chem. Zbl. **1938 II**, 173. — Siehe weiter N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: F. P. 778418, Chem. Zbl. **1935 II**, 123.

Diäthylsulfat. Die untere Flüssigkeitsschicht enthält die Schwefelsäure und überschüssige Essigsäure und kann nach Abtrennung der oberen Schicht sofort wieder als Katalysatorflüssigkeit verwendet werden.

Während die meisten Schwefelsäure als Katalysator verwendenden Verfahren wasserfreie oder hochkonzentrierte organische Säuren benützen¹, kann man nach H. SUIDA² bei erhöhtem Druck (über 10 at) und bei um 150° liegenden Temperaturen auch die Säureanlagerung mit *verdünnten*, etwa 15% organischen Säuren durchführen³, wobei man allerdings neben dem Ester auch den entsprechenden Alkohol erhält.

Die Anlagerung der organischen Säuren an die einfachsten Olefine, wie Äthylen, Propylen und Butylen, gelingt, wie die folgenden Beispiele zeigen, in der flüssigen Phase und in der Gasphase nur bei erhöhten Temperaturen und Drucken. Als brauchbare Katalysatoren wurden hier genannt: mit **Schwefelsäure** aktivierte **Silicate**⁴, mit **Phosphorsäure** getränkte und dann bei Temperaturen zwischen 180—300° calcinierte **Kieselsäure** (Kieselgur)⁵; dieselben Mischkontakte, die bei Temperaturen über 250° und Drucken über 20 at Alkohol an Olefine anlagern, können auch zur Bildung von Methylacetat aus Äthylen und Essigsäure verwendet werden⁶. In gleicher Weise können auch Salze von Säuren, die stärker sind als die anzulagernde organische Säure, bei höheren Temperaturen (etwa 150°) und erhöhtem Druck die Anlagerung von Essigsäure an niedrigmolekulare Olefine katalysieren⁷. Weiter ist es nach H. DREYFUS⁸ möglich, Essigsäure an Äthylen bei Temperaturen zwischen 200° und 800° anzulagern, wenn dem Dampfgemisch als Katalysator Lösungen oder Suspensionen von **Phosphinen** [P(R₁R₂R₃)], **quartären Phosphoniumbasen** und ihren Salzen [HOP(R₁R₂R₃R₄)] oder **Triphosphinoxyden** (O=P[R₁R₂R₃]) zugesetzt werden. In Gegenwart von **Goldchlorid**, das auf aktiver Kohle niedergeschlagen ist, oder in Gegenwart von fein verteiltem sublimiertem **Eisenchlorid** oder **Siliciumchlorid** kann man nach einem Patente der I. G. Farbenindustrie AG.⁹ bei 500° und 50 at aus Äthylen und Essigsäure Äthylacetat herstellen. Bei 225° und 71 at bildet sich aus Äthylen und Essigsäure Äthylacetat, wenn man das Dampfgemisch über auf Silicagel niedergeschlagene **Phosphorwolframsäure** oder über einen **Chromphosphorsäurekontakt** leitet¹⁰.

¹ Zum Beispiel J. W. WOOLCOCK, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 334228, Chem. Zbl. 1931 I, 152; DRP. 567117, Chem. Zbl. 1933 I, 1842; Can. P. 305196, Chem. Zbl. 1934 I, 1709. — G. H. COLEMAN: Dow. Chemical. Corp.: Amer. P. 2021851, Chem. Zbl. 1936 I, 1505. — H. S. DAVIS, A. W. FRANCIS, SOCONY Vacuum Oil Comp. Inc.: Amer. P. 2079652, Chem. Zbl. 1937 II, 2261.

² I. G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 1836135, Chem. Zbl. 1932 II, 1692.

³ Als Katalysator dienen starke Säuren (**HCl**, **H₂SO₄**, **H₃PO₄**, **Benzol-** oder **Naphthalinsulfonsäure**, **Trichloressigsäure**) in einer Menge von 5% des Gewichtes der organischen Säure, außerdem gegebenenfalls Metallsalze, wie z. B. **Silber-** oder **Kupfer-**salze.

⁴ Propylen und Benzoesäure ergeben in Gegenwart von **Tonsil** bei 50—60 at Benzoesäureisopropylester. K. SCHÖLLKOPF, Rheinische Kampferfabrik: E. P. 319205, Chem. Zbl. 1930 I, 736.

⁵ VL. IPATIEFF, Universal Oil Products Company: Amer. P. 2018065, Chem. Zbl. 1936 I, 1156; A. P. 1960631, 1993512, 1993513, F. P. 773654, Chem. Zbl. 1935 II, 3338.

⁶ Siehe S. 72; I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 710846, Chem. Zbl. 1932 I, 288.

⁷ Zum Beispiel **ZnCl₂**, **FeCl₃**, **K₂SO₄**, **Manganacetat** oder **aktive Kohle**. P. K. FROELICH, L. P. BREZINSKI, Standard Oil Development Co.: Amer. P. 1951747, Chem. Zbl. 1934 II, 512.

⁸ E. P. 478213, Chem. Zbl. 1938 I, 3111; E. P. 485108, Chem. Zbl. 1938 II, 2350.

⁹ F. P. 774342, Chem. Zbl. 1935 I, 2732.

¹⁰ W. A. LAZIER, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2174985, Chem. Zbl. 1940 I, 1423.

Durch Überleiten von Gemischen von *Propylen* und Essigsäuredampf bei 110° über aktive Kohle, die mit **Phosphorsäure** vorbehandelt ist, bildet sich der entsprechende Essigester¹.

Die Anlagerung *aromatischer* Säuren an Olefine kann gleichfalls mit Borfluoridkatalysatoren herbeigeführt werden². Benzoesäure und Propylen gibt mit **Borfluoridessigsäure** unter milden Reaktionsbedingungen in etwa 88% Ausbeute den Benzoesäureisopropylester. Auch substituierte Benzoesäuren oder Phenyllessigsäure können sich an Olefine anlagern, wobei sekundäre oder tertiäre Ester entstehen³.

Ein eingehendes Studium der Anlagerung von *Salicylsäure* an Propylen unter dem Einfluß von **Borfluoriden** hat ergeben, daß die Zwischenprodukte dieser Alkylierungsreaktionen bei der Salicylsäure nicht die Alkoxyverbindungen, sondern die Isopropylester sind. Es lagert sich demnach hier die Carboxylgruppe leichter an das Olefin an als die Hydroxylgruppe⁴.

Nach K. VIERLING⁵ kann man bei Temperaturen, die zwischen 80—300° (10—60 at) liegen, Carbonsäuren⁶ an ungesättigte Kohlenwasserstoffe⁷ anlagern, wenn man Borfluorid als Katalysator verwendet und in Gegenwart eines Metalles, wie Kupfer, Nickel oder Silber, z. B. in einem Kupferautoklaven arbeitet.

2. Terpene und hydroaromatische Verbindungen.

Die Anlagerung organischer Säuren an Terpene, besonders Camphen und Pinen, ist ein seit langem bekannter, auch technisch bedeutungsvoller Prozeß. Allerdings handelt es sich hier nicht um reine Anlagerungsreaktionen, sondern es treten dabei meist auch Umlagerungen auf, da die primären Anlagerungsprodukte unter den üblichen Reaktionsbedingungen mit den Umlagerungsprodukten in einer Gleichgewichts-isomerie stehen. Starke organische Säuren, z. B. 2-Chlorcymolsulfonsäure oder Trichloressigsäure vereinigen sich mit Camphen schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne Mitwirkung von Katalysatoren. Die schwächeren organischen Säuren lagern sich entweder bei höheren Temperaturen⁸ oder unter Mitwirkung eines Katalysators an das Camphen an. J. BERTRAM und H. WALBAUM⁹ haben aus dem Camphen mit Eisessig unter dem katalytischen Einfluß von **Schwefelsäure** (50%) das Isoborneolacetat gewonnen. Seitdem ist diese Reaktion sogar häufig zur Identifizierung von Terpenkohlenwasserstoffen verwendet worden.

¹ E. H. STRANGE, TH. KANE: F. P. 752008, Chem. Zbl. 1933 II, 3917. In diesem Patent sind folgende weitere Stoffe als Katalysatoren genannt: Mineralsäuren, die bei der Reaktionstemperatur nicht flüchtig sind, wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , dann Metallsalze auf porösen Trägern, und zwar: **Chloride, Bromide, Phosphate, Sulfate** des **Zn, Al, Hg, Cu, Cd, Bi, Sb**.

² W. J. CROXALL, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 56, 2054 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 386. — TH. B. DORRIS, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 56, 2689 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 2348.

³ TH. B. DORRIS, FR. J. SOWA: J. Amer. chem. Soc. 60, 358 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 3231.

⁴ W. J. CROXALL, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 56, 2054 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 386; J. org. Chemistry 2, 253 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 2168; J. Amer. chem. Soc. 57, 1549 (1935); Chem. Zbl. 1936 I, 541.

⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 2198046, Chem. Zbl. 1942 I, 420.

⁶ Zum Beispiel Essig-, Butter-, Palmitin-, Montan-, Abietin-, Milch-, Chloressigsäure, weiter Bernsteinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Sulfophthalsäure, Naphthoesäure, Benzoesäure, Chlor-benzoesäure.

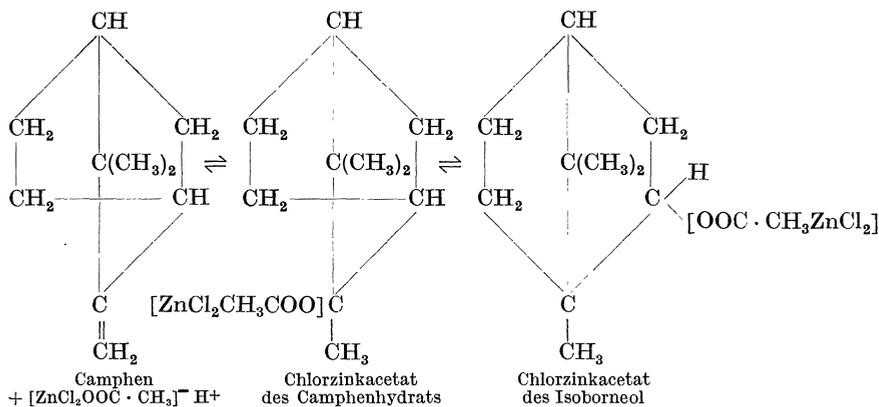
⁷ Zum Beispiel Äthylen, Propylen, Isobutylen, Trimethyläthylen, Dodecylen, Cyclohexen, Butadien, 1,4-Dibrombutadien, Styrol, Chlorstyrol, Chloryclohexen.

⁸ Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): E. P. 250551, F. P. 613806, 613854; Chem. Zbl. 1927 II, 1086.

⁹ J. prakt. Chem. (2) 49, 1 (1894). — Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): E. P. 250555, F. P. 613806, Chem. Zbl. 1927 II, 1086. — O. ASCHAN: Chem. Zbl. 1919 I, 935.

Außer Schwefelsäure können auch die anderen früher genannten Katalysatoren¹, wie **Sulfonsäuren**, **Phosphorsäure**, **Metallsalze (Chlorzink)**, **Metallechloride**, **Borsäure** und ihre Derivate zu diesen Anlagerungsreaktionen verwendet werden. Dafür gibt es eine große Anzahl verschiedener Literaturangaben und Patente².

Die Wirkung des **Chlorzinks** als Katalysator bei der Anlagerung von Essigsäure oder anderen organischen Säuren an Camphen beruht nach H. MEERWEIN³ darauf, daß sich zuerst aus Chlorzink und Essigsäure die komplexe Chlorzinkessigsäure bildet, die in ihrer Stärke den Mineralsäuren nahekommt. Die Chlor-



zinkessigsäure lagert sich an das Camphen an, wobei sich zuerst der Chlorzinkessigsäureester des Camphenhydrats bildet, der sich dann rasch in das Chlorzinkacetat des Isoborneols umlagert. Die Anlagerungs- und Umlagerungsgeschwindigkeit steht in direktem Zusammenhang mit der Stärke der Säure; da die komplexe Chlorzinkessigsäure viel stärker ist als z. B. die Hydroxosäure des Zinks oder die Trichloressigsäure, ist sie für die Anlagerung und für die Umlagerung der primären Produkte viel wirksamer als die genannten Säuren. Durch die Bildung der komplexen Chlorzinkessigsäure wird die Stärke der Essigsäure so vergrößert, daß nicht nur die Anlagerung, sondern wegen der starken Dissoziation des Anlagerungsproduktes auch die Umlagerung des Kations eintritt. G. BRUS und J. VÉBRA⁴ haben die Bildung einer Reihe von Komplexverbindungen aus Bornylacetat und Isobornylacetat mit den Katalysatoren beschrieben, die die Anlagerung der Säuren an das Camphen und die Umlagerung des Primärproduktes vermitteln. In der letzten Zeit hat MINORU IMOTO⁵ in einer vergleichenden Untersuchung die Wirkung der **Borsäure** und ihrer Derivate auf die Anlagerung von Essigsäure an Camphen beschrieben⁶.

¹ Siehe S. 91, 92 ff.

² Zum Beispiel F. W. SEMMLER, E. W. MAYER: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2012 (1911). — D. E. TSAKALATOS, B. PAPACONSTANTINOU: Chem. Zbl. **1918 II**, 24.

³ Liebige Ann. Chem. **455**, 227, 241 (1927); Chem. Zbl. **1927 II**, 896.

⁴ Zum Beispiel H_3PO_4 , $H_4P_2O_7$, H_3AsO_4 , PCl_5 , $SbCl_5$, $BiCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$. G. BRUS, J. VÉBRA: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **191**, 267, 667 (1930); Chem. Zbl. **1930 II**, 2127; **1931 I**, 76.

⁵ J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. **42**, 230 ff. B (1939); Chem. Zbl. **1940 I**, 1842.

⁶ Camphen liefert bei 46stündigem Erhitzen auf 110—120° mit Eisessig ohne Zusatz eines Katalysators nur 12,4% Ester. Borsäure und Borsäure-Wasser-Gemische in der Kälte liefern höchstens 5,7% Isobornylacetat. Erhitzen mit Essigsäure und Borsäureanhydrid auf 110—120° liefert bis 32% Ester. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Borsäure auf 110—120° gibt bis 65,1% Ester, mit Boressigsäureanhydrid 66,3% und mit Borsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid bis zu 69% Ester. Ein Zusatz von 80proz. Schwefelsäure im Sinne der BERTRAM-WALBAUMSchen Reaktion führt bis zu 95,2% Esterausbeuten. Siehe auch Anm. 6, S. 92.

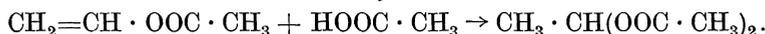
In ähnlicher Weise hat MINORU IMOTO¹ auch die Verfahren von L. SCHMIDT² nachgearbeitet, in denen die Anlagerung organischer Säuren an *Pinen* in Gegenwart von **Borsäure**verbindungen beschrieben wurde. Dabei ergab sich, daß neben den erwarteten Estern des Isoborneols und Borneols noch eine ganze Reihe verschiedener Nebenprodukte festgestellt werden konnte³.

Die katalytische Wirkung von **Borfluoridessigsäure** auf die Anlagerung von Essigsäure an *Cyclohexen* zu Cyclohexylacetat bei 80° haben H. L. WUNDERLY und F. J. SOWA⁴ eingehend untersucht. Die höchste Ausbeute (etwa 70%) konnte erzielt werden, wenn mehr als 6% Borfluorid zugesetzt wurde. Bei Borfluoridkonzentrationen um 18% traten in immer größerem Umfange Polymerisationsreaktionen ein.

3. Diene.

Die Anlagerung organischer Säuren an Butadien oder in Stellung 2 substituierter Butadiene in Gegenwart von Kondensationsmitteln, wie **Schwefelsäure**, **Chlorzink** oder **Kaliumbisulfat**, hat die *Chemische Fabrik auf Aktien* (vorm. *E. Schering*)⁵ beschrieben. Aus Isopren und Essigsäure bildet sich unter dem Einflusse von Schwefelsäure ein Methyl-butenol-acetat, das nach den Angaben der Firma vielleicht das Acetat des 2-Methyl-buten-3-ols-2 sein dürfte⁶.

4. Vinylester.



Die Anlagerung organischer Säuren an Vinylester unter Bildung von Äthyliden-diestern erfolgt nach den Angaben der *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron*⁷ schon durch Erhitzen der Komponenten, eventuell unter erhöhtem Druck. Die Anlagerung kann auch durch den Zusatz von ganz wenig konzentrierter **Schwefelsäure** oder trockenem **Chlorwasserstoff** beschleunigt werden. FR. W. SKIRROW und J. DICK⁸ bestätigen diese Angaben und verwenden als Katalysatoren zur Beschleunigung der Anlagerung in der Wärme **Quecksilbersalze**, **Schwefeldioxyd**, **Schwefeltrioxyd**, rauchende und konzentrierte **Schwefelsäure**.

5. Lactonbildung ungesättigter Säuren.

Die Lactonbildung von β - γ und γ - δ ungesättigten Säuren kann man als eine, insbesondere unter dem beschleunigenden Einflusse von verdünnter (50%) **Schwefelsäure** sich vollziehende, innermolekulare Säureanlagerung der Carboxylgruppe an die Doppelbindung ansehen. Diese Anlagerungsreaktionen werden neben anderen Faktoren vor allem durch folgende Umstände beeinflusst:

1. durch die Aktivierung der Doppelbindung, z. B. durch Alkylgruppen,
2. durch die vom Molekülbau aus bedingte Leichtigkeit der Annäherung der aktiven Zentren und

¹ Chem. Zbl. 1939 II, 645; 1940 I, 56, 1842; 1940 II, 270; 1941 I, 2659.

² DRP. 401870, 406768, Chem. Zbl. 1925 I, 299 1809; E. P. 306385, 306387, DRP. 543429, Chem. Zbl. 1929 II, 1219; 1932 I, 3893.

³ d- α -Pinen oder l- α -Pinen ergeben beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid und Eisessig ein Öl, das höchstens 45% Ester enthält; bei der Verseifung entstanden Borneol, Isoborneol und in geringen Mengen Fenchylalkohol. Als Nebenprodukte waren entstanden: Dipenten (Limonen), Camphen, p-Cymol, ein terpineolartiger Alkohol und ein polymeres Produkt.

⁴ H. L. WUNDERLY, F. J. SOWA: J. Amer. chem. Soc. 59, 1010 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 876.

⁵ DRP. 252160, Chem. Zbl. 1912 II, 1590.

⁶ BEILSTEIN: Erg.-Bd. 2, S. 64.

⁷ DRP. 313696, Chem. Zbl. 1919 IV, 664.

⁸ Shawinigan Laboratories, Ltd.: Amer. P. 1449918, Can. P. 228127, Chem. Zbl. 1923 IV, 770.

3. durch die Stabilität des sich bildenden Lactonringes.

Diese in diesem Sinne als Selbstaddition zu bezeichnende Lactonringschlußreaktion ungesättigter Säuren hat in der letzten Zeit besonders eingehend R. P. LINSTEAD¹ mit seinen Mitarbeitern untersucht und dabei die auf diesem Gebiete vor allem grundlegenden Arbeiten R. FITTIGS², E. HJELTS³ und F. FICHTERS⁴ ergänzt und ausgebaut.

In einigen besonders günstigen Fällen (z. B. Brenzterebinsäure) hat man bei β - γ -ungesättigten Säuren festgestellt, daß auch bei Abwesenheit von Schwefelsäure bei längerem Kochen oder Destillieren der Lactonringschluß zustande kommt. Viel schneller vollzieht sich die Lactonisierungsreaktion allerdings in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure. In diesen günstigsten Fällen ist die Lactonbildung schon in 15 Minuten in 50% Schwefelsäure in der Kälte beendet. In anderen Fällen empfiehlt es sich, entweder mit 50 proz. Schwefelsäure in der Hitze oder mit 60 proz. Schwefelsäure in der Kälte bzw. mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu arbeiten. Über den Einfluß der Säuren beim Lactonringschluß ungesättigter Säuren ist folgendes zu sagen: es ist bekannt, daß der Lactonringschluß bei vielen β - γ - bzw. γ - δ -ungesättigten Säuren bei der Behandlung mit rauchender Bromwasserstoffsäure eintritt, weil, wie E. HJELT sagt⁵, die betreffenden zunächst entstehenden bromsubstituierten gesättigten Säuren nicht existenzfähig sind oder äußerst leicht Bromwasserstoff unter Lactonbildung abgeben. Die Reaktion macht aus diesem Grunde den Eindruck, als ob sie unter dem Einflusse der Säuren unmittelbar vor sich gegangen wäre. Mit der gleichen Leichtigkeit, mit der sich die Wasseranlagerung an entsprechende ungesättigte Kohlenwasserstoffe (siehe z. B. S. 40) vollzieht, gelingt es auch mit verdünnter Schwefelsäure aus β - γ -ungesättigten Säuren zu den γ -Lactonen zu kommen. HJELT meint, daß sich dabei zunächst auch wieder die entsprechenden Oxysäuren bilden, die unter dem bekannten katalytischen Einfluß der H-Ionen unter Wasserabspaltung in das Lacton übergehen⁶. R. P. LINSTEAD⁷ hingegen hält die in den günstigsten Fällen schon durch direktes Kochen erreichbare Lactonbildung der ungesättigten Säuren für einen einfachen Selbstanlagerungsprozeß der Carboxylgruppe, der auch durch den Einfluß der Schwefelsäure nicht komplizierter wird, d. h. etwa unter intermediärer Bildung von Oxysäuren mit nachfolgender Wasserabspaltung erfolgt; er begründet diese Ansicht dadurch, daß z. B. aus ungesättigten Säuren der β -Methylpentensäurereihe Oxysäuren gewonnen werden konnten, die langsamer den Lactonring schlossen, als die ungesättigten Säuren das Lacton zu bilden in der Lage waren. Jedenfalls ist der Mechanismus der Lactonbildung aus ungesättigten Säuren und damit auch das Wesen des beschleunigenden Einflusses der Säuren auf diese Reaktion noch nicht als endgültig geklärt anzusehen.

¹ J. chem. Soc. [London] 1932, 115 Chem. Zbl. 1932 I, 1654. — E. J. BOORMAN, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1933, 577; Chem. Zbl. 1933 II, 1864. — Siehe auch noch die folgenden Literaturangaben.

² Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2658, 2677 (1894); Liebigs Ann. Chem. 283, 47, 51 (1894).

³ Über die Lactone. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge Bd. 8, S. 111ff. Stuttgart: Enke 1903. — Siehe auch E. OTT: Untersuchungen über Lactone. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge Bd. 26, S. 1—36. Stuttgart: Enke 1922.

⁴ Siehe z. B. F. FICHTER, A. KIEFER, W. BERNOULLI: Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4710 (1909).

⁵ Über die Lactone, S. 114. Stuttgart: Enke 1903.

⁶ Über die Lactone, S. 104. Stuttgart: Enke 1903.

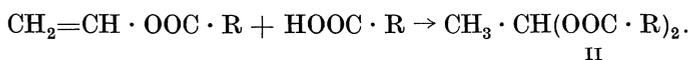
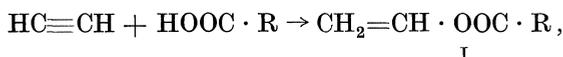
⁷ G. A. R. KON, R. P. LINSTEAD, J. M. WRIGHT: J. chem. Soc. [London] 1934, 599; Chem. Zbl. 1934 II, 599.

Über den Einfluß der Substitution der Doppelbindung auf die Leichtigkeit und die Richtung des Lactonringschlusses bei ungesättigten Säuren liegt ein sehr umfangreiches Material vor¹. Auch die unter dem Einflusse von Schwefelsäure erst nach einer entsprechenden Umlagerung mögliche Lactonbildung bei einer Reihe von α - β -ungesättigten Säuren hat in der letzten Zeit insbesondere R. P. LINSTED eingehend untersucht².

II. Anlagerung an dreifache Atombindungen.

1. Acetylen.

Organische Säuren können sich in zwei Reaktionsstufen an Acetylen anlagern:



Zuerst bildet sich der Vinylester (I), aus dem dann durch Anlagerung eines zweiten Säuremoleküls der Äthyliden-diester (II) entstehen kann. Beide Anlagerungsstufen sind technisch wertvoll; die Vinylester dienen als Ausgangsmaterial für Kunststoffe, das Äthylidendiacetat als Zwischenprodukt bei der Essigsäureanhydridgewinnung. Die Anlagerung der wasserfreien organischen Säuren an Acetylen und seine Derivate kann sowohl in der flüssigen Phase, als auch in der Gasphase erfolgen.

a) Reaktionen in der flüssigen Phase.

Bei den in *flüssiger* Phase sich abspielenden Verfahren benützt man meist **Quecksilbersalze** als Katalysatoren für die Anlagerung. Nach den Angaben der *Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron*³, die das erste Patent in dieser Richtung erhielt, kann man organische Säuren an Acetylen in Gegenwart von Quecksilbersalzen anlagern; außerdem können noch kleine Mengen katalytisch wirkender Stoffe zugesetzt werden, die den Eintritt der Reaktion erleichtern, z. B. **Schwefelsäure**, aber auch **saure Salze**. Dabei entstehen bei den in dem Patente gewählten Bedingungen neben geringen Mengen des Vinylesters in beinahe quantitativer Ausbeute⁴ die Äthylidendiester. In einzelnen Fällen, wie z. B. bei der Anlagerung von Trichloressigsäure, bildet sich nur der Vinylester.

Die erste kontinuierlich arbeitende Synthese des Vinylacetats hat das *Consortium für elektrochemische Industrie*⁵ entwickelt. Dabei wird der Vinylester sofort nach seiner Entstehung aus dem Reaktionsgemisch entfernt, bevor er sich noch in den Äthylidendiester weiterverwandeln kann. Dies geschieht praktisch dadurch, daß man überschüssiges Acetylen bei entsprechenden Temperaturen durch das den Katalysator enthaltende Reaktionsgemisch leitet und den Vinylester sofort nach seiner Entstehung aus dem Reaktionsgemisch austreibt.

¹ Siehe z. B. R. P. LINSTED, H. N. RYDON: J. chem. Soc. [London] **1933**, 580 Chem. Zbl. **1933** II, 1865. — E. J. BOORMAN, R. P. LINSTED: J. chem. Soc. [London] **1935**, 258; Chem. Zbl. **1935** I, 3926.

² J. chem. Soc. [London] **1932**, 115; Chem. Zbl. **1932** I, 1654. — Siehe weiter z. B. R. FITTIG: Liebigs Ann. Chem. **283**, 51 (1895). — F. FICHTER, A. KIEFER, W. BERNOULLI: Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 4710 (1909) bzw. A. SHUKOW, P. SCHESTAKOW: J. russ. physik.-chem. Ges. **40**, 830 (1908); Chem. Zbl. **1908** II, 1414.

³ DRP. 271381, Chem. Zbl. **1914** I, 1316.

⁴ Essigsäure liefert neben geringen Mengen Vinylacetat Äthylidendiacetat; Propionsäure gibt Äthylidendipropionat (siehe S. 82).

⁵ DRP. 483780, F. P. 594 219, E. P. 231 841, Chem. Zbl. **1926** II, 1333; **1929** II, 3251.

Die Isolierung der Vinylester kann eventuell auch durch Ausschütteln mit Lösungsmitteln oder durch Abdestillieren unter normalem oder vermindertem Drucke erfolgen. Neben den Quecksilbersalzen setzt man auch bei diesem Verfahren eine kleine Menge einer starken Säure, z. B. **Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure** oder **Benzolsulfonsäure**, zu.

In der Folgezeit sind diese beiden Verfahren sowohl hinsichtlich der Darstellung und der Natur der Quecksilberkatalysatoren, als auch hinsichtlich der katalytisch wirksamen Stoffe, die den Eintritt der Reaktion erleichtern, wie die folgenden Beispiele zeigen, vielfach variiert worden.

G. O. MORRISON und T. P. GLADSTONE SHAW¹ haben darauf hingewiesen, daß man die Bildung von Vinylacetat und Äthylidendiacetat nicht nur durch die Verweilzeit des Vinylacetats im Reaktionsraum, sondern auch durch die Natur und die Herstellungsmethode des Katalysators beeinflussen kann. Bei der Verwendung von **Quecksilbersulfat**katalysatoren, die aus Quecksilberoxyd und Schwefelsäure oder Oleum hergestellt wurden, bildete sich in überwiegendem Ausmaße Äthylidendiacetat. Bei der Verwendung von Quecksilberoxyd und Phosphorsäure oder beim Arbeiten mit Katalysatoren, die unter besonderen Bedingungen z. B. aus Quecksilberoxyd und Sulfoessigsäure enthaltender Schwefelsäure gewonnen wurden, bildeten sich hauptsächlich Vinylester. Es empfiehlt sich, die Katalysatoren im Reaktionsgefäß selbst herzustellen und die Verweilzeit im Reaktionsraum auf die Bildung des gewünschten Produktes abzustellen.

Nach H. W. MATHESON und FR. W. SKIRROW² bildet sich aus Katalysatoren, die aus Quecksilberacetat und Acetylschwefelsäure unter Ausschluß von Wasser hergestellt wurden, unter entsprechender Wahl der Reaktionsbedingungen bei niedrigen Temperaturen (bis 35°) Vinylacetat und bei höheren Temperaturen (80–90°) Äthylidendiacetat, neben geringen Mengen von Vinylacetat. Auch mit Katalysatoren, die aus **Quecksilbersulfat**, Sulfoessigsäure und Essigsäureanhydrid hergestellt waren, erhält man bei niedrigen Temperaturen (5–15°) vorwiegend Vinylacetat³, während nach einem mit ähnlichen Katalysatoren arbeitenden Verfahren bei einer Arbeitstemperatur von 80–90° hauptsächlich Äthylidendiacetat⁴ gewonnen werden soll. Frisch in der Reaktionslösung erzeugtes **Quecksilberorthophosphat** ergibt nach FR. W. SKIRROW und G. O. MORRISON⁵ bei etwa 78° Vinylacetat, während die Anwesenheit anderer Phosphorsäuren als H₃PO₄ die Bildung größerer Äthylidendiesteremengen begünstigt. Für die Bildung von Vinylestern können nach W. J. TOUSSAINT⁶ auch die Quecksilberverbindungen von Heteropolysäuren⁷ verwendet werden. Sie sind in einer Menge von 0,005–1% bei Temperaturen um 50° wirksam.

¹ Siehe Trans. electrochem. Soc. **63** (1933); Chem. Zbl. **1933 II**, 131.

² Can. Electro-Products Co, Ltd.: Amer. P. 1720184, Chem. Zbl. **1929 II**, 1467. — FR. SKIRROW, G. O. MORRISON, Can. Electro-Products Comp. Ltd.: F. P. 671558, 671558, Chem. Zbl. **1930 II**, 134.

³ Imp. Chem. Ind. Ltd.: EP. 351318, Chem. Zbl. **1931 II**, 1754.

⁴ Société Chimique des Usines du Rhône: E. P. 252632, 252640, Chem. Zbl. **1926 II**, 1689. Hg-Salz der H₂SO₄, Sulfoessigsäure, Benzol- oder Naphthalinsulfosäure in Gegenwart der dem Quecksilbersalz entsprechenden starken Säure sind 5% Essigsäureanhydrid.

⁵ Can. Electro-Products Co. Ltd.: Amer. P. 1710197, Chem. Zbl. **1929 II**, 3068; Amer. P. 1710181, Chem. Zbl. **1929 II**, 3068.

⁶ Carbide u. Carbon Chemicals Corp.: E. P. 490334, Chem. Zbl. **1938 II**, 3744; F. P. 827757, Chem. Zbl. **1938 II**, 3745.

⁷ **Quecksilbersalze der Silico-wolframsäure, Phosphor-wolframsäure, Silico-molybdänsäure, Phosphor-molybdänsäure, Kobalt-molybdän-phosphor- oder Bor-wolframsäure.**

Zu den Stoffen, die bei der Essigsäureanlagerung den Eintritt der Reaktion erleichtern, gehören auch verschiedene Borverbindungen. W. WEIBEZAHN¹ hat gezeigt, daß bei Gegenwart von **Borfluorid**² die Quecksilberkatalysatoren längere Lebensdauer und höhere Wirksamkeit erreichen. Wenn neben dem Borfluorid noch geringe Mengen **Fluorwasserstoff** vorhanden sind, wird nach O. NICODEMUS und W. WEIBEZAHN³ die Reaktionsdauer verkürzt und die Lebensdauer der Katalysatoren verlängert. An Stelle von fertigem Borfluorid kann man auch ein Gemisch von **H₃BO₃** und **HF** zusetzen⁴; nach H. LANGE und O. DORRER⁵ kann auch **Borfluoridessigsäure** an Stelle von Borfluorid verwendet werden. In gleicher Weise wirkt auch die **Dioxy-fluorborsäure** [HBF₂(OH)₂]⁶. Die Bildung der Vinylderivate höherer Fettsäuren von der Valeriansäure aufwärts erfolgt nach W. REPPE⁷ in flüssiger Phase bei höheren Temperaturen (160—180°) und Drucken (10—25 at) unter dem katalytischen Einfluß von **Zink-** und **Cadmiumsalzen** der organischen Säuren. Dabei kann man sowohl mit Lösungsmitteln für die Säuren, als auch mit Acetylen arbeiten, das mit inerten Gasen, wie Stickstoff, verdünnt ist.

Auch bei den Verfahren, die nach Anlagerung von 2 Molekülen der organischen Säure an Acetylen zu Äthyliden-diestern führen, sind verschiedene Variationen der Zusammensetzung und Herstellung der katalysierenden Stoffe beschrieben worden. Zur Vermeidung der schädlichen Wirkung freier Mineralsäuren auf die Reaktionsprodukte benützt die *Soc. Chimique des Usines du Rhône*⁸ statt der freien Säuren **Schwefelsäureester**, **Methylensulfat** (bei 40—65°) oder **Dimethylsulfat** (bei 70—80°); auch die **Quecksilbersalze** aliphatischer und aromatischer **Sulfonsäuren**⁹ sollen rasch, schon bei niedrigen Temperaturen (40—65°), die Aufnahme des Acetylen vermitteln. Dabei sind die *aliphatischen* Sulfonsäuren¹⁰ wirksamer als die aromatischen¹¹. In noch geringeren Konzentrationen soll ein Katalysator wirksam sein, der neben frisch bereitetem **Quecksilbersulfat** und **Sulfoessigsäure** mindestens 5% **Essigsäureanhydrid**, bezogen auf die angewandte Essigsäuremenge enthält. Durch diesen Katalysator soll es möglich sein, die Bil-

¹ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 582544, Chem. Zbl. 1933 II, 2456; Amer. P. 1912608, Chem. Zbl. 1933 II, 1092.

² Auf 100 Teile Essigsäure kommt 1 Teil Quecksilberoxyd und 2 Teile einer Mischung, bestehend aus 12 Teilen Borfluorid und 88 Teilen Essigsäure.

³ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 604640, Chem. Zbl. 1935 II, 2125 (auf 1000 Teile Methoxyessigsäure kommen 14 Teile HgO, 5 Teile BF₃ und 0,1 Teil HF; Reaktionstemperatur 29—34°). Über die Anlagerung von Halbestern der Dicarbonsäuren an Acetylen siehe O. NICODEMUS, H. LANGE, O. HORN, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 638003, Chem. Zbl. 1937 I, 2683.

⁴ O. NICODEMUS, W. WEIBEZAHN, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 636212, Chem. Zbl. 1937 I, 1276.

⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 637257, Chem. Zbl. 1937 I, 1276.

⁶ T. B. DORRIS, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 60, 656 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 3232. — Über die Darstellung und Verwendung der Dihydroxyfluorborsäure [HBF₂(OH)₂ oder HBO₂ + H₂F₂] siehe weiter: F. J. SOWA, J. W. KROEGER, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 57, 454 (1935); Chem. Zbl. 1935 I, 3769. — J. A. NIEUWLAND, F. J. SOWA, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2192015, Chem. Zbl. 1942 I, 815 bzw. H. MEERWEIN und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. (2) 154, 93 (1940).

⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 588352, E. P. 395478, Chem. Zbl. 1933 II, 3617. — Siehe weiter auch die Umsetzung des Tallöls mit Acetylen: W. REPPE, W. WOLFF, I. G. Farbenindustrie AG.: N. P. 63073, Chem. Zbl. 1941 I, 3011.

⁸ DRP. 322746, Chem. Zbl. 1920 IV, 437.

⁹ Soc. Chimique des Usines du Rhône: DRP. 334554, Chem. Zbl. 1921 II, 1019; DRP. 350364, Chem. Zbl. 1922 IV, 155.

¹⁰ **Sulfoessigsäure**, **Aldehyddisulfonsäure**, **Methionsäure**.

¹¹ **Benzolsulfonsäure**, **Naphthalinsulfonsäure**, **Camphersulfonsäure**.

dung teeriger Stoffe zu vermeiden¹. E. RABALD² verwendet organische **Quecksilbersulfonate** und freie organische **Disulfonsäuren**³ als Katalysatoren zur Darstellung von Äthylidendiacetat. Zur Erzielung möglichst wasserfreier Reaktionsgemische erzeugen H. W. MATHESON und FR. W. SKIRROW⁴ den Katalysator dadurch, daß sie Quecksilberoxyd in Essigsäure auflösen und daraus mit einer 70proz. SO₃ enthaltenden Schwefelsäure das Quecksilbersulfat fällen oder den Katalysator durch Einleiten von Schwefeltrioxyd in eine Quecksilberacetatlösung abscheiden. Um Verharzungen der Reaktionsprodukte zu verhindern, setzt H. WALTER⁵ den Quecksilberkatalysatoren geringe Mengen von Oxydationsmitteln, wie Kaliumbichromat, Ammoniumpersulfat oder Acetpersäure zu. Auch H. DREYFUS⁶ beschreibt den Zusatz von 2—15% eines Oxydationsmittels⁷ zu den Quecksilberkatalysatoren bei der Anlagerung organischer Säuren an Acetylen⁸.

Die bei den Anlagerungsreaktionen wirksamen Katalysatoren können auch auf oberflächenaktiven Stoffen niedergeschlagen und dann in der organischen Säure suspendiert verwendet werden. Metallsalze schwacher organischer Säuren, auf den Trägern niedergeschlagen, können die Reaktionsprodukte zersetzen oder kondensieren; man vermeidet derartige Erscheinungen, wenn man in diesen Fällen Metallsalze starker sauerstoffhaltiger Säuren verwendet. Nach H. WALTER⁹ kann man **Quecksilbersulfat** auf stark aktiver *Kieselsäure* niederschlagen und dann als Katalysator benützen. In ähnlicher Weise können auch **Phosphate** des **Zinks**, **Cadmiums** und **Silbers**, die auf mit H₃PO₄ oder P₂O₅ imprägnierter *Aktivkohle* niedergeschlagen sind, als Katalysatoren dienen¹⁰. *Japanischer saurer Ton* bietet, wie T. KUWATA und O. KATO¹¹ mitteilten, als Träger des Quecksilbersulfatkatalysators den Vorteil, daß nicht nur die Absorptionsgeschwindigkeit des Acetylen erhöht, sondern auch die Essigsäuremenge, die in Reaktion trat, verdreifacht wurde.

Den Übergang zu den in der Gasphase sich abspielenden Methoden bildet ein Verfahren von H. WALTER¹² zur Darstellung von Alkylidendiacetat, wonach bei entsprechenden Temperaturen ein Gemisch von Acetylen und Fettsäuredampf durch eine Lösung von Quecksilberoxyd in Essigsäure als Katalysator hindurchgeleitet wird.

¹ Soc. Chimique des Usines du Rhône: E. P. 252 632, Chem. Zbl. **1926 II**, 1689.

² C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H.: DRP. 692 354, Chem. Zbl. **1940 II**, 1649.—
C. F. Böhringer & Söhne G. m. b. H.: F. P. 770 154, Chem. Zbl. **1935 I**, 632.

³ **Methandisulfonsäure**, **Benzoldisulfonsäure**.

⁴ Can. Elektro-Products Co. Ltd.: Amer. P. 1 720 184, Chem. Zbl. **1929 II**, 1467.

⁵ Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt (vorm. Rößler): DRP. 556 775, Chem. Zbl. **1932 II**, 2725.

⁶ F. P. 808 712, Chem. Zbl. **1937 II**, 2597.

⁷ MnO₂, PbO₂, Pyrosulfate, Bichromate, Permanganate, Persulfate, MnSO₄, FeCl₃, Kaliumferricyanid.

⁸ Bei Temperaturen zwischen 50—80° leitet man Acetylen in eine Suspension, die auf 100 Teile Eisessig, 12 Teile Quecksilbersulfat und 1 Teil Mangansulfat enthält.

⁹ Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt (vorm. Rößler): DRP. 599 631, Chem. Zbl. **1935 II**, 2581. An Stelle von Quecksilbersulfat kann man auch andere Salze, z. B. Phosphate von Cadmium, Zink oder Silber, verwenden. — Siehe auch Verein f. chem. Industrie AG.: F. P. 666 042, Chem. Zbl. **1930 I**, 1367.

¹⁰ Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt (vorm. Rößler): Amer. P. 2 191 053, Chem. Zbl. **1940 II**, 1649.

¹¹ Chem. Zbl. **1936 II**, 3658; J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **39**, 127 B (1936).

¹² Verein f. chem. Industrie AG.: A. P. 1 669 384, E. P. 288 707, Chem. Zbl. **1928 II**, 290.

Wie aus verschiedenen Patenten hervorgeht, ist die Anlagerung ungesättigter Säuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, an Acetylen unter Bildung von Vinylestern und Äthylidendiestern mit Hilfe der gleichen Katalysatoren (Quecksilberverbindung und Säuren) und unter den gleichen Bedingungen wie bei den gesättigten Säuren¹ möglich. Es empfiehlt sich jedoch zur ungesättigten Säure polymerisationsverzögernde Stoffe, wie z. B. Hydrochinon, zuzusetzen².

b) Reaktionen in der Gasphase.

Die Anlagerung organischer Säuren an das Acetylen kann auch in der Gasphase erfolgen, wenn man Gemische des Dampfes der organischen Säuren mit Acetylen über erhitzte Kontakte leitet. Nach dem grundlegenden Verfahren des *Consortiums für elektrochemische Industrie*³ wurden als Katalysatoren Metalle⁴, deren Oxyde oder Salze genannt und dabei besonders das Cadmiumacetat und Zinkacetat hervorgehoben. Als Träger für die Katalysatoren dienen *Holzkohle*³, *Bimsstein*³, *aktive Kohle*³ und *Kieselgur*⁵. Man leitet z. B. gleiche Volumina von Essigsäuredampf und Acetylen über einen auf 200° erhitzten Kontakt aus aktiver Kohle, die mit Cadmiumacetat imprägniert ist. Aus den Kondensaten gewinnt man dann durch Rektifikation die Ester. Es ist dabei nach den Angaben von E. BAUM, H. DEUTSCH und W. O. HERRMANN⁵ zur Bildung der Vinylester notwendig, das Dampfgemisch möglichst *rasch* über die Kontakte zu leiten, damit der gebildete Vinylester noch durch einen starken Überschuß an Acetylen und Essigsäure verdünnt bleibt. Dabei treten selbstverständlich nur Bruchteile der angewandten Ausgangsmaterialien in Reaktion; nach Abscheidung des Vinylacetats können die restlichen Ausgangsmaterialien im Kreislauf wieder über die Kontakte geleitet werden. Dadurch soll es möglich sein, nicht nur die Nebenreaktionen zurückzudrängen, sondern auch die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Katalysatoren zu erhöhen. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, die durch Überhitzung der Katalysatoren eintreten können, und um gleichzeitig für eine entsprechende Abführung der Wärme zu sorgen, haben M. MUGDAN und TH. ROST⁶ den Katalysator in einem neutralen hochsiedenden Medium, z. B. Paraffinöl, suspendiert und bei entsprechenden Temperaturen (z. B. 250°) das Gemisch von Acetylen und Fettsäuredampf hindurchgeleitet, wobei eine 30% Vinylacetatlösung in Essigsäure entstand. Als Katalysator diente *aktive Kohle*, die mit Zinkacetat oder Cadmiumacetat imprägniert wurde⁷.

2. Alkine.

Die Anlagerung organischer Säuren an Alkine gelingt in der flüssigen Phase nach G. F. HENNION, D. B. KILLIAN, TH. H. VAUGHN und J. A. NIEUWLAND⁸ am besten in Gegenwart von Quecksilberoxyd und Borfluorid oder in Gegenwart von

¹ Zum Beispiel J. H. BROWN, J. ST. WATT, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 512806, Chem. Zbl. 1940 I, 1904. — K. H. W. TUERCK, Distillers Co. Ltd.: E. P. 527665, Chem. Zbl. 1941 II, 1210 (Vinylcrotonat).

² Zum Beispiel Röhm & Haas G. m. b. H.: F. P. 854616, Chem. Zbl. 1940 II, 1939.

³ E. BAUM, H. DEUTSCH, V. O. HERRMANN: DRP. 403784, E. P. 182112, F. P. 553076, Chem. Zbl. 1923 IV, 659; 1925 I, 293.

⁴ Zum Beispiel Zn, Hg, Mg, Ba, Cu, Ag, Ce, Ni, Fe und deren Verbindungen.

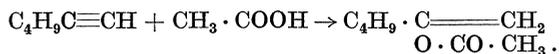
⁵ E. BAUM, H. DEUTSCH, W. O. HERRMANN, Consortium f. elektrochem. Industrie G. m. b. H.: DRP. 485271, F. P. 649455, Chem. Zbl. 1929 I, 2355; 1930 I, 583.

⁶ Consortium f. elektrochem. Industrie G. m. b. H.: DRP. 553071, Chem. Zbl. 1932 II, 1969.

⁷ Siehe auch S. N. USCHAKOW, JE. N. ROSSTOWSKI, I. A. ARBUSOWA: Chem. Zbl. 1941 II, 1007 über die Bildung von Vinylacetat an Zinkacetatkatalysatoren.

⁸ J. Amer. chem. Soc. 56, 1130 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 417. — G. F. HENNION, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 56, 1802 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 2672.

Dioxyfluorborsäure¹. Die Oxyacylgruppe lagert sich dabei nicht an das endständige Kohlenstoffatom der dreifachen Bindung an, sondern es bilden sich Alkylvinylester im Sinne der folgenden Formelbilder:



Über Vorschläge zur Erklärung der katalytischen Wirkung der Quecksilbersalze und Säuren bei der Anlagerung an die dreifache Bindung, die natürlich auch für die Anlagerung der organischen Säuren in Betracht zu ziehen sind, wurde schon früher berichtet (siehe S. 87)².

3. Vinylacetylen.

Die Anlagerung organischer Säuren an das Vinylacetylen in der flüssigen Phase ist von verschiedener Seite bearbeitet worden. J. H. WERNITZ³ lagert einfache aliphatische Säuren⁴ in Gegenwart von **Quecksilbersalzen** oder in Gegenwart von **Borfluorid** an das Monovinylacetylen an. Auf die Abscheidung des katalytisch wirkenden **Quecksilbersulfats** in feinsten Verteilung in Gegenwart von Sulfoessigsäure oder Benzolsulfosäure und Essigsäureanhydrid wird hierbei besonderer Wert gelegt. Die Anlagerungsreaktion wird von Nebenreaktionen begleitet, die zu harzigen Stoffen führen. In analoger Weise reagieren auch substituierte Monovinyl-



acetylene, wie $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CR}$, $\text{CH}_2=\text{CR} \cdot \text{C}\equiv\text{CH}$ und $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{C}\equiv\text{CR}_1$, mit organischen Säuren.

Einige russische Chemiker⁵ haben die Bildung der Ester des 2-Oxy-butadiens-1,3 unter verschiedenen Bedingungen beschrieben. Die Anlagerung der organischen Säuren kann bei Raumtemperatur in Gegenwart von Schwefelsäure erfolgen. Bessere Ausbeuten kann man aber dann erzielen, wenn man Quecksilberoxyd und Borfluorid in Gegenwart von **Methylalkohol** oder Quecksilberoxyd in Gegenwart der Komplexverbindung zwischen Borfluorid und **Äther** als Katalysatoren verwendet.

Nach einem Patente der *Dr. A. Wacker Gesellschaft f. elektrochem. Industrie G. m. b. H.*⁶ kann man die Anlagerung von Carbonsäuren an das Monovinylacetylen zu den Estern des 2-Oxy-butadiens-1,3 auch in der Gasphase durchführen. Es empfiehlt sich dabei in dem Temperaturbereich zwischen 120—250° mit einem 400—1000fachen Überschuß an Monovinylacetylen zu arbeiten. Den Carbonsäuren können geringe Mengen an Basen, wie **Pyridin** oder **Piperidin**, zugesetzt werden. Als Katalysatoren benützt man für diese Anlagerungsreaktion Metallsalze der verwendeten Carbonsäuren⁷.

¹ T. B. DORRIS, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. **60**, 656 (1938); Chem. Zbl. **1938 II**, 3232. Die Dioxyfluorborsäure wirkt langsamer und bewirkt in geringerem Ausmaße Polymerisationen.

² Über die Anlagerung von Essigsäure und organischen Säuren an Dimethyläthynylcarbinol unter dem Einflusse von $\text{HgO} + \text{BF}_3$ siehe J. F. FRONNING, G. F. HENNING: J. Amer. chem. Soc. **62**, 653 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 193 oder I. N. NASAROW: Chem. Zbl. **1942 I**, 740. — Über die Anlagerung von Essigsäure an Tetramethylbutindiol in Gegenwart von Borfluorid und Quecksilberphosphat oder Quecksilberacetat siehe JU. S. SALKIND, W. I. BARANOW: Chem. Zbl. **1941 II**, 2667.

³ J. Amer. chem. Soc. **57**, 204 (1935); Chem. Zbl. **1935 I**, 2345. — J. H. WERNITZ, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1963108, Chem. Zbl. **1936 I**, 2439.

⁴ Zum Beispiel Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Buttersäure.

⁵ A. L. KLEBANSKI, L. G. ZJURICH, J. M. DOLGOPOLSKI: Chem. Zbl. **1935 II**, 3843. A. L. KLEBANSKI, K. K. TSCHEWYTSCHALOW: Ebenda **1936 I**, 4219.

⁶ F. P. 843885, Chem. Zbl. **1939 II**, 4352.

⁷ Zum Beispiel **Zink-, Cadmium-, Blei-, Quecksilber-, Magnesium-, Barium-, Kupfer- oder Silbersalze der Fettsäuren.**

F. Anlagerung von Schwefel und schwefelhaltigen Verbindungen.

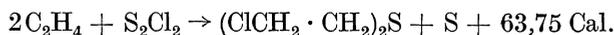
1. Anlagerung von Schwefel an ungesättigte Verbindungen.

Verschiedene Beispiele für die Anlagerung von Schwefel an Olefine haben S. O. JONES und E. EMMET REID¹ beschrieben, wobei allerdings die katalytischen Effekte bei diesen Reaktionen bis jetzt noch nicht ganz aufgeklärt werden konnten. Beim Durchleiten von Äthylen durch Schwefel, der auf 325° erhitzt ist, bilden sich Schwefelwasserstoff, 3% Äthylmercaptan, wenig Schwefelkohlenstoff und Diäthylsulfid. Äthylmercaptan, Äthylensulfid und wenig Diäthylsulfid kann man beim Durchleiten von Äthylen durch Diäthyltetrasulfid gewinnen, das auf 150° erhitzt wird. Bei 10stündigem Erhitzen der Olefine mit Diäthyltetrasulfid auf 180° bilden sich Mercaptane und sekundäre Sulfide. Wenn man Äthylen über *Pyrit* leitet, der auf 350° erhitzt ist, entsteht neben 1% Thiophen Schwefelwasserstoff und Äthylmercaptan. W. FRIEDMANN² hat in der Absicht, die Bildung des Asphaltens im Erdöl zu erforschen, die Anlagerung von Schwefel an Hexylen, Octylen und Hexadecylen bei erhöhten Temperaturen und Drucken näher untersucht.

Die katalytische Beschleunigung der Anlagerung von Schwefel an Kautschuk, die Vulkanisationsbeschleunigung, beschreibt Dr. BÖGEMANN in einem besonderen Beitrage (siehe S. 569).

2. Anlagerung von Schwefeldichlorid an Äthylen.

CH. ST. GIBSON und W. J. POPE³ haben angegeben, daß beim Einleiten von trockenem, alkoholfreiem Äthylen in reines Schwefeldichlorid bei höchstens 50° in Gegenwart hochaktiver, fein gepulverter und im Wasserstoffstrom getrockneter **Tierkohle** in befriedigenden Ausbeuten β, β -Dichlordiäthylsulfid, der bekannte Gelbkreuzgaskampfstoff, entsteht. Auch beim Einleiten von Äthylen in Schwefelmonochlorid, dem vorher etwas Dichlordiäthylsulfid zugesetzt wurde, vollzieht sich die Anlagerung bei 60°. Bei Gegenwart von *Eisen* unterbleibt die Anlagerungsreaktion.



3. Anlagerung von Schwefelwasserstoff.

a) an zweifache Atombindungen (Olefine, Terpene).

Die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Olefine unter Mitwirkung von Katalysatoren kann sowohl im statischen System, in der Bombe bei erhöhten Drucken und erhöhten Temperaturen, als auch im dynamischen System bei normalem Druck durch Überleiten eines Gemisches von Olefindampf und Schwefelwasserstoff über entsprechende Kontakte erfolgen. Die Anlagerung selbst kann entweder zu Thioverbindungen (Mercaptanen) oder zu Thioäthern führen.

Als Katalysatoren für die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Olefine sind in der Patentliteratur verschiedene Stoffe genannt worden, die die Anlagerung in der Bombe unter erhöhtem Druck und erhöhten Temperaturen vermitteln. Neben allgemeinen Angaben, in denen Absorptionsmittel, wie Fullererde, Holzkohle, Silicagel oder Mineralsäure in ziemlich weiten Konzentrationsbereichen (H_2SO_4 50—93%) als Katalysatoren⁴ angeführt werden, finden

¹ J. Amer. chem. Soc. **60**, 2452 (1938); Chem. Zbl. **1939 I**, 4921.

² Petroleum **11**, 693 (1916); Chem. Zbl. **1916 I**, 1285.

³ J. chem. Soc. [London] **117**, 271 (1920); Chem. Zbl. **1920 III**, 127. — FR. G. MANN, W. J. POPE: J. chem. Soc. [London] **121**, 594 (1922); Chem. Zbl. **1922 III**, 1081. — A. G. GREEN: Chem. Zbl. **1920 IV**, 131. — Siehe auch J. B. CONANT, E. B. HARTSHORN, G. O. RICHARDSON: J. Amer. chem. Soc. **42**, 585 (1919); Chem. Zbl. **1920 III**, 79.

⁴ E. M. JOHANSEN, Gray Processes Corp.: Amer. P. 1 836 170, 1 836 171, Chem. Zbl. **1932 I**, 1713.

sich auch Patentangaben, denen die näheren Bedingungen der Reaktion entnommen werden können. **Sulfide** von **Nickel**, **Eisen** und **Kobalt**, die auch auf Trägern niedergeschlagen sein können, vermitteln in Gegenwart wasserabspaltender, aber nicht polymerisierender oder kondensierender Verbindungen (z. B. Essigsäure-anhydrid) bei Temperaturen bis zu 300° und bis zu 250 at die Anlagerung, wobei neben Mercaptanen und Thioäthern auch Kohlenwasserstoffe gebildet werden¹. Da bei diesen Verfahren bei ziemlich hohen Temperaturen gearbeitet wird, ist es auch möglich, die Anlagerungsreaktion mit einer gleichzeitigen Depolymerisierung des Kohlenwasserstoffs zu vereinigen. Aus Triisobutylem und Schwefelwasserstoff entsteht tertiäres Butylmercaptan und Diisobutylmercaptan². Nach den Angaben der *I. G. Farbenindustrie AG.*³ kann man Schwefelwasserstoff auch an endständige Doppelbindungen der Olefine⁴ in Gegenwart *basischer* Stoffe anlagern. Es werden in diesem Zusammenhang **Oxyde** oder **Hydroxyde**, **Alkoholate**, **Carbonate**, **Acetate**, **Oxalate**, **Sulfide**, **Sulfhydrate**, **Mercaptide** der **Alkali-** oder **Erdalkalimetalle**, **Ammoniak** oder organische Basen, wie **Pyridin** oder **Piperidin**, als Katalysatoren genannt. Je nach den Mengenverhältnissen und Reaktionsbedingungen (Temperatur und Druck) kann man die Anlagerung entweder bis zu den Thiokörpern oder bis zu den Thioäthern führen. Für die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Kohlenwasserstoffe kann nach S. O. JONES und E. E. REID⁵ auch Schwefel als Katalysator verwendet werden, wenn man die Anlagerungsreaktion durch zehnstündiges Erhitzen auf 180° durchführt. Ohne Schwefelzusatz erfolgen unter diesen Bedingungen nur ganz geringe Umsätze. Über die Richtung der Anlagerung hat man festgestellt, daß sie im Sinne der Regel von MARKOWNIKOFF (siehe S. 26, 110) verläuft, ein Ergebnis, das auch von V. N. IPATIEFF und B. S. FRIEDMANN⁶ beim Arbeiten in einem Stahlautoklaven, an dessen Wänden sich die katalytisch wirksamen Sulfide gebildet hatten, bestätigt wurde. Die einfachen Olefine ergeben neben dem Mercaptan beträchtliche Mengen an Thioäthern. Daraus hat man geschlossen, daß unter diesen Bedingungen die Anlagerung von Olefin an das gebildete Mercaptan sehr schnell vor sich gehen muß.

Für die Anlagerung von Schwefelwasserstoff unter Druck (bis 100 at) und bei erhöhten Temperaturen (40—200°) an ungesättigte *Terpene*⁷ haben J. N. BROGLIN und E. OTT⁸ eine Reihe verschiedener Katalysatoren beschrieben, und zwar: saure oder basische Stoffe (z. B. 85 proz. **Phosphorsäure** oder **Schwefelsäure**), oberflächenaktive Stoffe (z. B. **Tierkohle**), **Dimethylsulfat**, metallisches **Aluminium** oder **Metallsulfide**. Zur Gewinnung von Mercaptanen empfiehlt es sich, unter Sauerstoffabschluß, eventuell unter Zusatz von Hydrochinon als Antioxydant zu arbeiten. Zur Darstellung von Di- und Polysulfiden kann man entweder Luft durch das Reaktionsgemisch durchleiten oder Oxydationsmittel zusetzen. In Gegenwart von **Ammoniak** läßt sich nach O. WALLACH an Terpene, in denen die

¹ E. CL. WILLIAMS, CL. CH. ALLEN, Shell Development Co.: Amer. P. 2052268, Chem. Zbl. 1936 II, 4048. — N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: F. P. 804482, 804483; Chem. Zbl. 1937 I, 1791.

² R. REUTER, F. L. GAUS, Altantic Refinig Co.: Amer. P. 2101096, Chem. Zbl. 1938 I, 2252.

³ F. P. 797606, Chem. Zbl. 1936 II, 1062.

⁴ Ein gleiches Verhalten wie die Olefine zeigen auch Nitril und Ester der Acrylsäure, Styrol, Vinylverbindungen der aromatischen Reihe, substituierte Vinyläther der Alkohole, Phenole, des Benzylalkohols, der Naphthole, der Glykoläther und der Oxamine.

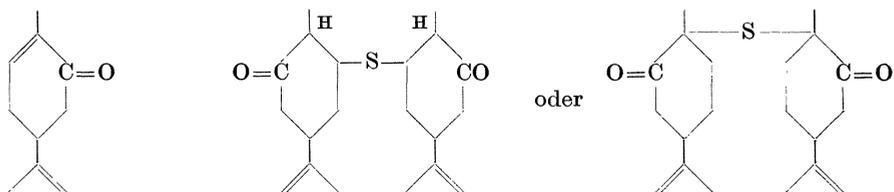
⁵ J. Amer. chem. Soc. 60, 2453 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 4921.

⁶ J. Amer. chem. Soc. 61, 71 (1939); Chem. Zbl. 1939 I, 3154.

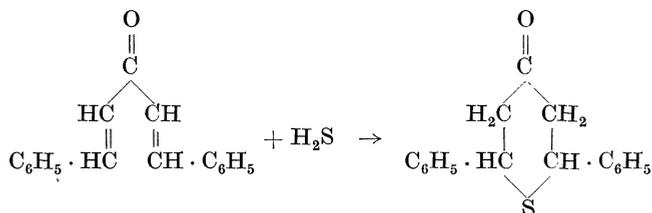
⁷ Zum Beispiel Pinen, Dipenten, Terpinen, Terpinolen, Terpeneol, Terpentinöl.

⁸ Hercules Powder Co.: Amer. P. 2076875; Chem. Zbl. 1937 II, 3382.

Doppelbindung mit einer Ketogruppe konjugiert ist, Schwefelwasserstoff leicht anlagern. Beim Carvon kommt es zur Bildung eines kristallisierten Sulfids, das auch zur Abscheidung des Terpens aus ätherischen Ölen benützt werden kann, da es durch Lauge wieder gespalten wird¹.



Nach W. J. BURKE² kann man bei 20° unter entsprechendem Druck³ Schwefelwasserstoff an α, β -ungesättigte Ketone anlagern, wobei die entsprechenden Mercaptane der gesättigten Ketone entstehen. Als Katalysatoren eignen sich für diese Anlagerungsreaktionen vor allem Piperidin und andere organische oder anorganische Basen aber auch Phosphorsäure. Die α, β -Diolefinketone lagern



nach F. ARNDT, P. NACHTWEY und J. PUSCH⁴ in alkoholischer Lösung Schwefelwasserstoff nicht an. Die Anlagerung erfolgt jedoch leicht, wenn man die Lösung ganz schwach alkalisch macht, was durch eine Spur Alkali oder Ammoniak oder noch besser durch Zusatz reichlicher Mengen Natriumacetats erfolgen kann.

Über die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Olefine (z. B. Äthylen, Propylen) in der *Gasphase* im strömenden System liegen eingehende Versuche von H. R. DUFFEY, R. D. SNOW und D. B. KEYES⁵ vor. Die Anlagerung war ohne Katalysatoren bei 200—300° nur ganz geringfügig. Nickelsulfid auf Kieselgur oder Phosphorsäure auf Holzkohle waren die besten Kontakte. Nickelsulfid auf Kieselgur gab bei 250° mit Äthylen 22,2% Anlagerungsprodukte. Mit steigenden Temperaturen fallen die Ausbeuten. Auch Aluminiumoxyd und Bentonit waren katalytisch wirksam. F. T. BARR und D. B. KEYES⁶ haben auch die Einstellung der Gleichgewichte zwischen Schwefelwasserstoff und Propylen zu Isopropyl- bzw. n-Propylmercaptan im strömenden System an einem Nickelsulfidkontakt auf Kieselgur untersucht. In dem Temperaturbereich zwischen 250—300° hatte sich n-Propylmercaptan und Isopropylmercaptan im Verhältnis 1:2 gebildet.

¹ O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. **279**, 385, 388 (1894); **343**, 32 (1905). — Siehe auch FR. CHALLENGER, A. L. SMITH, FR. J. PATON: J. chem. Soc. [London] **123**, 1046 (1924); Chem. Zbl. **1924 I**, 40. — P. L. HOOPER, A. K. MACBETH, J. R. PRICE: J. chem. Soc. [London] **1934**, 1147; Chem. Zbl. **1935 I**, 80. — B. H. NICOLET: J. Amer. chem. Soc. **57**, 1098 (1935); Chem. Zbl. **1935 II**, 1537. — Außer Carvon reagieren analog: Pinocarvon, Carvotanacetone, Isopropylhexenon, Δ^1 -Methyl-(1)-isopropyl-(5)-cyclohexenon, Δ^1 -Dimethyl-(1,5)-cyclohexenon, Benzylidenacetone, Mesityloxyd, Methylhexenon, Phenyl- β -methyl-styryl-keton.

² E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2212150, Chem. Zbl. **1941 I**, 117.

³ 250 lbs/inch².

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1633 (1925); Chem. Zbl. **1926 I**, 107.

⁵ Ind. Engng. Chem. **26**, 91 (1934); Chem. Zbl. **1934 I**, 1471.

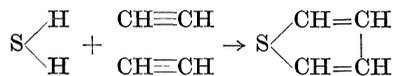
⁶ Ind. Engng. Chem. **26**, 1111 (1934); Chem. Zbl. **1935 I**, 2662.

An **Kieselsäuregel** haben A. MAILHE und M. RENAUDIE¹ in dem wesentlich höheren Temperaturbereich von 650—725° die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an verschiedene Olefine² studiert. In den gasförmigen Reaktionsprodukten waren neben unverändertem Olefin, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff und Methan enthalten. In den Kondensaten wurden Schwefelkohlenstoff, Mercaptan, Thiophen und Thiophenhomologe nachgewiesen. Diese Versuchsergebnisse kann man nur so deuten, daß bei den hohen Reaktionstemperaturen Disproportionierungen eintreten. Auch aus den Zerfallsprodukten bilden sich Mercaptane, die unter Schwefelwasserstoffentwicklung Thioäther bilden. Aus den Sulfiden (Thioäthern) können sich dann unter Dehydrierung und Kondensation Thiophen und seine Homologen bilden.

b) Anlagerung an dreifache Atombindungen.

α) *Acetylen*. W. REPPE und F. NICOLAI³ nennen als Katalysatoren für die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Acetylen in Gegenwart flüssiger Lösungsmittel⁴ bei erhöhten Drucken und Temperaturen⁵ **Sulfide** und **Polysulfide** der **Alkalien**, **Erdalkalien**, der **Schwermetalle** oder des **Ammoniaks**. Als Reaktionsprodukte können sich bei diesen Anlagerungsreaktionen α-Trithioacetaldehyd, aber auch Äthylmercaptan, Vinyläthylsulfid bzw. Äthandithioldiäthyläther bilden.

Die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Acetylen kann an entsprechenden Kontakten und bei entsprechenden Temperaturen auch so geleitet werden, daß nicht nur Schwefelwasserstoffanlagerung, sondern gleichzeitig auch Kondensation und Dehydrierung zum *Thiophen* eintritt. W. STEINKOPF und



G. KIRCHHOFF⁶ haben diese Umsetzung an einem **Pyritkontakt** bei Temperaturen zwischen 280—310° durchgeführt, während A. E. TSCHITSCHIBABIN⁷ mit **Aluminiumoxydkatalysatoren** bei 425—450° arbeitete und die besondere Reinheit des an diesem Kontakte gewonnenen Thiophens hervorhob. Eine größere Anzahl verschiedener Katalysatoren, die bei 300° die Thiophenbildung vermitteln können, haben B. C. STUER und W. GROB⁸ genannt: I. Hydratwasserhaltige Metalloxyde und -hydroxyde, z. B. **Eisenhydroxyde**, die aber nicht vollkommen entwässert werden dürfen. Deshalb empfiehlt es sich, gleichzeitig mit den Reaktionsgasen Wasserdampf über die Kontakte zu leiten. An Stelle des Eisens können auch **Hydroxyde** des **Nickels**, **Kobalts**, **Chroms** u. a. treten. Man kann die Metalloxyde auch in Gegenwart von Stoffen verwenden, die Hydratwasser enthalten. Die Wirkung der Hydroxyde kann durch Zusatz von **Hydroxyden** des **Aluminiums** und **Magnesiums** oder durch Zusatz von **Hydrosilicaten** gesteigert werden.

¹ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **195**, 391 (1932) Chem. Zbl. **1932 II**, 2952.

² Äthylen, Propylen, α-Butylen, Isoamylen.

³ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 625 660, Chem. Zbl. **1936 I**, 3908.

⁴ Außer Wasser sind folgende Lösungsmittel genannt: Dioxan, Mono-, Di- und Tri-äthylenglykol, Propylenglykol, Trimethylenglykol, 1,3-Butylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Diäthylenglykol-monoäthyläther.

⁵ Eine Lösung von 200 Teilen Schwefelwasserstoff in 750 Teilen Wasser, das 10 Teile Kaliumhydrosulfid enthält, wird bei 100° 12 Stunden mit Acetylen bei einem Druck von 10—20 at behandelt und nimmt dabei 120 Teile Acetylen auf.

⁶ Liebigs Ann. Chem. **403**, 8ff. (1914) Chem. Zbl. **1914 I**, 1759.

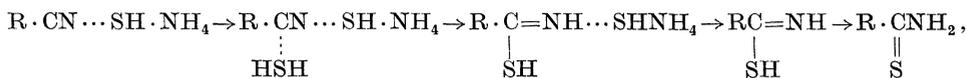
⁷ Chem. Zbl. **1916 I**, 920. — A. E. TSCHITSCHIBABIN, O. S. BAGDASSARJANZ: J. prakt. Chem. **108**, 200—208 (1924) Chem. Zbl. **1924 II**, 2135.

⁸ Chem. Fabrik Rhenania: F. P. 524 958, DRP. 367 895, Chem. Zbl. **1922 II**, 203; DRP. 369 373, Chem. Zbl. **1923 II**, 1248; DRP. 379 596.

2. Eisenhaltige Mineralien, wie **Raseneisenerz**, **Bauxit**, **Eisen-Aluminium-hydrosilicate**, **Tone**. An Stelle der natürlichen, Eisenoxyde enthaltenden Hydro-silicate können auch hydratisierte Magnesiumsilicate, wie Fullererde, Kieselsäure-hydrat, Permutite und Zeolithe, verwendet werden, auf denen Hydroxyde der Eisengruppe niedergeschlagen sind.

Nebenreaktionen lassen sich dadurch vermeiden, daß man teilweise reduzierte Katalysatoren verwendet. So gibt ein bei 350° teilweise reduzierter Bauxit beim Arbeiten bei 320° reines Thiophen. Die Bildung einfacher Stoffe, insbesondere die Bildung des Thiophens, kann man auch dadurch fördern, daß man dem Gemenge aus Acetylen und Schwefelwasserstoff in geringem Ausmaße Sauerstoff zusetzt. Bereits wenige Prozente Sauerstoff oder Luft verhindern die Bildung hochmolekularer, kondensierter teeriger Stoffe. Der Sauerstoffgehalt in den Reaktionsgasen darf allerdings den Gehalt an schwefelhaltigen Verbindungen nicht übersteigen.

β) *Nitrile*. Die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Nitrile, deren Nitrilgruppe nicht mit einem ungesättigten Rest konjugiert ist, gelingt nach K. KINDLER¹ unter dem katalytischen Einfluß von Bisulfiden, wie NH_4SH , $[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2]\text{SH}$, NaSH , KSH , in alkoholischer oder benzolischer Lösung unter strengstem Ausschluß von Wasser und bei möglichst hohen Schwefelwasserstoff-Konzentrationen; dabei wurde folgende Wirkung der Bisulfide in Betracht gezogen:



γ) *Cyanamid*. Die Umwandlung von Kalkstickstoff in Thioharnstoff vollzieht sich praktisch in der Weise, daß aus dem Kalkstickstoff zuerst das Cyanamid in Freiheit



gesetzt wird und dann erst bei niedrigen Temperaturen unter Mitwirkung von Katalysatoren die Anlagerung von Schwefelwasserstoff zum Thioharnstoff erfolgt. Dabei haben sich nach H. MAYEN und O. WOLFES² **Ammoniak**, aber auch andere wasserlösliche basische Stoffe, wie **Natriumhydroxyd**, **Kaliumhydroxyd**, **Piperidin** oder **Trimethylamin** bewährt. Unter diesen Bedingungen unterbleibt auch die Polymerisation von Cyanamid zum Dicyan-diamid.

4. Anlagerung von Mercaptanen und anderen Thiokörpern

a) an zweifache Atombindungen.

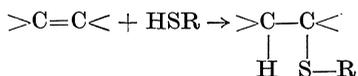
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe. TH. POSNER³ hat als erster die Anlagerung von Mercaptanen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter dem katalytischen Einfluß saurer Substanzen näher untersucht. Als Katalysatoren dienen Chlor-

¹ Liebigs Ann. Chem. **450**, 1 (1926); Chem. Zbl. **1927 I**, 271; Liebigs Ann. Chem. **431**, 189 (1923); Chem. Zbl. **1923 III**, 232; DRP. 370973, Chem. Zbl. **1923 IV**, 538.

² H. MAYEN, O. WOLFES, E. Merck: DRP. 452025, Chem. Zbl. **1928 I**, 2306. — Weitere Verfahren: I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 297999, Chem. Zbl. **1929 I**, 576. fällt das Calcium mit NH_4HCO_3 und führt die Anlagerung unter Zusatz entsprechender Mengen von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ oder NH_4SH durch. — E. HENE (DRP. 582626, Chem. Zbl. **1933 II**, 2595) arbeitet mit den **Sulphydraten** der **Alkalien** und **Erdalkalien** unter Zusatz von **Schwefel**. — R. v. HEUSER (Amer. Cyanamid Co., Amer. P. 1991852, Chem. Zbl. **1935 II**, 758) lagert Schwefelwasserstoff in Gegenwart geringer **Ammoniak**-mengen an.

³ TH. POSNER, J. S. TSCHARNO: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 646 (1905); Chem. Zbl. **1905 I**, 738.

wasserstoff oder konzentrierte Schwefelsäure, als Lösungsmittel meist Eisessig. Die Wirkung des Chlorwasserstoffs konnte noch durch Chlorzink verstärkt werden. Äthylen reagiert unter diesen Bedingungen überhaupt nicht. Propylen ergab nur ganz geringe Ausbeuten. Besser reagierten Trimethyl-äthylen, Amylen, Styrol, zahlreiche Terpene¹ sowie aliphatische und aromatische Diolefine. Nicht



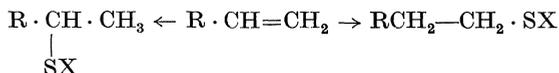
alle Mercaptane sind in gleicher Weise fähig, sich an die ungesättigten Gruppen anzulagern². Am reaktionsfähigsten sind Äthyl- und Benzylmercaptan, dann folgen Amylmercaptan und Thiophenol.

Bei der Besprechung der Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Olefine (siehe S. 105) wurde schon darauf hingewiesen, daß die primär gebildeten Mercaptane sich an die Olefine unter Bildung von Thioäthern weiter anlagern können. Als Katalysatoren, die bei erhöhten Drucken und Temperaturen diese Anlagerung ermöglichen können, nennt CL. CH. ALLEN³ Sulfide von Nickel, Eisen oder Kobalt, die eventuell auf Trägern niedergeschlagen sein können. Es empfiehlt sich aber, den Reaktionsgemischen Stoffe zuzusetzen, die Wasser binden, ohne jedoch die Kohlenwasserstoffe zu polymerisieren oder zu kondensieren, z. B. Essigsäureanhydrid.

Die Anlagerung substituierter Mercaptane, z. B. Oxyäthylmercaptan ($\text{HOCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{SH}$), scheint noch leichter zu gelingen⁴. Octylen und Oxyäthylmercaptan vereinigen sich schon beim Zusatz einer geringen Menge von Eisessig, wobei die entsprechenden Oxythioäther entstehen⁵.



Die Anlagerung der Mercaptane insbesondere an endständige Doppelbindungen kann grundsätzlich in zwei Richtungen erfolgen. Im Sinne der Regel von MAR-



KOWNIKOFF kann sich der Schwefelrest an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom, also an das nicht endständige Kohlenstoffatom der Doppelbindung anlagern. Bei der zweiten Möglichkeit tritt der Schwefelrest an das endständige Kohlenstoffatom. Während nun POSNER die Ansicht vertrat, die Anlagerung des Schwefelrestes könne nur am endständigen Kohlenstoffatom erfolgen, haben V. N. IPATIEFF und B. S. FRIEDMANN⁶ gezeigt, daß die Anlagerungsrichtung von den Bedingungen abhängt, unter denen gearbeitet wird:

1. Die Anlagerung von Mercaptan (Phenylmercaptan) verläuft bei Abwesenheit von Katalysatoren entgegen der Regel von MARKOWNIKOFF; der Schwefel-

¹ Camphen, Phellandren, Terpinen, Terpinolen, Sylvestren, Cedren können je 1 Mol, Limonen kann 2 Mol Mercaptan anlagern.

² TH. POSNER: Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2343 (1902).

³ Shell Development Co.: Amer. P. 2051807, Chem. Zbl. **1936 II**, 4049. — Siehe auch N. V. de Bataafsche Petroleum Mij: F. P. 804482, Chem. Zbl. **1937 I**, 1791. — Über die Anlagerung von Mercaptanen an Olefine in Gegenwart von organischen Peroxyden und Metallsalzen starker anorganischer Säuren (z. B. FeCl_3) siehe N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: Holl. P. 51499, Chem. Zbl. **1942 I**, 928.

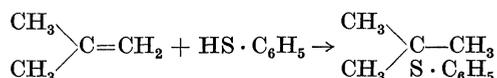
⁴ Ges. f. chem. Industrie in Basel: F. P. 840592, Chem. Zbl. **1939 II**, 227.

⁵ Die Vereinigung von Terpeneol und Oxyäthylmercaptan vollzieht sich unter Erwärmung von selbst, auch ohne Mitwirkung von Katalysatoren.

⁶ J. Amer. chem. Soc. **61**, 71 (1939); Chem. Zbl. **1939 I**, 3154. — VL. N. IPATIEFF, H. PINES, B. S. FRIEDMANN: J. Amer. chem. Soc. **60**, 2731 (1938); Chem. Zbl. **1939 I**, 2177.

rest tritt an das endständige Kohlenstoffatom der Doppelbindung. Analog verläuft die Mercaptananlagerung in Gegenwart von 90% **Phosphorsäure**, da in diesem Falle das Mercaptan schneller mit dem Olefin reagiert als mit der Phosphorsäure.

2. In Gegenwart von **Schwefelsäure**, die auch mit Wasser oder mit Essigsäure verdünnt sein kann, verläuft die Mercaptananlagerung im Sinne der Regel von MARKOWNIKOFF. Der Schwefelrest des Mercaptans lagert sich an das nicht-endständige Kohlenstoffatom der Doppelbindung an. Aus Isobutylen oder Trimethyläthylen bilden sich die entsprechenden tertiären Butyl- bzw. Amyl-



sulfide. Dieser Reaktionsverlauf wird dadurch erklärt, daß sich die Schwefelsäure zuerst an das Olefin anlagert. Die gebildete Alkylschwefelsäure reagiert nun mit dem Mercaptan analog der Äthersynthese unter Bildung des Thioäthers. Da die Anlagerung der Schwefelsäure im Sinne der Regel von MARKOWNIKOFF erfolgt, ergibt sich, daß die durch die Wirkung der Schwefelsäure erfolgende Anlagerung des Mercaptans in der gleichen Richtung erfolgen muß.

3. Die Ausbeute an Additionsprodukten wächst mit der zunehmenden Verzweigung des Olefins.

4. Äthylmercaptan und Thiophenol sind reaktionsfähiger als Thioessigsäure und Schwefelwasserstoff.

5. Auch die Anlagerung von Thioessigsäure ($\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{SH}$) vollzieht sich am endständigen Kohlenstoffatom, entgegen der Regel von MARKOWNIKOFF.

Eine andere Beeinflussung der Anlagerungsrichtung der Mercaptane an endständige Doppelbindungen klärten S. O. JONES und E. E. REID¹ durch ihre Versuche über den Einfluß von Peroxyden auf die Anlagerung auf, wobei sie folgende Regelmäßigkeiten feststellten:

1. In Gegenwart von **Schwefel** als Katalysator vollzieht sich die Anlagerung der Mercaptane im Sinne der Regel von MARKOWNIKOFF.

2. **Peroxydhaltige** Olefine oder ein Zusatz von **Ascaridol** zum Reaktionsgemisch lenken die Anlagerung entgegen der Regel von MARKOWNIKOFF: der Schwefelrest tritt an das endständige Kohlenstoffatom. Äthylmercaptan ergibt in Gegenwart von Peroxyd mit Propylen n-Propyl-äthylsulfid.

Die Anlagerung von Phenylmercaptan an Styrol vollzieht sich nach POSNER² im wesentlichen so, daß Phenyl- β -phenyläthylsulfid entsteht. Nach FR. ASHWORTH und G. N. BURKHARDT³ soll diese Anlagerungsreaktion durch Lichteinfluß stark begünstigt werden; Zusatz von Piperidin hingegen soll die Anlagerung so stark hemmen, daß auch nach mehreren Tagen im diffusen Licht kein Umsatz erfolgt. Eine durch Lichteinfluß einmal eingeleitete Anlagerungsreaktion bleibt auch im Dunkeln nicht mehr stehen.

α - β -ungesättigte Ketone. Unter dem Einfluß von wasserfreiem **Chlorwasserstoff** oder **Chlorzink** und Chlorwasserstoff kann man nach TH. POSNER auch an α - β ungesättigte Ketone Mercaptan anlagern⁴. Allerdings kann das Mercaptan außer dieser Anlagerungsreaktion noch weiter reagieren; dabei bilden sich dann unter Einbeziehung der Carbonylgruppe in die Reaktion Mercaptale. Aus

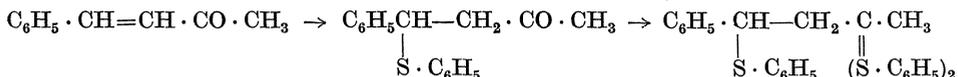
¹ J. Amer. chem. Soc. **60**, 2452 (1938); Chem. Zbl. **1939 I**, 4921.

² Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 651 (1905); Chem. Zbl. **1905 I**, 738.

³ J. chem. Soc. [London] **1928**, 1791 (1928); Chem. Zbl. **1928 II**, 1321.

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 799 (1903); **36**, 4305 (1903); **37**, 502 (1904); **38**, 646 (1905).

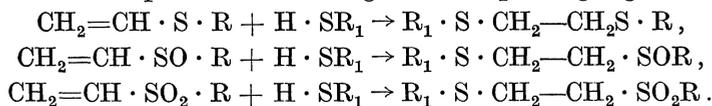
Benzal-aceton bildet sich zuerst das Thiophenyl-4-phenyl-4-butanon-2 und bei der weiteren Umsetzung das Trithiophenyl-2,2,4-phenyl-4-butan.



Die Anlagerung von Phenylmercaptan an die Doppelbindung des Benzal-acetons kann auch unter dem Einflusse alkalisch reagierender Stoffe, wie **Piperidin** oder **Natriumäthylat**¹, erfolgen. Nach B. H. NICOLET² bildet sich aus Zimtsäureester und Tolymercaptan unter dem Einflusse von Piperidin der β -Phenyl- β -p-tolyl-mercapto-propionsäure-methyl-ester.

b) Anlagerung an dreifache Atombindungen.

Acetylen. Die Anlagerung von Mercaptanen an Acetylen kann in zwei Stufen erfolgen: sie führt zuerst zu Thiovinyläthern und dann zu Äthandithioläthern. Die Bildung der Thiovinyläther kann nach W. REPPE und FR. NICOLAI³ dadurch erfolgen, $\text{R} \cdot \text{SH} + \text{CH} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$; $\text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2 + \text{R} \cdot \text{SH} \rightarrow \text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{R}$ daß im Autoklaven ein Gemisch von Thiophenol und dem entsprechenden Katalysator, eventuell unter Zusatz eines Lösungsmittels⁴, bei erhöhtem Druck und erhöhten Temperaturen mit Acetylen behandelt wird, das auch mit inertem Gas im Verhältnis 2:1 verdünnt sein kann. Die verschiedensten Typen von Mercaptanen lassen sich für diese Anlagerungsreaktionen verwenden⁵. Als Katalysatoren, die auch auf Trägerstoffen niedergeschlagen sein können, nennen die Patente eine große Anzahl **basischer Stoffe**, daneben aber auch **Zink-** und **Cadmiumsalze**, gegebenenfalls in Gegenwart von **Quecksilberverbindungen**⁶. Die weitere Anlagerung eines Moleküls eines Mercaptans oder eines Thiokörpers an den Thiovinyläther unter Bildung eines Äthandithioläthers ist nach W. REPPE und FR. NICOLAI⁷ unter analogen Bedingungen möglich. Auch an Vinylsulfoxyde und Vinylsulfone können in gleicher Weise Mercaptane oder sonstige Thiokörper angelagert werden⁸.



Substituierte Acetylene. In gleicher Weise wie Phenole (siehe S. 89) kann man an substituierte Acetylen-carbonsäuren auch Thiophenole unter dem Einflusse von **Natriumphenolat** anlagern. Auch hier ist es bis jetzt nicht geklärt, ob diese Reaktion wirklich zu den durch Phenolate katalytisch beschleunigten Anlagerungsreaktionen gehört⁹.

¹ S. RUHEMANN: J. chem. Soc. [London] **87**, 20 (1905); Chem. Zbl. **1905 I**, 443, 742.

² J. Amer. chem. Soc. **57**, 1098 (1935); Chem. Zbl. **1935 II**, 1537; J. Amer. chem. Soc. **53**, 3066 (1931); Chem. Zbl. **1931 II**, 2307; J. biol. Chemistry **95**, 389 (1932); Chem. Zbl. **1932 I**, 3411.

³ I. G. Farbenindustrie AG.: Schwed. P. 82699, Chem. Zbl. **1935 II**, 3440; F. P. 777427, Chem. Zbl. **1935 II**, 3441; DRP. 617543, Chem. Zbl. **1936 I**, 642; siehe auch DRP. 624845, Chem. Zbl. **1936 I**, 3406.

⁴ Zum Beispiel Butanol, Alkohole u. a.

⁵ Mercaptane der aliphatischen, aromatischen, gemischt aliphatisch-aromatischen und heterocyclischen Reihe, aber auch aliphatische und aromatische Dimercaptane.

⁶ **Oxyde, Hydroxyde, Sulfide, Acetate, Alkoholate, Mercaptide, Silicate** der **Alkali-** oder **Erdalkalimetalle, Formiate, Acetate, Benzoate** des **Zinks** oder **Cadmiums**, gegebenenfalls unter Zusatz von **Quecksilberverbindungen**.

⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 624845, Chem. Zbl. **1936 I**, 3406.

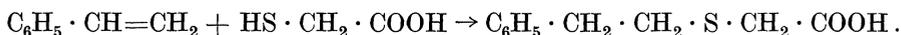
⁸ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 45691, Chem. Zbl. **1936 I**, 1711; siehe auch F. P. 783884, Chem. Zbl. **1936 I**, 436.

⁹ S. RUHEMANN, FR. BEDDOW: J. chem. Soc. London **77**, 985 (1900); Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2191 (1913).

Nach W. H. CAROTHERS¹ kann die Anlagerung von p-Thiokresol an Monovinyl-acetylen und Divinyl-acetylen durch den Zusatz von Natriumalkoholat beschleunigt werden. Die Anlagerungsreaktion selbst wird durch mehrstündiges Erhitzen im Autoklaven durchgeführt. Neben anderen Stoffen konnten aus Monovinyl-acetylen das p-Tolyl-thioäthyl-acetylen-1 (p-CH₃·C₆H₄·S·CH₂·CH₂·C≡CH) und aus Divinylacetylen das Di-p-tolyl-thioäthyl-acetylen-1,2 (CH₃·C₆H₄·S·CH₂·CH₂·C≡C·CH₂·CH₂·S·C₆H₄·CH₃) nachgewiesen werden.

5. Anlagerung von Thioglykolsäuren.

M. S. KHARASCH und seine Mitarbeiter² haben nachgewiesen, daß die Anlagerung von Thioglykolsäure durch Peroxyde katalysiert wird.

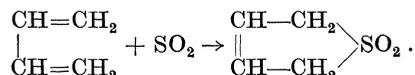


In Gegenwart von Ascaridol lagert sich Thioglykolsäure an Styrol an unter Bildung von β-Phenyl-äthyl-thioglykolsäure. In gleicher Weise reagiert Isobutylen unter Bildung von Isobutylthioglykolsäure.

6. Anlagerung von Schwefeldioxyd und Bisulfiten.

a) Kohlenwasserstoffe.

α) *Anlagerung von Schwefeldioxyd.* O. PIPIK³ hat festgestellt, daß Cyclopenten in einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Schwefeldioxyd Sulfone liefert. Die Sulfonbildung wird durch Peroxyde und Hydroperoxyde mit Ausnahme von Benzoylhydroperoxyd beschleunigt. Verzögernd wirken bei dieser Anlagerungsreaktion nach O. PIPIK im allgemeinen Stoffe, die zur Oxydation bzw. zur Autoxydation neigen. Die Anlagerung von Schwefeldioxyd an Olefine und Acetylene in Gegenwart von Peroxyden⁴ führt zu Polysulfonen⁵, die im Kapitel der Heteropolymerisation ausführlicher besprochen werden. Deshalb kann hier nur die Anlagerung von Schwefeldioxyd an konjugierte Systeme besprochen werden, die zu monomeren Sulfonen führt.



Die Anlagerung von Schwefeldioxyd an *Butadien*⁶ zum monomeren cyclischen Butadiensulfon gelingt nach H. STAUDINGER nur, wenn dem Reaktionsgemisch *Antikatalysatoren* zugesetzt sind, die die Polymerisation des Butadiens ver-

¹ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2013725, Chem. Zbl. 1936 I, 4502.

² M. S. KHARASCH, A. TANNER READ, F. R. MAYO: Chem. and Ind. [London] 57, 752 (1938), Chem. Zbl. 1939 I, 619. — Siehe auch BR. HOLMBERG: J. prakt. Chem., N. F. 141, 93 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 557.

³ Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. chim. 1938, 1097; Chem. Zbl. 1940 I, 2146.

⁴ Zum Beispiel Wasserstoffsperoxyd, peroxydhaltiger Äther, peroxydhaltiger Paralddehyd, Ascaridol, Ozon in Chloroform, Benzopersäure, Dibenzoylperoxyd.

⁵ H. STAUDINGER, B. RITZENTHALER: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 455 (1935); Chem. Zbl. 1935 I, 3528. — Siehe auch C. S. MARVEL und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. 56, 1815 (1934); 57, 1691, 2311 (1935); 58, 2047 (1936); 59, 707, 1014 (1937); 60, 1450, 2622; Chem. Zbl. 1934 II, 2824; 1936 I, 1625, 3670; 1937 I, 3626; 1937 II, 3153; 1938 I, 1568; 1939 I, 1536; 1939 II, 371.

⁶ H. STAUDINGER: DRP. 506839, Chem. Zbl. 1930 II, 2829. — H. STAUDINGER, B. RITZENTHALER: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 465 (1935); Chem. Zbl. 1935 I, 3528. — Siehe auch E. EIGENBERGER: J. prakt. Chem. (2) 127, 325 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 3533; J. prakt. Chem. (2) 129, 312 (1930); Chem. Zbl. 1931 I, 3669; J. prakt. Chem. (2) 131, 289 (1931); Chem. Zbl. 1932 I, 43. — H. J. BACKER, J. A. BOTTEMA: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51, 294 (1930); Chem. Zbl. 1932 I, 2830. — H. J. BACKER, J. STRATING: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53, 525 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 942.

hindern. Phenol und Resorcin zeigen hierbei die schwächste Wirkung, stärker wirken Brenzcatechin und Hydrochinon, am stärksten Pyrogallol. Diese Katalysatoren verhindern die Autoxydation des Kohlenwasserstoffs und unterbinden dadurch die durch die Autoxydation eingeleitete Kettenreaktion der Heteropolymerisation. Dadurch kann die andere langsamer verlaufende Reaktion, die zur Bildung des cyclischen Sulfons führt, eintreten, für die die Bildung der durch Sauerstoff aktivierten Moleküle nicht Voraussetzung ist.

β) *Anlagerung von Bisulfit*. M. S. KHARASCH und seine Mitarbeiter¹ haben nachgewiesen, daß die Anlagerung von Natriumbisulfit an Allylkohol und die Anlagerung von Ammoniumbisulfit an Styrol und Zimtalkohol durch **Sauerstoff** oder **Peroxyde** katalysiert wird; diese Stoffe können das Bisulfition in Radikale verwandeln, die Träger der Kettenreaktion sind. Natriumbisulfit reagiert in Gegenwart von Hydrochinon nicht mit Allylkohol; in analoger Weise setzt sich Styrol und Zimtalkohol im Vakuum (1 bzw. 15 mm) nicht mit Ammoniumbisulfit um. Die Anlagerung von Ammoniumbisulfit an Propylen wird auch durch geringe Mengen von **Nitrat** oder **Nitrit** katalysiert, wobei sich Propan-1-sulfonat bildet. Die Additions geschwindigkeit hängt von der Wasserstoffionenkonzentration ab. Bei p_H 5,1—6,1 lagert sich Ammoniumbisulfit am schnellsten an Propylen an; bei p_H 4,8 reagiert Äthylen noch nicht, bei 5,9 erfolgt eine 12proz. Anlagerung. Die Umsetzung zwischen Styrol und Ammoniumbisulfit zeigt insoweit einen verwickelteren Verlauf, als sich dabei nicht nur das erwartete Anlagerungsprodukt, die 2-Phenyl-äthansulfonsäure ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$) bildet, sondern als Hauptprodukt² die 2-Phenyl-2-oxy-äthansulfonsäure ($C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$) entsteht. Daneben bildet sich die 2-Phenyl-äthylen-sulfonsäure ($C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot SO_3H$), die durch eine Substitutionsreaktion entstanden ist. KHARASCH erklärt die Bildung dieser Reaktionsprodukte durch eine Kettenreaktion; die sich dabei bildenden Radikale erleiden im Verlaufe der Reaktion Umwandlungen, deren Ergebnis die verschiedenen Reaktionsprodukte sind³.

b) Ungesättigte Ketone und Säuren.

Da in α - β -ungesättigten Ketonen erfahrungsgemäß die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung erhöht ist, wird es verständlich, daß an α - β -ungesättigte Ketone und Aldehyde an die Doppelbindung ganz leicht, auch ohne Mitwirkung von Katalysatoren, Schwefeldioxyd oder Natriumbisulfit angelagert werden können⁴. In gleicher Weise sind auch ungesättigte Säuren befähigt, Natriumbisulfit unter Bildung von Hydrosulfosäuren anzulagern⁵. Die Anlagerung erfolgt um so leichter, je reaktionsfähiger die ungesättigten Säuren sind und je mehr elektronegative Gruppen sie enthalten. **Neutralsalze** erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerung⁶.

¹ M. S. KHARASCH, E. M. MAY, F. R. MAYO: Chem. and Ind. [London] **57**, 774 (1938); Chem. Zbl. **1939 I**, 619; J. org. Chemistry **3**, 175 (1938); Chem. Zbl. **1939 I**, 4450. — M. S. KHARASCH, R. T. E. SCHENCK, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. **61**, 3092 (1939); Chem. Zbl. **1940 II**, 472.

² Mit 65% der Gesamtausbeute.

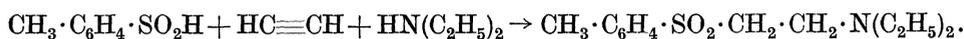
³ M. S. KHARASCH, R. T. E. SCHENCK, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. **61**, 3092 (1939); Chem. Zbl. **1940 II**, 472.

⁴ Siehe z. B. F. TIEMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 3297 (1898) oder E. KNOEVEN-NAGEL: Ebenda **37**, 4038 (1904).

⁵ A. STRECKER, C. VALET: Liebigs Ann. Chem. **154**, 63 (1870). — R. MESSEL: Ebenda **157**, 15 (1871). — TH. WIELAND: Ebenda **157**, 34 (1871). — H. LABBÉ: Bull. Soc. chim. France (3) **21**, 1077 (1899); Chem. Zbl. **1900 I**, 258. — J. BOUGAULT, MOUCHEL-LA-FOSSE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **156**, 396 (1913); Chem. Zbl. **1913 I**, 1114; J. Pharm. Chim. (7) **7**, 473 (1913); Chem. Zbl. **1913 II**, 358.

⁶ NaCl, KCl, KNO₃, NH₄Cl, NH₄Br.

7. Anlagerung von Sulfinsäuren an Acetylen.



In einem Patente der I.G. Farbenindustrie AG. wird die gleichzeitige Anlagerung von Sulfinsäuren und sekundären Aminen an Acetylen unter Bildung von Sulfoäthylaminen in Gegenwart von Katalysatoren beschrieben¹. Aus p-Toluolsulfinsäure und Diäthylamin, die in Xylol gelöst sind, bildet sich in Gegenwart von ZnO und CdO beim Aufpressen von Acetylen bei 130—135° (25 at) die entsprechende Sulfoäthylaminverbindung.

8. Anlagerung von Schwefelsäure an Olefine.

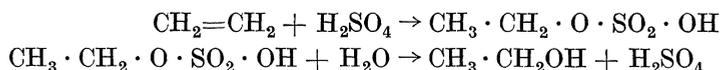
Schwefelsäure kann sich mit Olefinen in dreifacher Weise umsetzen:

1. durch direkte Anlagerung der Schwefelsäure können sich saure oder neutrale Schwefelsäureester bilden,

2. unter dem Einflusse der Schwefelsäure können wohl unter intermediärer Bildung von Schwefelsäureestern und deren Verseifung Alkohole entstehen,

3. unter dem Einfluß der Schwefelsäure können die Kohlenwasserstoffe polymerisiert werden.

In welcher Richtung die Reaktion verläuft, ist von der Konstitution und dem Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe, aber auch von den Bedingungen der Reaktion, also von der Konzentration der Säure, der Dauer der Einwirkung, der Temperatur und den katalytischen Einflüssen abhängig². Die Fragen, die mit der direkten Wasseranlagerung zusammenhängen, wurden schon früher besprochen (siehe S. 38). Dabei zeigte sich, daß durch die Substitution der Doppelbindung mit Alkylresten (Methyl- bzw. niedermolekularen Alkylresten) die Tendenz zur Alkoholbildung, also zur direkten Wasseranlagerung, stark gesteigert wird. Je einfacher der Kohlenwasserstoff ist, desto schwerer vollzieht sich die direkte Wasseranlagerung; deshalb muß bei den einfachsten Kohlenwasserstoffen, z. B. beim Äthylen, die Wasseranlagerung in der Weise vorgenommen werden, daß zuerst Schwefelsäure unter Bildung des entsprechenden Schwefelsäureesters angelagert wird. Aus diesem Ester entsteht dann unter Verseifung der entsprechende



Alkohol; die Hydratisierung ist in diesem Falle über die Schwefelsäureester als eindeutig charakterisierbare Zwischenstufe der Reaktion verlaufen. Die Wasseranlagerung an Äthylen, insbesondere an Äthylen in Gasen, die nicht besonders äthylenreich sind, ist eine technisch sehr bedeutsame Reaktion. Denn im Kokereigas kommt Äthylen bis zu etwa 2—3%, im Leuchtgas bis zu 5% vor. Auch die Krackgase enthalten eine ganze Reihe von Olefinen, die zu Anlagerungsreaktionen geeignet sind und aus denen man verschiedene Alkohole und ihre Derivate technisch darstellen kann. Es kann nun nicht die Aufgabe dieses Beitrages sein, die große Zahl der verschiedenen Patente, die es auf diesem Gebiete gibt, zu nennen, und die verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Probleme zu erörtern, die mit diesen Fragen zusammenhängen. Es sollen vielmehr aus dem vorliegenden Tatsachenmaterial jene Grundtatsachen herausgestellt werden, die eine katalytische Beeinflussung der Anlagerung der Schwefelsäure an das Olefin unter Bildung des Schwefelsäureesters erkennen lassen. Im Hinblick auf den

¹ F. P. 801305, Chem. Zbl. 1937 I, 193.

² B. T. BROOKS, J. HUMPHREY: J. Amer. chem. Soc. 40, 822 (1918); Chem. Zbl. 1918 II, 522.

oben angedeuteten Reaktionsmechanismus spielt die Katalyse bei dieser Reaktion nur insofern eine Rolle, als es möglich ist, die Bildung des Schwefelsäureesters katalytisch zu beschleunigen. Bei den höheren ungesättigten Kohlenwasserstoffen soll es auch möglich sein, das Polymerisationsbestreben der ungesättigten Verbindungen zurückzudrängen. Ob es sich dabei wirklich um eine Reaktionslenkung oder um eine spezifische Wirkung des Katalysators handelt, ist nicht festzustellen. Man kann natürlich auch annehmen, daß durch die Beschleunigung der Anlagerung der Schwefelsäure an das Olefin die Polymerisation zurückgedängt wird und dadurch dieser Effekt zustande kommt. Nach der zusammenfassenden Darstellung der Reaktion zwischen Äthylen und Schwefelsäure von B. NEUMANN¹ läßt sich über die Aufnahme von Äthylen in Schwefelsäure folgendes sagen: die Absorption des Äthylens in Schwefelsäure erfolgt bei 50° sehr langsam und erreicht bei 130° den Höchstwert, wobei es aber schon zu Zersetzungserscheinungen und zur Bildung kohligter Abscheidungen unter Schwefeldioxydentwicklung kommt. Bei 98proz. Schwefelsäure beginnt die Braunfärbung bei 100°, bei noch stärkeren Säuren noch früher. Da die Äthylenaufnahme eine Grenzflächenreaktion ist, wird sie durch Schütteln oder Bewegung gefördert. Immerhin dauert es 2—3 Minuten, bis die Absorption den Höchstwert erreicht hat. Die Äthylschwefelsäurebildung nimmt bis zu einem rund 99proz. Gehalt der Schwefelsäure zu, also solange noch etwas Wasser in der Schwefelsäure vorhanden ist; 100proz. Schwefelsäure wirkt ungünstiger; in rauchender Schwefelsäure fällt mit zunehmendem Anhydridgehalt die Methylschwefelsäuremenge rasch, wobei sich das Anhydrid der Äthionsäure bildet. Die chemische Bindung des Äthylens zur Äthylschwefelsäure geht nur bis zu einer gewissen Sättigung der Lösung vor sich. Die Grenzen der Umsetzung werden verschieden angegeben, doch setzen sich mehr wie 70 bis 80% des Äthylens nicht zur Äthylschwefelsäure um; bis zu einer Sättigung von rund 30% der Schwefelsäure an Äthylschwefelsäure scheint jedoch die Absorption auf alle Fälle gut vor sich zu gehen. Die beste Temperatur für die Anlagerung der Schwefelsäure unter Bildung von Äthylschwefelsäure liegt nach den beinahe übereinstimmenden Angaben aller Autoren bei etwa 70°; das Maximum liegt zwischen 110—130°. Bei diesen Temperaturen kommt es außer der Anlagerung auch zu Nebenreaktionen, wie Polymerisation oder Verharzung. Bei Temperaturen über 70° bildet sich vor allem bei starken Säuren neben der Äthylschwefelsäure in steigender Menge Diäthylsulfat. Das Verhältnis zwischen der Bildung von Methylschwefelsäure und Diäthylsulfat bei 70° zeigt die folgende Zusammenstellung von S. G. PLAUT und N. V. SIDGWICK²:

H ₂ SO ₄ -Gehalt	Reaktionsdauer Stunden	Gewichtszunahme	Äthylschwefelsäure	Diäthylsulfat	H ₂ SO ₄	H ₂ O
93,1	31 ³ / ₄	20,83	69,5	2,2	22,5	5,8
95,8	31 ³ / ₄	27,98	79,1	9,4	8,2	3,3
98,1	31 ³ / ₄	34,25	74,8	20,3	3,5	1,4
98,8	31 ³ / ₄	36,23	68,1	29,3	1,7	0,9
100,1	31 ³ / ₄	38,62	70,0	30,0	—	—

Die Äthylschwefelsäure soll nach S. G. P. PLAUT und N. V. SIDGWICK die Bildung des Diäthylsulfats katalysieren. Diesen Vorgang kann man sich dadurch erklären, daß die Löslichkeit des Äthylens in dem Reaktionsgemisch, das nun

¹ Gas- u. Wasserfach 67, 1, 16, 53 (1924); Chem. Zbl. 1924 I, 2039.

² Gas- u. Wasserfach 65, 56 (1922); siehe auch J. Soc. chem. Ind. 40, 14 (1921); Chem. Zbl. 1921 III, 24.

viel mehr Äthylschwefelsäure enthält, erhöht ist. Nach den Angaben verschiedener Autoren¹ bewirkt die Erhöhung des Druckes bei der Äthylenabsorption auch eine Erhöhung der Diäthylsulfatbildung; dabei steigt die Diäthylsulfatbildung proportional den Äthylenmengen, die aufgenommen wurden. Zusammenfassend ergibt sich demnach, daß bei der Anlagerung von Schwefelsäure an Äthylen nicht nur die Bildung von Äthylschwefelsäure, sondern auch die Bildung von Diäthylsulfat und die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe durch Polymerisation zu erwarten ist. Deshalb kann die Absorption des Äthylens in Schwefelsäure nicht als Maßstab für die Bildung der Äthylschwefelsäure angenommen werden, weil je nach der Temperatur, der Säurekonzentration, dem Druck und sonstigen Bedingungen bald die eine bald die andere Reaktionsrichtung vorherrschen kann. Der Polymerisationsvorgang soll durch Druckerhöhung nicht beeinflußt werden.

Eine Reihe verschiedener Autoren und Firmen haben nun Katalysatoren namhaft gemacht, die das Absorptionsvermögen der Schwefelsäure, aber auch anderer hier in Betracht kommender Säuren für Äthylen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, erhöhen. P. LEBEAU und A. DAMIENS² sowie E. DE LOISY³ haben festgestellt, daß 1% Vanadinschwefelsäure oder 6% Lösungen von Uranylsulfat in Schwefelsäure bzw. Lösungen von Wolframsäure oder Molybdänsäure in Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber die Absorptionsgeschwindigkeit erhöhen. Später haben dann A. DAMIENS, DE LOISY und G. PIETTE⁴ 16 Metalle genannt, deren Sulfate bei 100–120° die Äthylenabsorption verbessern sollten, in einem späteren Patent⁵ jedoch die Angaben dahin ergänzt, daß für diese Reaktion auch die in Schwefelsäure unlöslichen Sulfate, wie Ferro- und Ferrisulfat und Cupri-⁶ und Cuprosulfat als Suspensionen in Frage kommen und daß Quecksilber gleichzeitig mit diesen Katalysatoren verwendet, zwar die Absorption verbessere, daß aber 90% des absorbierten Äthylens sich polymerisiere. In einem weiteren Patent haben dann A. DAMIENS und G. PIETTE⁷ angegeben, daß Äthylen schon bei 40–50° von Schwefelsäure aufgenommen wird, wenn in der Schwefelsäure Oxydule oder Oxydulsulfate von Elementen enthalten sind, die in mehreren Oxydstufen⁸ vorkommen. Von diesen Elementen haben dann A. DAMIENS, DE LOISY und G. PIETTE⁹ später das Kupfer(I)-oxyd Cu_2O bzw. das Cuprosulfat Cu_2SO_4 besonders hervorgehoben, das in Schwefelsäure suspendiert schon zwischen 0–15° die Absorption ermöglichen soll. Den Mechanismus der Wirkung des Kupferkatalysators erklärt A. DAMIENS¹⁰ so, daß sich zuerst eine in Schwefelsäure teilweise lösliche Komplexverbindung $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{C}_2\text{H}_4$ bildet, die nur in starken Säuren beständig ist und die sich dann weiter umsetzt.

¹ C. MAIMERI: Giorn. Chim. ind. appl. 6, 533 (1924); Chem. Zbl. 1925 I, 894. — S. A. LEDOGA, C. MAIMERI: E. P. 215000, F. P. 580394, Chem. Zbl. 1925 II, 1224. — FR. STRAHLER, FR. HACHTEL: Brennstoff-Chem. 15, 166 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 667. — B. T. BROOKS: Ind. Engng. Chem. 27, 283 (1938).

² C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 156, 557 (1913); Chem. Zbl. 1913 I, 1229.

³ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 170, 50 (1920); Chem. Zbl. 1920 II, 445, 734.

⁴ E. P. 152495, Chem. Zbl. 1921 II, 265. Sulfate von Fe, Co, Ni, Ce, Mn, Cr, Mo, W, U, Cu, Bi, Hg, Au, V, Ti, Sn, weiter P_2O_5 , P_2O_3 , SO_3 , As_2O_3 .

⁵ A. DAMIENS, E. DE LOISY, G. PIETTE: DRP. 414913, Chem. Zbl. 1925 II, 1093. Siehe auch R. R. DREISBACH, Dow Chemical Co.: Amer. P. 2210316, Chem. Zbl. 1941 I, 2033.

⁷ A. DAMIENS, E. DE LOISY, G. PIETTE: E. P. 180988, F. P. 547886, Chem. Zbl. 1923 II, 1088.

⁸ Fe, Co, Ni, Mn, Ce, Cr, Cu, Pb, Hg, Ti, Sn.

⁹ F. P. 556175, Chem. Zbl. 1925 I, 574. Bei 15° soll in 97% H_2SO_4 suspendiertes Cu_2O besonders absorptionsfähig sein.

¹⁰ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 175, 585 (1923); Chem. Zbl. 1923 I, 293.

Die Wirkung verschiedener Zusätze auf die Absorptionsgeschwindigkeit haben W. GLUUD und G. SCHNEIDER¹ eingehend untersucht. Ihre Ergebnisse, die unter vergleichbaren Bedingungen gewonnen wurden, sind in der folgenden Übersicht zusammengefaßt:

Nr.	Absorptionsmittel konz. H ₂ SO ₄ g	Zusatz	Ungefähre Gesamtaufnahme an C ₂ H ₄ in ccm				Stehengelassen bis zum deutlichen Nachlassen (ca. 1—14 Tage) bei 20°	
			in der ersten Stunde bei 20°		dann 1 Stunde auf 70° erwärmt		beobachtet	ber. auf 1 Mol H ₂ SO ₄
			beobachtet	ber. auf 1 Mol H ₂ SO ₄	beobachtet	ber. auf 1 Mol H ₂ SO ₄		
1	135	ohne	50	36	200	145	1100	800
2	172	5 g CuSO ₄ wasserfrei	100	57	700	400	4500	2557
3	83	11 g Hg met.	100	118	200	235	1000	1180
4	144	2 g Fe(NH ₄) ₂ SO ₄ · 12H ₂ O	wenig, aber andauernd		250	170	6000	4082
5	112	1 g NiSO ₄ wasserfrei	wenig		100	88	1000	877
6	49	0,25 g V ₂ O ₅	50	100	100	200	700	1400
7	261	1 g Ag ₂ SO ₄	1500	555	—	—	18500	6800
8	158	0,5 g Ag ₂ SO ₄	1500	625	400	250	3000	—

Anmerkungen zu

Nr. 1. Günstigste Temperatur 70—80°.

Nr. 2. Günstigste Temperatur etwa 70°.

Nr. 3. Günstigste Temperatur 65—70°. Schwefelsäure färbt sich bräunlichgelb.

Nr. 4. Nach 10 Tagen noch kein Nachlassen, nach 3 Wochen waren etwa 6000 ccm absorbiert. Wärme wirkt ungünstig, Säure verfärbt sich allmählich bräunlichgelb.

Nr. 5. Zusatz von 3,5 g Hg-Metall wirkt wenig fördernd.

Nr. 6. V₂O₅ kalt teilweise löslich mit braungelber Farbe, warm löslich mit grünem Stich, nach einigen Tagen grüne Lösung.

Nr. 7. In etwa 24 Stunden ohne Nachlassen etwa 18500 ccm. Bei gewöhnlicher Temperatur unter dauerndem Schütteln.

Nr. 7 u. 8. In beiden Fällen leichte SO₂-Entwicklung.

Das Silbersulfat hat sich dabei als wirksamster Beschleuniger für die Anlagerung von Schwefelsäure an Äthylen erwiesen. Sowohl W. GLUUD, K. KELLER und G. SCHNEIDER² als auch gleichzeitig W. LOMMEL und R. ENGELHARDT³ haben die Verwendung dieses Katalysators näher beschrieben. Die Wirkungsweise des Silbersulfats erklären W. LOMMEL und R. ENGELHARDT so, daß sich das Äthylen zuerst an das Silbersulfat in einer auch bei Zimmertemperatur schnell verlaufenden Teilreaktion anlagere. Daran schließt sich als zweite nicht so schnell verlaufende Teilreaktion die Bildung der Äthylschwefelsäure. Diese zweite Teilreaktion kann aber durch Erhitzen auf 40° so beschleunigt werden, daß die Gesamtwirkung der Anlagerungsreaktion sehr gut ist. In einer spä-

¹ Ber. Ges. f. Kohlentechnik 1, 210, 224 (1923); Chem. Zbl. 1924 I, 1765. — Siehe H. BRÜCKNER: Katalytische Reaktionen Bd. 1, S. 126. 1930.

² Siehe Anm. 1, S. 118. — Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 254 (1924); Chem. Zbl. 1924 I, 1351; Ber. Ges. Kohlentechn. 1925, 506, 507; Chem. Zbl. 1926 II, 2515, 2516; Gas- und Wasserfach 70, 97 (1927); Chem. Zbl. 1927 I, 1644.

³ Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 848 (1924). — Siehe auch Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.: E. P. 185757, Chem. Zbl. 1923 IV, 657. Neben dem Zusatz von Ag₂SO₄ sieht dieses Patent zur Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit auch einen Zusatz von schaumfördernden Mitteln, wie Olivenöl (0,1% zu einer 1% Ag₂SO₄ enthaltenden H₂SO₄ von 66° Bé) oder Rizinusöl, Türkischrotöl usw. vor. — Siehe weiter: H. TROPSCH, E. DITTRICH: Brennstoff-Chem. 6, 169 (1925); Chem. Zbl. 1925 II, 1404. — G. FR. HORSLEY, Synth. Ammonia u. Nitrates Ltd.: E. P. 291186, Chem. Zbl. 1928 II, 1938.

teren kinetischen Untersuchung hat A. J. PAIK¹ festgestellt, daß das Silbersulfat die Einstellung des Gleichgewichtes $C_2H_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_2H_5OSO_2OH$ beschleunigt.

Die Wirksamkeit des Silbersulfats als Katalysator haben auch FR. STRAHLER und FR. HACHTEL² bestätigt. In ihrer Arbeit zeigten sie, daß bei einem Druck von 15 Atm. und bei 70° die Aufnahme des Äthylens unter dem Einflusse von Silbersulfat in den ersten 6 Stunden eine erhebliche Beschleunigung erleidet, daß aber nach 24 Stunden ungefähr genau so viel Äthylen aufgenommen wurde als ohne Katalysator. Im Gegensatz zu dieser Beobachtung haben beinahe alle Autoren, die bei normalem Druck arbeiteten, festgestellt, daß eine $\frac{1}{2}$ —1% Ag_2SO_4 enthaltende Schwefelsäure viel mehr Äthylen aufnehmen kann als katalysatorfreie Schwefelsäure.

Die Wirkung der Katalysatoren auf die Beschleunigung der Äthylenabsorption ist eindeutig. Nicht so ganz eindeutig hingegen ist die Wirkung aller bis jetzt genannten Katalysatoren auf die Bildung der Äthylschwefelsäure. B. NEUMANN hat hier die Meinung vertreten, daß die Katalysatoren zwar die Gesamtabsorption beschleunigen, daß aber unter ihrem Einflusse gleichzeitig auch die Zersetzungserscheinungen, Polymerisationen und Verharzungen schneller als die Äthylschwefelsäurebildung eintreten können. Das ist auch wirklich beim Quecksilber der Fall, wie A. DAMIENS und G. PIETTE festgestellt haben. Nach FR. STRAHLER und FR. HACHTEL sollen die von ihnen untersuchten Katalysatoren zwar die Polymerisationsreaktionen nicht beeinflussen, dafür aber unter gleichbleibenden äußeren Bedingungen die Bildung des Diäthylsulfats, also das Mengenverhältnis zwischen Diäthylsulfat und Äthylschwefelsäure, beeinflussen. Die größte Menge von Diäthylsulfat bildet sich bei der Benützung von $K_4[Fe(CN)_6]$ als Katalysator. In der folgenden Reihe von Katalysatoren fällt die Diäthylsulfatbildung, wobei gleichzeitig die Bildung von Äthylschwefelsäure zunimmt: $CuSO_4$, Cu_2SO_4 , Ag_2SO_4 , $FeCl_3$.

Die *N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.* hat in mehreren Patenten eine größere Anzahl weiterer Katalysatoren beschrieben, die die Absorption des Äthylens in Schwefelsäure beschleunigen können. Es sind die Platinelemente **Pt**, **Pd**, **Os**, **Ir**, **Ru**, **Rh**, die in sehr feiner Verteilung auf Ruß, Kieselgel oder Entfärbungskohle niedergeschlagen, die Absorption beschleunigen sollen³. Ebenso wirken die in Schwefelsäure unlöslichen Sulfate von **Fe**, **Co**, **Ni**, **Cu**, **Os**, **Ir**, **Pt**, **Ru**, **Rh**, **Pd**, die aber durch Behandlung mit CO oder NO in eine lösliche und damit wirksamere Form gebracht werden können⁴. Weitere Katalysatoren, die in starken Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäuren oder Sulfonsäuren, die Absorption des Äthylens verbessern, sind verschiedene Metalcyanverbindungen und deren Salze, z. B. Salze der **Ferro-** oder **Ferricyanwasserstoffsäure**, aber auch eine ganze Anzahl ähnlicher Komplexe, in denen einzelne Cyanreste durch neue Gruppen ersetzt sind, sowie Additionsverbindungen der Metalcyan Komplexe mit organischen Körpern; wie Alkoholen, Äthern, Ketonen und Aminen⁵.

¹ Chem. Age 38, 306 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 840.

² Brennstoff-Chem. 15, 166 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 667.

³ N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: E. P. 336 633, Chem. Zbl. 1931 I, 1215.

⁴ N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: E. P. 336 603, Chem. Zbl. 1931 I, 1215.

⁵ Siehe auch Anm. 1 und 5, S. 42. — N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: E. P. 336 604, Chem. Zbl. 1931 I, 1215; Holl. P. 29848, Chem. Zbl. 1933 II, 1927; E. P. 323 748, Chem. Zbl. 1930 I, 3104. Bei 100° vermag 98 proz. Schwefelsäure in Gegenwart geringer Mengen von Tetraäthylferrocyanid beträchtliche Mengen Äthylen ohne Bildung öligere Produkte zu absorbieren.

G. Anlagerung von Ammoniak und Aminen.

I. Anlagerung an zweifache Atombindungen.

1. Olefine.

Ammoniak kann man an Äthylen nur unter Druck und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart verschiedener Katalysatoren anlagern. R. WIETZEL¹ arbeitet bei 450° und 20 at Druck mit einem Kontakt, der durch Reduktion von **Ammoniummolybdat** im Wasserstoffstrom hergestellt wurde. H. F. OXLEY und E. B. THOMAS² pressen Äthylen bis zu 30 at in eine 43% Ammoniumchloridlösung und erhitzen 6 Stunden auf 315°, wobei der Druck auf 120 at steigt. Dabei bildet sich zu 50–60% Äthylamin und 2–4% Diäthylamin. Nach K. SCHÖLLKOPF³ kann man unter Zusatz von **aktivierten⁴ Silicaten** Ammoniak, aliphatische oder aromatische Amine an Äthylen anlagern. Bei den aromatischen Aminen tritt durch Wanderung der Alkylgruppe in den Kern auch Kernalkylierung auf. Diese Reaktion wird nach den Angaben der I. G. Farbenindustrie AG.⁵ zur Hauptreaktion, wenn man primäre aromatische Amine an Olefine in Gegenwart großoberflächiger Katalysatoren⁶ bei entsprechenden Temperaturen und Drucken anlagert. Aus Anilin und Cyclohexen bildet sich im Autoklaven bei 230–240° unter gleichzeitiger Einwirkung von **Tonsil o- und p-Cyclohexylanilin**, daneben nur wenig N-Cyclohexyl-anilin.

2. Diene.

Nach O. SCHMIDT, F. A. FRIES und L. KOLLEK⁷ kann man in Gegenwart von **Alkalimetallen** als Katalysatoren an Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen Ammoniak, primäre oder sekundäre Amine anlagern. Aus Butadien und flüssigem Ammoniak bildet sich in Gegenwart von **Natrium Tributenylamin**, neben niedriger siedenden kohlenstoffreicheren Basen. Aus Butadien und Methylamin bildet sich Methyl-dibutenylamin, aus Anilin und Butadien N-Butenyl-anilin und N-Dibutenyl-anilin. Aus Isopren und den Aminen die entsprechenden Amylenamine. Bei diesen Anlagerungsreaktionen wirkt Natrium besser als Katalysator als Kalium.

3. α - β -ungesättigte Ketone.

Die Anlagerung von Ammoniak und Aminen an α - β -ungesättigte Ketone gelingt leicht auch ohne Mitwirkung von Katalysatoren, soweit nicht sterische Einflüsse die Reaktionen erschweren⁸. Vinylmethylketon lagert zum Beispiel Dodecylamin schon beim Zusammenmischen unter Wärmeentwicklung und Bildung von N- γ -Oxybutyl-dodecylamin an^{8, 9}.

¹ I. G. Farbendustrie AG.: DRP. 479079, Chem. Zbl. 1931 I, 1823.

² Britische Celanese Ltd.: E. P. 502737, 502739, Chem. Zbl. 1939 II, 227.

³ Rheinische Kampferfabrik G. m. b. H.: DRP. 638756, E. P. 319205, F. P. 681049, Chem. Zbl. 1930 I, 736, 1930 II, 1132.

⁴ Die Aktivierung erfolgt durch Behandlung von **Bleicherde, Ton, Kaolin** usw.. z. B. mit 25% Schwefelsäure bei 100–120°. Das Produkt wird nach dem Auswaschen getrocknet.

⁵ F. P. 765450, Chem. Zbl. 1934 II, 2600; E. P. 414574, Chem. Zbl. 1935 I, 1303.

⁶ Zum Beispiel **Frankonit, Silicagel, Granisol, Tonsil**.

⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 528466, Chem. Zbl. 1931 II, 3262; Schwz. P. 140935, Chem. Zbl. 1931 I, 863; E. P. 313934, Chem. Zbl. 1929 II, 2816.

⁸ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 828860, Chem. Zbl. 1939 I, 1061.

⁹ Über die Anlagerung von Aminoanthrachinonen an Vinylketone siehe I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 828581, E. P. 485175, Chem. Zbl. 1938 II, 3465.

4. Ungesättigte Säuren.

Die allgemeine Anlagerungsfähigkeit von Ammoniak oder Aminen an ungesättigte Säuren und ihre Derivate haben E. PHILIPPI und seine Mitarbeiter¹ zusammenfassend unter Berücksichtigung der verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten beschrieben.

Als Katalysatoren für die Anlagerung von Ammoniak und Aminen an α - β -ungesättigte Säuren² und ihre Derivate kann man nach einem Verfahren der I.G. Farbenindustrie AG.³ Spuren von **Alkali**, **Alkaliphenolaten** oder **tertiäre Amine** benützen. Es empfiehlt sich dabei, bei Temperaturen zu arbeiten, bei denen noch keine merkliche Säureamidbildung eintritt (70—100°). Oft werden auch Stoffe zugesetzt, die die Polymerisation der ungesättigten Stoffe verhindern, z. B. aromatische Oxyverbindungen oder Kupfersalze. Mit denselben Katalysatoren kann man auch nach N. ROH und W. WOLFF⁴ heterocyclische Verbindungen mit reaktionsfähigen Iminogruppen⁵ an Acrylsäurenitril anlagern.

Indol und seine Derivate kann man nach W. REPPE und H. UFER⁶ auch in Gegenwart sauer wirkender Verbindungen an α , β -ungesättigte Säuren oder deren Derivate anlagern. Aus Indol und Acrylsäurenitril entsteht in Gegenwart von Borsäure oder in Gegenwart von Eisessig und Kupfercarbonat das Indol-N- β -propionsäurenitril.

Die katalytischen Einflüsse auf die Bildung der Asparaginsäure durch Anlagerung von Ammoniak an *Fumarsäure* hat TERJE ENKVIST⁷ sehr eingehend untersucht. **Mercurioxyd**, **Mercurichlorid** und **Mercurisulfat** ergaben bei der Anlagerungsreaktion wesentliche Reaktionsbeschleunigungen. Eine schwächere, doch deutlich sichtbare beschleunigende Wirkung besitzt **Silbernitrat**⁸. Die katalytische Wirkung der Quecksilberverbindungen ist etwa proportional der Katalysatormenge⁹. Natriumhydroxyd hemmt mit oder ohne Mercurisalz-zusatz die Ammoniak-anlagerung. Die Ammoniak-anlagerung an *Maleinsäure* verläuft ohne Katalysator schneller als die Ammoniak-anlagerung an *Fumarsäure*; Mercurichlorid wirkt hier auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht merklich ein. Zur Erklärung des Reaktionsverlaufes nimmt T. ENKVIST folgendes an: für die katalytische Wirkung ist das Bindungsvermögen des Metallions (Hg- oder Ag-ions) wesentlich. Im Verlaufe der Reaktion wird nicht das Ammoniak, sondern die *Fumarsäure* dadurch aktiviert, daß die *Fumarsäure* mit den Mercuriverbindungen einen unbeständigen Komplex bilden. Dieser aus *Fumaration*, Metallion und Ammoniak gebildete unbeständige Komplex zerfällt dann in *Aspartation* und ammoniakfreies oder ammoniakärmeres Metallion. Das Ausbleiben des katalytischen Effektes bei der Ammoniak-anlagerung an *Maleinsäure* erklärt T. ENKVIST dadurch, daß Mercuriion und *Maleinsäure* im

¹ E. PHILIPPI, E. GALTER: Mh. Chem. **51**, 253 (1929); Chem. Zbl. **1929 I**, 2964. — Siehe auch K. MORSCH: Mh. Chem. **60**, 50 (1932); **61**, 299 (1933); **63**, 220 (1933); Chem. Zbl. **1932 II**, 197; **1933 I**, 53; **1934 I**, 2108.

² Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, und zwar Anhydride, Ester, Nitrile, Amide oder Salze.

³ F. P. 48570, Chem. Zbl. **1938 II**, 3987; F. P. 793504, Chem. Zbl. **1936 II**, 1618; F. P. 742358, Chem. Zbl. **1933 II**, 280.

⁴ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 641597, Chem. Zbl. **1937 I**, 4428.

⁵ Zum Beispiel Pyrrol, Indol, Carbazol, Benzimidazol, Piperazin, Piperidin u. a.

⁶ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 698273, Chem. Zbl. **1941 I**, 827.

⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1927 (1939).

⁸ Keine oder höchstens sehr schwache katalytische Wirkung zeigten folgende Stoffe: Cl, Br, J, FeSO₄, PbO, ferner zusammen mit Seignettesalz: KCr(SO₄)₂ und FeCl₃ (Aminostickstoffverfahren), ohne Seignettesalz CoSO₄, Ni(NO₃)₂, [Co(NH₃)₄CO₃]₂SO₄, CuSO₄, CdCl₂, PdCl₂, H₂PtCl₆, Pb(NO₃)₂, MnCl₂, KHCO₃ (Permanganatverfahren).

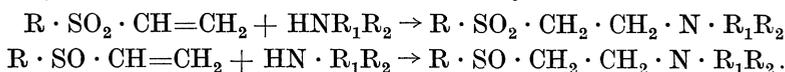
⁹ 1 Mol HgCl₂ bewirkt eine Zunahme der Asparaginsäuremenge um 3 Mol.

Gegensatz zur Fumarsäure einen allzu beständigen und deshalb reaktionsunfähigen Komplex geben, der die Katalyse hemmt.

A. MÉRVIS¹ hat die Angaben R. BRECKPOTS² bestätigt, wonach Vinylacetonitril und Anilin selbst bei 270° nicht miteinander reagieren; in Gegenwart von CuCl hingegen lagert sich Anilin leicht an das Vinylacetonitril an, wobei das Anilino-butyronitril entsteht. Auch CuO wirkt bei dieser Anlagerung günstig, CuCl₂ und wasserfreies Cu(NO₃)₂ wirken langsamer; CuSO₄ und Cu sind unwirksam. Auch ZnCl₂ und FeCl₃ zeigen bei dieser Anlagerungsreaktion eine gewisse katalytische Wirksamkeit.

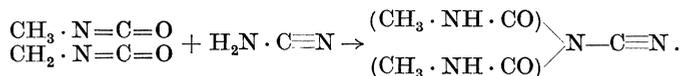
5. Alkylensulfone und Alkylsulfoxyde.

Die Anlagerungen von Aminen und Heterocyclen mit reaktionsfähigen Iminogruppen³ an Alkylensulfone oder Alkylsulfoxyde können bei höheren Temperaturen auch ohne Katalysatoren eintreten; in einzelnen Fällen haben sich geringe Mengen an Kaliummetall als Katalysator bewährt⁴.

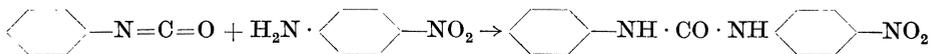


6. Isocyansäureester.

K. H. SLOTTA und R. TSCHESCHE⁵ haben gezeigt, daß Methylisocyanat unter dem Einflusse von Triäthylphosphin Cyanamid anlagern kann.



Dabei entsteht das sehr reaktionsfähige Bis-(methyl-carbaminyl-)cyanamid, das in verschiedener Weise weiter reagieren kann. Das Triäthylphosphin soll bei dieser Umsetzung dadurch wirken, daß der koordinativ ungesättigte Phosphor mit dem Sauerstoff des Methylisocyanates reagiert, wobei sehr unbeständige Anlagerungsprodukte entstehen, die zu weiteren Umsetzungen besonders befähigt sind⁶. In einzelnen Fällen konnte man bei Umsetzungen des Methylisocyanats, die durch Triäthylphosphin beeinflusst wurden, die Bildung derartiger Anlagerungsprodukte auch in den Farbänderungen erkennen, die im Verlaufe der Reaktionen auftraten.



Die Umsatzgeschwindigkeiten zwischen aromatischen Aminen und aromatischen Isocyanaten⁷ kann man nach C. NÄEGELI, A. TYABJI und L. CONRAD⁸ durch Zusatz kleiner Mengen bestimmter organischer Säuren⁹ oder in besonders

¹ Bull. Soc. chim. Belgique **40**, 726 (1931); Chem. Zbl. **1932 I**, 2015.

² Bull. Soc. chim. Belgique **39**, 462 (1930); Chem. Zbl. **1931 I**, 1270.

³ NH₃, prim. oder sek. Alkyl- oder Oxalkylamine, prim., sek. arom. Amine, Mono- und Polyamine, iso- und heterocyclische Verbindungen, Arylalkylamine, cycloaliphatische Amine, Piperidin und Carbazol.

⁴ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 783884, Chem. Zbl. **1936 I**, 436.

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 137 (1929); Chem. Zbl. **1929 I**, 1681.

⁶ Siehe z. B. K. H. SLOTTA u. L. LORENZ: Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1320 (1925) bzw. K. H. SLOTTA, R. TSCHESCHE: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 295 (1927); Chem. Zbl. **1927 I**, 1682.

⁷ Zum Beispiel Carbanil und Nitranilin, 2-Nitrocarbanil und 2-Nitranilin, 3-Nitrocarbanil und 3-Nitranilin, 2,4-Dinitrocarbanil und 2,4-Dinitranilin.

⁸ Helv. chim. Acta **21**, 1135 (1938); Chem. Zbl. **1939 I**, 380ff.

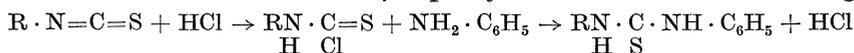
⁹ Zum Beispiel: Zimtsäure, Phenylpropionsäure, 3- oder 4-Nitrobenzoesäure, Crotonsäure, Essigsäure. Carbanil und 4-Nitranilin lieferten in Chloroform in der Kälte nach 72 Stunden 3% 4-Nitrocarbanilid; nach Zusatz der äquivalenten Menge von Zimtsäure entsteht der Harnstoff in einer halben Stunde in 62% Ausbeute; 1/30 der äquivalenten Menge Zimtsäure lieferte in 17 Stunden 75% Diarylharnstoff.

wirksamer Weise auch durch den Zusatz von Pyridin¹ beschleunigen. Dicarbonsäuren, die in unpolaren Lösungsmitteln möglicherweise in der Dioxylactonform vorliegen², sind nicht imstande, eine Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeiten herbeizuführen. Auch Schwefelsäure, Chlorwasserstoff oder Feuchtigkeit hatten keinerlei katalytische Wirkungen, ebensowenig der Zusatz von Natriumacetat, Pottasche oder Kaliumhydroxyd.

Für das Verständnis des Reaktionsverlaufes ist es wichtig, daß bis jetzt weder die Bildung von Säureanhydriden oder gemischten Säureanhydriden (z. B. aus Phenylcarbaminsäure und Zimtsäure), noch auch die Bildung von Säureamiden zur Erklärung des Mechanismus dieser katalysierten Anlagerungsreaktionen herangezogen werden konnte. Daher nimmt NABGELI an, daß es sich bei dieser Aktivierung der Isocyanate um Polarisierungseffekte handeln dürfte. Vielleicht liegen auch Vorstufen der gemischten Anhydride, eventuell Anlagerungsverbindungen von Arylisocyanaten und Carbonsäuren vor, bei denen aber durch Umsetzungen mit Anilin oder Alkohol kein Anhydridcharakter nachgewiesen werden konnte.

7. Senföle.

F. ARNDT und BR. ROSENAU³ haben berichtet, daß reines o-Nitrophenylsenföle mit Anilin in geringem Überschuß selbst beim Erhitzen am Wasserbad nicht reagiert. Bei Gegenwart einer Spur Salzsäure, die z. B. als ganz geringe Menge Anilinchlorhydrats zugesetzt werden kann, bildet sich beim Erhitzen am Wasserbade schnell der o-Nitro- α, β -diphenylthioharnstoff. Die Wirkung des



Chlorwasserstoffs erklären F. ARNDT und BR. ROSENAU in folgender Weise: zuerst lagert sich Chlorwasserstoff an das Senföle an; das sich dabei intermediär bildende Chlorid setzt sich mit dem Anilin zum entsprechenden Thioharnstoff um, während der Chlorwasserstoff für die Umsetzung neuer Senfölmoleküle zur Verfügung steht.

II. Anlagerung an dreifache Atombindungen.

1. Acetylen.

Bei der Anlagerung von Aminen an Acetylen sind als erste Stufe Vinylamine zu erwarten. Soweit sich diese Verbindungen aus Ammoniak oder primären Aminen bilden, besteht die Möglichkeit, daß sich die primären Anlagerungsprodukte zu Äthylidenaminen isomerisieren.



Vinylamine⁴ und Äthylidenamine sind außerordentlich reaktionsfähige Verbindungen; sie können sich zu größeren Molekülen polymerisieren; sie können auch dehydriert werden und in die entsprechenden Nitrile übergehen; sie können sich aber auch durch Kondensations- und Dehydrierungsvorgänge in heterocyclische Systeme verwandeln. Bei diesen Reaktionen handelt es sich nicht mehr um reine Anlagerungsreaktionen, sondern um eine Aufeinanderfolge von

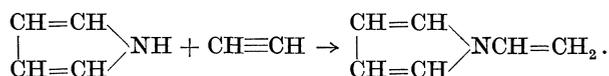
¹ Pyridin vermochte den Umsatz von 2-Nitrocarbanil und 2-Nitranilin nach einstündigem Erhitzen auf 73% zu erhöhen. Pyridin war demnach wirksamer als alle sauren Katalysatoren.

² Zum Beispiel Camphersäure, Glutarsäure oder Phthalsäure.

³ Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1257 (1917); Chem. Zbl. **1917 II**, 527.

⁴ Über Vinylamine siehe z. B. W. KRABBE, K. H. SCHMIDT, E. POLZIN: Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 381 (1939). — W. KRABBE, E. POLZIN, K. CULEMEYER: Ebenda **73**, 653 (1940). — W. KRABBE, A. SEHER, E. POLZIN: Ebenda **74**, 1892 (1941).

Anlagerungs-, Polymerisations- bzw. Kondensations- und Dehydrierungsvorgängen, die ausführlich in dem Beitrage von KRABBE besprochen werden¹. Beständige Vinylverbindungen kann man nach W. REPPE und E. KEYSSNER² bei jenen Reaktionen gewinnen, bei denen an das Acetylen sekundäre Amine oder heterocyclische Systeme mit reaktionsfähigen Iminogruppen, z. B. Pyrrol, Indol oder Carbazol, angelagert werden. Als Katalysatoren dienen basisch wirkende Stoffe, z. B. **Kaliumhydroxyd**. Ein Zusatz von **Zink** oder **Zinkoxyd** zu dem als Katalysator wirkendem starken Alkali kann nach E. KEYSSNER³ die Acetylenaufnahme stark beschleunigen. Aus Pyrrol, Indol oder Carbazol gewinnt man bei 180—190° und 20 at in der Schüttelbombe beim Einleiten eines Gemisches von 2 Teilen Acetylen und 1 Teil Stickstoff unter dem katalytischen Einfluß von Kaliumhydroxyd Vinylpyrrol, Vinylindol, bzw. das für die Kunststoffindustrie so wichtige Vinylcarbazol⁴.



In gleicher Weise kann man nach W. WOLFF⁵ bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart stark basisch wirkender Stoffe auch Diarylamine an Acetylen anlagern. Eine Beschleunigung der Acetylenaufnahme erzielen E. KEYSSNER und W. WOLFF⁶ hierbei dadurch, daß neben dem stark alkalisch wirkenden Stoff, z. B. neben Kaliumhydroxyd noch **Ammoniak** oder heterocyclische Verbindungen als Katalysatoren verwendet werden, die den Stickstoff in tertiärer Bindung enthalten. Bei der Diphenylaminanlagerung an Acetylen wirkt **Pyridin**, bei der Carbazolanlagerung an Acetylen wirken **Ammoniak**, **Chinolin**, **8-Oxychinolin** bzw. **8-Oxychinaldin** beschleunigend.

Es ist auch möglich, Acetylen an Lactame, Carbonsäureimide oder Sulfonsäureimide, die unsubstituierte Iminogruppen enthalten⁷, unter Druck und in Gegenwart basischer Katalysatoren⁸ anzulagern. Dieselbe Anlagerungsreaktion gelingt auch mit Carbonsäureamiden und Sulfonsäureamiden, die nur ein freies Wasserstoffatom am Stickstoff tragen. Dabei entstehen N-Vinylverbindungen⁹. Die Bildung von N-Vinylimiden gelingt auch in Gegenwart von Quecksilbersalzen (z. B. Quecksilberphosphat)¹⁰.

¹ Siehe S. 546. ² I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 618 120, Chem. Zbl. 1936 I, 2209.

³ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 642 939, Chem. Zbl. 1937 I, 5049. 50 Teile Carbazol in 50 Teilen Cyclohexan nehmen nach Zusatz von 2 Teilen KOH und 1 Teil Zink oder Zinkoxyd unter Schütteln bei 180° und 20—25 at in 1½ Stunden 8,5 Teile Acetylen auf. Ohne Zinkzusatz dauert dieselbe Anlagerung 8½ Stunden.

⁴ Über die Darstellung von N-Vinylimidazolen siehe W. REPPE, H. HRUBESCH, O. SCHLICHTING: DRP. 708 262, Chem. Zbl. 1941 II, 2621.

⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 636 213, Chem. Zbl. 1937 I, 431.

⁶ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 642 424, Chem. Zbl. 1937 I, 5049. 300 Teile Diphenylamin nehmen in Gegenwart von 9 Teilen Kaliumhydroxyd und 15 Teilen Pyridin bei 180° und 20—25 at in 8 Stunden 45 Teile Acetylen auf. Ohne Pyridinzusatz dauert die Acetylenaufnahme 15 Stunden.

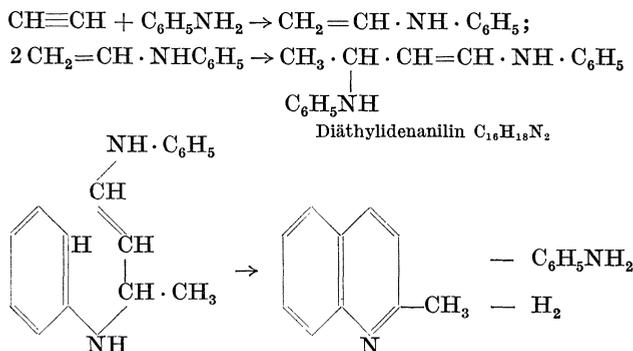
⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 865 354, Chem. Zbl. 1941 II, 2735.

⁸ Als Katalysatoren nennt das Patent Hydroxyde oder Alkoholate der Alkalien oder Erdalkalien, sowie die Alkalisalze der Ausgangsstoffe. Außerdem kann man dem Reaktionsgemisch noch organische Basen wie Pyridin, aktivierende Mittel wie Zn-, Cd-, Hg-, Ag-, Cu-Salze, sowie Lösungs- oder Verdünnungsmittel hinzufügen.

⁹ In 1000 Teilen Pyrrolidon löst man 26 Teile Kalium und leitet bei 100—105° in den Rührautoklaven ein Gemisch bestehend aus einem Volumteil Stickstoff und zwei Volumteilen Acetylen ein, bis nach 19 Stunden 310 Teile Acetylen aufgenommen sind. Die Aufarbeitung erfolgt durch fraktionierte Destillation, bei der das N-Vinylpyrrolidon gewonnen wird.

¹⁰ R. FR. CONAWAY, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2 231 887, F. P. 863 568, Chem. Zbl. 1941 II, 2621.

N. KOSLOW und seine Mitarbeiter haben die Anlagerung von primären aromatischen Aminen, insbesondere von *Anilin* an Acetylen in Gegenwart von Katalysatoren eingehend untersucht¹. Dabei zeigte sich, daß eine Mischung von Anilin und **Kupferchlorür** oder **Kupferchlorid** Acetylen aufnimmt. Nach der Entfernung des Katalysators bildet sich beim Erhitzen Chinaldin neben geringen Mengen von Äthylanilin und Tetrahydrochinaldin. Die Zwischenprodukte der Umsetzung zwischen Acetylen und Anilin gelang es bei Gegenwart von **Quecksilberverbindungen**² als Katalysatoren nachzuweisen. Es ist bemerkenswert, daß die Komplexverbindung des Anilins $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ sehr lebhaft mit Acetylen reagiert; auch die Komplexverbindungen $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{HgCl}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot 3\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO}$ setzen sich in lebhafter Reaktion mit Anilin und Acetylen zu den Zwischenprodukten um, die beim Erhitzen Chinaldin liefern. Die bei der Anlagerung sich bildenden Zwischenprodukte hat KOSLOW als die *cis*- und *trans*-Formen des Diäthylidenanilins, die in der Literatur als EIBNER- bzw. ECKSTEIN-Base bezeichnet werden, erkannt. Man muß demnach annehmen, daß sich aus Acetylen und Anilin unter dem Einfluß des Katalysators zuerst Monoäthylidenanilin bildet, das dann durch Kondensation in das Diäthyliden-anilin übergeht.



Aus dem Zwischenprodukt Diäthylidenanilin kann durch Erhitzen, eventuell auch unter Zusatz von **Chlorzink**, das Chinaldin in einer einfachen, durchsichtigen Reaktion gebildet werden. Dieselben Umsetzungen wie das Anilin geben auch eine Reihe von substituierten Anilinen.

Es gibt auch Beispiele für die Anlagerung von Anilin an Acetylen, bei denen die Reaktionen in der Gasphase vorgenommen werden:

1. An einem **Aluminiumoxyd**kontakt hat A. TSCHITSCHIBABIN³ im Temperaturbereich zwischen 360—420° aus einem Gemisch von Acetylen und Anilin folgende Stoffe isolieren können: Indol und Chinolin-homologe, und zwar vor allem Lepidin (γ -Methylchinolin).

¹ N. S. KOSLOW, P. N. FEDOSSEJEW: Chem. Zbl. **1936 II**, 1926; **1937 II**, 2528. — N. S. KOSLOW, M. GOLOD: Ebenda **1937 I**, 868. — N. S. KOSLOW, H. GIMPELEWITSCH: Ebenda **1937 I**, 4100. — N. S. KOSLOW, R. BOGDANOWSKAJA: Ebenda **1937 I**, 4100. — N. S. KOSLOW, B. DINABURSKAJA, T. RUBINA: Ebenda **1937 I**, 4101. — N. S. KOSLOWA, R. PATSCHANKOWA: Ebenda **1937 I**, 4101. — N. S. KOSLOW, P. N. FEDOSSEJEW: Ebenda **1937 II**, 2528. — N. S. KOSLOW, O. SSERKO: Ebenda **1938 II**, 2575. — N. S. KOSLOW, G. RODMAN: Ebenda **1938 II**, 2575. — N. S. KOSLOW, D. MITZKEWITSCH: Ebenda **1939 I**, 620. — N. S. KOSLOW, L. OLIFSSON: Ebenda **1939 I**, 620. — N. S. KOSLOW: Ebenda **1939 I**, 4929; **1940 I**, 523, 524.

² HgCl_2 , HgSO_4 , HgJ_2 , HgBr_2 , HgCl , Hg_2SO_4 ; hingegen ist $\text{Hg}(\text{CN})_2$ unwirksam. Als wirksam hat sich ein Zusatz von 5—20% HgCl_2 , HgCl oder HgBr_2 oder von 5—10% HgJ_2 bezogen auf das angewandte Anilin erwiesen.

³ Chem. Zbl. **1916 I**, 920.

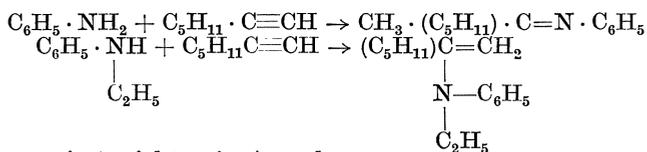
2. Bei 300—320° kann man nach O. NICODEMUS¹ aus Anilin und Acetylen Chinaldin darstellen, wobei 52 % des angewandten Anilins in Chinaldin übergehen; der für diesen Reaktionsverlauf brauchbare Kontakt wurde durch Erhitzen von mit Zinkchlorid getränktem Bimsstein bis zur Rotglut hergestellt.

3. In gleicher Weise liefert bei 350° ein aus Zinkoxyd-Silicagel² bestehender Kontakt Chinolinbasen, die vorwiegend aus Chinaldin bestehen³.

4. Aus den Reaktionsprodukten einer pyrogenetischen Kondensation eines Gemisches von Acetylen, Anilin und Kohlendioxyd bei 600—700° kann nach R. MAYIMA und Mitarbeitern⁴ in 34 % Ausbeute Indol gewonnen werden.

2. Alkine.

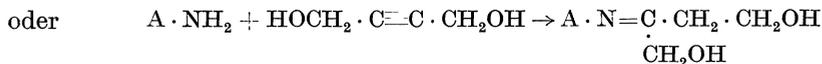
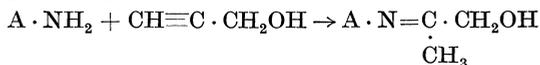
Die Anlagerung von Anilin und Alkylanilin an Alkine gelingt nach J. A. LORITZSCH und R. R. VOGT⁵ auch in Gegenwart von Quecksilberoxyd und Borfluoridätherat. Dabei bildet sich aus dem Anilin und dem Alkin (z. B. Heptin-1 bzw. Octin-3) das entsprechende Anil, während sich sekundäre Amine mit dem Alkin zu am Stickstoff disubstituierten Äthylenaminen vereinigen.



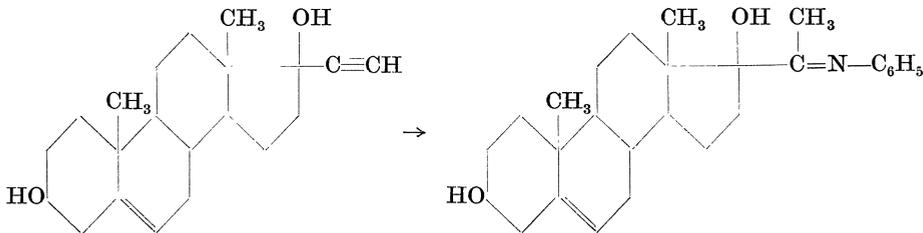
Diäthylanilin reagiert nicht mit Acetylen.

3. Acetylenalkohole.

Nach einem Patente der I.G. Farbenindustrie AG.⁶ kann man in Gegenwart von Quecksilbersulfat Aminoanthrachinon mit Acetylenalkoholen im Sinne folgender Reaktionsgleichungen umsetzen.



Ein besonderer Fall der Anlagerung von Aminen an Alkine ist die von M. W. GOLDBERG und R. ÄSCHBACHER⁷ beschriebene Anlagerung von Anilin an Δ^5 -17-Äthynyl-androsten-diol, 3,17 unter dem Einfluß von Quecksilberchlorid.



Dabei entsteht wahrscheinlich das Δ^5 -3,17-Dioxypregnenon-anil 20.

¹ I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 283163, Chem. Zbl. 1929 I, 1509; F. P. 646711, Chem. Zbl. 1929 II, 798; DRP. 479351, Chem. Zbl. 1930 I, 1366.

² I.G. Farbenindustrie AG.: F. P. 685569, Chem. Zbl. 1930 II, 2576.

³ Das Reaktionsgemisch bestand aus 10 Teilen Acetylen, 6 Teilen Anilindampf und 40 Teilen Wasserdampf. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 12 l Acetylen pro Stunde und Liter Kontaksubstanz bilden sich in 75 % Ausbeute Chinolinbasen.

⁴ R. MAYIMA, T. UNNO, K. ONO: Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 3854 (1922).

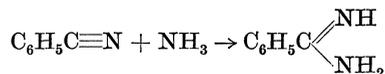
⁵ J. Amer. chem. Soc. 61, 1462 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 2325.

⁶ F. P. 50208, Chem. Zbl. 1940 II, 131; Zusatz zu F. P. 828581, Chem. Zbl. 1938 II, 3465.

⁷ Helv. chim. Acta 22, 1188 (1939); Chem. Zbl. 1940 I, 718.

4. Nitrile.

Da keine genau durchgearbeiteten Beispiele der katalytisch beschleunigten Anlagerung von Ammoniak oder Aminen an Nitrile vorliegen, wird auf die Angaben von E. F. CORNELL¹ verwiesen, wonach aus Benzonitril oder Propionitril durch Erhitzen mit flüssigem Ammoniak, der Ammoniumchlorid enthält, die entsprechenden Amidine gebildet werden können.

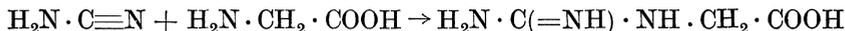


Inwieweit durch den Ammoniumchloridzusatz wirklich eine katalytische Beschleunigung der Ammoniak-anlagerung hervorgerufen wird, ist aus den Literaturangaben nicht zu entnehmen.

5. Cyanamid.

Die katalytischen Einflüsse auf die Vereinigung zweier Moleküle Cyanamid zum Dicyandiamid werden im Rahmen der Polymerisationsreaktionen besprochen werden (siehe I. Bandhälfte, S. 410).

Es wird hier nur kurz auf die zu Guanidinosäuren führende Anlagerung von Aminosäuren an Cyanamid verwiesen, die man in Gegenwart von etwas Ammoniak leicht durchführen kann². In welcher Weise der Ammoniakzusatz die An-



lagerungsreaktion beschleunigt, ist noch nicht geklärt. E. ABDERHALDEN und H. SICKEL³ haben nachgewiesen, daß die Anlagerung von Glykokollester an Cyanamid erst dann in größerem Umfange eintritt, wenn dem Cyanamid sehr wenig Guanidin zugesetzt wird³. Der Versuch, die Anlagerung von Cyanamid an Glykokollester durch Ammoniakgas zu beschleunigen, verlief negativ. Hingegen verzögert ein Guanidinzusatz die Bildung von Kreatinin aus Sarkosinäthylester und Cyanamid wesentlich, während sich Sarkosinäthylester mit Cyanamid allein ziemlich schnell verbindet.

H. Anlagerung verschiedener Stoffe.

1. Anlagerung von Alkalimetall.

Die Anlagerung von Alkalimetall an gewisse ungesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffe führt zu den besonders reaktionsfähigen alkalimetallorganischen Verbindungen, die zuerst von W. SCHLENK⁴ und seinen Mitarbeitern,

¹ J. Amer. chem. Soc. **50**, 3311 (1928); Chem. Zbl. **1929 I**, 636.

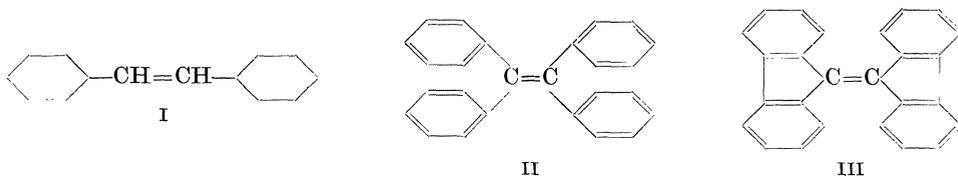
² A. STRECKER: Jber. Fortschr. Chem. **1861**, 526. — J. VOLHARDT: Ebenda **1868**, 686. — Siehe weitere Beispiele: E. BAUMANN: Liebigs Ann. Chem. **167**, 83 (1873) oder H. SALKOWSKI: Ber. dtsh. chem. Ges. **6**, 535 (1873). — R. ENGELAND, FR. KUTSCHER: Ebenda **43**, 2882 (1910). — K. THOMAS, J. KAPFFHAMMER, B. FLASCHENTRÄGER: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **124**, 75 (1922); Chem. Zbl. **1923 I**, 537 bzw. J. KAPFFHAMMER, H. MÜLLER: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **225**, 1 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 1310.

³ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **173**, 51 (1928); Chem. Zbl. **1928 I**, 1021; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **175**, 68 (1928); Chem. Zbl. **1928 I**, 2259.

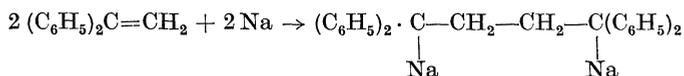
⁴ In HOUBEN-WEYLS Methoden der organischen Chemie Bd. 4, S. 945ff, 2. Aufl. — W. SCHLENK, E. BERGMANN: Liebigs Ann. Chem. **463**, 1—322; **464**, 1—42 (1928); Chem. Zbl. **1928 II**, 654ff.; Liebigs Ann. Chem. **479**, 42, 58, 78 (1930); Chem. Zbl. **1930 I**, 3040, 3041, 3043.

später aber vor allem von K. ZIEGLER und seinen Mitarbeitern¹ sehr eingehend untersucht wurden. Die Anlagerung alkaliorganischer Verbindungen an ungesättigte Systeme gehört, da dabei auch Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen entstehen, nicht mehr in den Rahmen dieses Beitrages².

Nach W. SCHLENK ist die Alkalianlagerung nur an Doppelbindungssysteme möglich, in denen entweder das ungesättigte Kohlenstoffatom mit Arylgruppen verbunden ist, wie z. B. im Stilben (I) oder Tetraphenyläthylen (II) u. a., oder in denen je zwei andere Doppelbindungen dem ungesättigten Kohlenstoffatom so benachbart liegen, daß ein System gekreuzter Doppelbindungen entsteht, wie z. B. im Dibiphenylenäthylen (III). Bei gleichmäßiger doppelseitiger Be-



lastung der ungesättigten Kohlenstoffatome der Doppelbindung durch aromatische Systeme ist es möglich, 2 Moleküle Natrium an die Doppelbindung anzulagern und Dinatriumanlagerungsprodukte herzustellen. Wenn nur eines der beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung mit Arylgruppen belastet ist, tritt neben der Anlagerung von Alkalimetall eine dimerisierende Reaktion ein: aus asymm. Diphenyläthylen bildet sich das 1,4-Dinatrium-1,1,4,4-tetraphenylbutan.



Für die Anlagerungsreaktionen kommen an Metallen neben dem Natrium vor allem Kalium oder Lithium in Frage. Über die Unterschiede der Anlagerungsfähigkeit der verschiedenen Metalle haben H. GILMAN und R. V. YOUNG³ berichtet; Tetraphenyläthylen kann zwar Natrium, aber in direkter Reaktion weder Kalium noch Rubidium oder Caesium anlagern. Die Kaliumanlagerung kann man aber in diesem Falle doch noch erzwingen, wenn man hierfür nicht reines Kalium, sondern die bekannte flüssige Kalium-Natrium-Legierung verwendet.

Nach W. SCHLENK zeigen manche Alkalianlagerungen den Charakter *induzierter* Reaktionen, d. h. die zur Anlagerungsreaktion angesetzten Gemische bleiben oft tagelang, oft wochenlang ohne sichtbare Veränderung; hat aber die Natriumanlagerung einmal begonnen, dann schreitet sie meist rasch vorwärts. Über die Ursachen dieses Induktionseffektes weiß man jedoch bis jetzt noch nichts Näheres.

Über die Möglichkeit, die Anlagerung von Alkalimetall an ungesättigte Systeme katalytisch zu beschleunigen, hat G. F. WRIGHT⁴ mitgeteilt, daß man die Anlagerung von Natrium oder Lithium an Stilben in Benzol durch ganz geringe Mengen von Chlorbenzol beschleunigen kann.

¹ Siehe z. B. K. ZIEGLER: Z. angew. Chem. **49**, 455, 499 (1936); Chem. Zbl. **1937 I**, 841. — K. ZIEGLER, F. CRÖSSMANN, H. KLEINER, O. SCHÄFER: Liebigs Ann. Chem. **473**, 1 (1929); Chem. Zbl. **1929 II**, 2185. — K. ZIEGLER, H. COLONIUS, O. SCHÄFER: Liebigs Ann. Chem. **473**, 36 (1929); Chem. Zbl. **1929 II**, 2187. — K. ZIEGLER, O. SCHÄFER: Liebigs Ann. Chem. **479**, 150 (1930); Chem. Zbl. **1930 I**, 3046.

² Siehe auch die Zusammenfassung von FR. HEIN: Z. angew. Chem. **51**, 503 (1938); Chem. Zbl. **1938 II**, 3674.

³ J. org. Chemistry **1**, 315 (1936); Chem. Zbl. **1937 II**, 1183.

⁴ J. Amer. chem. Soc. **61**, 2106 (1939); Chem. Zbl. **1939 II**, 2920.

Nach den Erfahrungen über die Anlagerungsfähigkeit der verschiedenen Metalle lagert sich Lithium in den meisten Fällen noch leichter an ungesättigte Systeme an als Natrium.

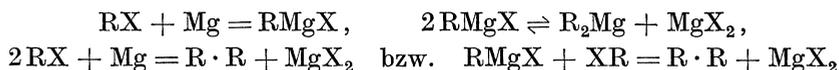
Über die Beeinflussung der Anlagerung von Natrium an cyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Naphthalin, finden sich in der Literatur folgende Angaben:

1. W. SCHLENK und E. BERGMANN¹ haben die Vermutung ausgesprochen, daß Schwefel die Natriumanlagerung an Naphthalin zu hemmen vermag.

2. J. F. WALKER² und N. D. SCOTT³ haben darauf hingewiesen, daß die Anlagerung von Natrium an cyclische aromatische Verbindungen, wie z. B. Naphthalin, besonders schnell und leicht in Gegenwart bestimmter Lösungsmittel erfolgen kann, die jedoch weder mit dem Alkalimetall noch mit den Alkalimetallanlagerungsprodukten der Kohlenwasserstoffe reagieren dürfen.

2. Anlagerung von Magnesium (Katalytische Einflüsse bei der Bildung gemischter Organomagnesiumverbindungen).

Bei der Umsetzung zwischen elementarem Magnesium und organischen Halogeniden kommt es zur Bildung der GRIGNARDSchen Körper, das sind gemischte Organomagnesiumverbindungen. Nach den Untersuchungen von W. SCHLENK und W. SCHLENK jr.⁴ liegen in den sogenannten GRIGNARDSchen Lösungen Gleichgewichte vor, die sich oft sehr langsam einstellen; die richtigen Organomagnesiumhalogenide stehen dabei im Sinne der obigen Gleichungen mit



Magnesiumdialkyl bzw. Magnesiumdiaryl und Magnesiumdihalogenid im Gleichgewicht. Die Umsetzungen zwischen Magnesium und den organischen Halogeniden verlaufen nicht immer einheitlich; sie sind häufig von verschiedenen Nebenreaktionen begleitet⁵, von denen hier nur die Kohlenwasserstoffbildung im Sinne der WURTZ-FITTTGSchen Reaktion erwähnt werden soll.

Es ist im Rahmen dieses Beitrages nicht möglich, die Beziehungen zwischen der Bildungsgeschwindigkeit der Organomagnesiumhalogenide und der Natur

¹ Liebigs Ann. Chem. **463**, 91 (1928).

² E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2 108 277, Chem. Zbl. **1938 II**, 415; z. B. Dimethylamino-dimethyläther, Diäthylamino-dioxan, 2- β -Diäthylamino-äthylmethyl-äther.

³ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2 125 401; Chem. Zbl. **1939 I**, 1654; Polyäther, z. B. Methylal, Glykolformal, Dioxan, Trimethylenglykol-dimethyläther, Glycerin-trimethyläther, Glycerin-dimethyläthyläther, Orthoameisensäure-methyl- oder -äthylester, Diäthylenglykol-methyl-äthyläther, Äthylenglykol-monomethyläther-formal, Dimethyl-, Methyläthyl-, Diäthyl-, Methylbutyl-, Äthylbutyl-, Dibutyl-, Butyllauryläther des Äthylenglykols.

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 920 (1929). — W. SCHLENK jr.: Ebenda **64**, 734, 739 (1931). — Siehe auch W. SCHLENK: Organoverbindungen. In HOUBEN-WEYLS Methoden der organischen Chemie Bd. 4, S. 720ff. 1924. — Über die Lage der Gleichgewichte siehe W. SCHLENK jr.: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 734 (1931) oder H. GILMAN, R. E. FOTHERGILL: J. Amer. chem. Soc. **51**, 3149 (1929); Chem. Zbl. **1930 I**, 361.

⁵ Siehe z. B. E. SPÄTH: Mh. Chem. **34**, 1965 (1913); Chem. Zbl. **1914 I**, 869. — H. GILMAN, R. E. FOTHERGILL: J. Amer. chem. Soc. **50**, 3334 (1928); Chem. Zbl. **1929 I**, 630 — H. GILMAN, J. E. KIRBY: J. Amer. chem. Soc. **51**, 1571 (1929); Chem. Zbl. **1929 II**, 292. — P. BORGSTROM, F. C. WAGNER, H. C. GRIFFIN: J. Amer. chem. Soc. **51**, 1861 (1929); Chem. Zbl. **1929 II**, 857. — H. GILMAN, N. B. ST. JOHN: J. Amer. chem. Soc. **52**, 5017 (1930); Chem. Zbl. **1931 I**, 1094. — H. GILMAN, R. J. VANDERWAL: Bull. Soc. chim. France (4) **45**, 344 (1929); Chem. Zbl. **1929 II**, 872. — G. O. JOHNSON, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **54**, 1943 (1932); Chem. Zbl. **1932 II**, 1283.

des Halogens bzw. der Struktur des Kohlenwasserstoffrestes der organischen Halogenide zu besprechen. Die Umsetzung zwischen Magnesium und dem organischen Halogenid kann durch verschiedene katalytische Einflüsse beschleunigt oder verzögert werden; dabei muß man berücksichtigen, daß es hier kein allgemeines, für alle Fälle gültiges Schema gibt, sondern daß das Verhalten der einzelnen Halogenide bei dieser Reaktion außerordentlich verschieden sein kann. Um zu maximalen Ausbeuten an GRIGNARDSchen Körpern zu gelangen, ist es notwendig, für die verschiedenen Halogenide auch verschiedene Verfahren der Reaktionsbeschleunigung anzuwenden. Von M. KILPATRIK und H. P. SIMONS¹ liegt eine Untersuchung vor, in der versucht wird, die Kinetik der Bildung der GRIGNARDSchen Körper aufzuklären; leider sind aber die kinetischen Untersuchungen hier bis jetzt noch nicht so weit fortgeschritten, daß man ausgehend von der Reaktionskinetik Abschließendes über den Mechanismus der Beschleunigung oder Verzögerung der Umsetzung zwischen dem Halogenid und dem Magnesium aussagen könnte; auch die Ursache der bei diesen Reaktionen häufig beobachteten Induktionsperiode kann man auf Grund der bis jetzt vorliegenden Erkenntnisse über die Reaktionskinetik noch nicht erklären. Deshalb muß sich die Darstellung mehr auf die Beschreibung der beschleunigenden oder verzögernden Einflüsse bei der Bildung der GRIGNARDSchen Körper beschränken.

1. *Einflüsse der Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Bildung von Organomagnesiumhalogeniden.* Die Auflösung des Magnesiums erfolgt in *ätherischer* Lösung meist am besten; ohne tiefgreifende Zersetzung ist es beinahe unmöglich, den Äther aus den Ätheraten der Organomagnesiumhalogenide zu entfernen. Diese beiden Tatsachen haben zahlreiche Autoren zu der Ansicht geführt, daß der Äther bei diesen Reaktionen nicht nur als Lösungsmittel wirkt, sondern selbst auch als integrierender Bestandteil des Reaktionsverlaufes mit in das Reaktionsprodukt eintritt. Diese Ansicht konnte aber nicht aufrechterhalten werden, als bekannt wurde, daß man allerdings nur unter entsprechenden besonderen Bedingungen auch ohne Äther die Umsetzung zwischen Magnesium und den organischen Halogeniden durchführen kann². Derartige Umsetzungen gelingen vor allem bei erhöhten Temperaturen, aber auch bei Zimmertemperatur, wenn man nach W. SCHLENK jr.³ durch entsprechend langes Schütteln dafür sorgt, daß die sich auf dem Magnesium abscheidenden unlöslichen Organomagnesiumhalogenide dauernd vom Magnesiummetall entfernt werden.

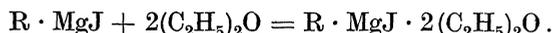
Es besteht aber gar kein Zweifel darüber, daß Äther oder andere Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auf die Ausbeuten an GRIGNARDSchen Verbindungen entscheidenden Einfluß ausüben können. Seit den Unter-

¹ J. org. Chemistry **2**, 459 (1937); Chem. Zbl. **1939 I**, 619. — F. C. GZEMSKI, M. KILPATRIK: J. org. Chemistry **5**, 264 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 637.

² Siehe z. B. J. W. BRÜHL, G. VAN OORDT, S. M. MALMGREN: Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 668, 4272 (1903). — J. W. BRÜHL: Ebenda **37**, 746 (1904). — S. M. MALMGREN: Ebenda **36**, 2608 (1903); Chem. Zbl. **1903 I**, 29; **1903 II**, 623. — J. F. SPENCER, E. M. STOKES: J. chem. Soc. [London] **93**, 68 (1908); Chem. Zbl. **1908 I**, 947. — J. F. SPENCER, M. S. CREWDSON: J. chem. Soc. [London] **93**, 1821 (1909); Chem. Zbl. **1909 I**, 146. — H. GILMAN, R. E. BROWN: J. Amer. chem. Soc. **52**, 3330 (1930); Chem. Zbl. **1930 II**, 2122 (C₆H₅Cl). — P. SCHORIGIN, W. ISSAGULJANZ, A. GUSSEWA, V. OSSIPOWA, C. POLJAKOWA: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2584 (1931); Chem. Zbl. **1931 II**, 3333. — P. SCHORIGIN, W. ISSAGULJANZ, A. GUSSEWA: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1426, 1431 (1933); Chem. Zbl. **1934 I**, 31ff. — E. C. BRITTON, H. R. SLAGH, Dow. Chemical Co.: Amer. P. 2056822, Chem. Zbl. **1937 I**, 1016. — I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 807632, Chem. Zbl. **1937 I**, 4022.

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 739 (1931).

suchungen von W. TSCHELINZEFF¹ ist es bekannt, daß beim Zusammenbringen der ätherfreien Alkylmagnesiumhalogenide mit Äther unter beträchtlicher Wärmetönung die leichtlöslichen Diätherate der GRIGNARDSchen Verbindungen entstehen.



Die Umsetzung zwischen Magnesium und den organischen Halogeniden tritt in aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol, Xylol, oder in Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, wie Hexan, Petroläther, Benzin, entweder überhaupt nicht ein oder wird stark verzögert; da sie aber auch in diesen Lösungsmitteln durch den Zusatz geringer Äthermengen eingeleitet und durchgeführt werden kann, hat W. TSCHELINZEFF von einer katalytischen Reaktionsbeschleunigung durch den Äther gesprochen². Allerdings sind nach H. GILMAN und R. MCCracken³ die Ausbeuten in diesem Fall erheblich geringer als in reinem Äther. Eine Ausnahme bildet nur das Cyclohexylbromid und das n-Butyljodid, die in Toluol eine sogar noch um 5% höhere Ausbeute als in Äther allein geben sollen.

Die durch die Entstehung der Ätherate erleichterte und beschleunigte Bildung der GRIGNARDSchen Verbindungen war die Veranlassung, eine Reihe weiterer Stoffe, die in ihrem komplexchemischen Charakter dem Äther ähnlich sind, auf ihre Wirksamkeit bei dieser Reaktion zu untersuchen. Außer den Homologen des Äthyläthers, wie z. B. Di-n-butyläther⁴, haben sich auch kompliziertere Äther von Alkoholen mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen⁵, wie z. B. Methylamyläther, Methylcyclohexyläther oder Methylbenzyläther, dann aber auch Anisol⁶ als Lösungsmittel bewährt. Der Vorteil dieser Lösungsmittel scheint vor allem darin zu liegen, daß man auch bei höheren Temperaturen wie mit Äther arbeiten kann. Nach H. HEPWORTH⁷ beschleunigen die Bildung von Methylmagnesiumjodid auch Alkylsulfide, Diäthylselenid, Dimethyltellurid; allerdings sind diese Stoffe nicht so stark wirksam wie Äther. Auch Diphenylsulfoxyd und Diamylsulfoxyd wirken noch katalytisch, während Sulfone, wie Dimethylsulfon und Diphenylsulfon, keine katalytische Wirkung mehr ausüben. Die katalytische Wirkung nimmt ausgehend von den etwa in gleichem Ausmaße wirksamen Äthyl-n-propyläther und Äthyl-n-propylsulfid in der Reihe folgender Stoffe ab: 1,4-Dioxan, 1,4-Thioxan, 1,4-Dithian, Pentamethylenoxyd und Pentamethylensulfid. 1,3-Dioxan und 1,3-Dithian sind etwas weniger wirksam wie Äthyl-n-propyläther.

Auch tertiäre Amine, vor allem Dimethylanilin, können nach W. TSCHELINZEFF⁸ die Rolle des Äthers bei der Beschleunigung der Umsetzung des Magnesiums mit den organischen Halogeniden übernehmen. Auf Zusatz einiger Tropfen

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 3664 (1905); **39**, 773, 1674, 1686 (1906); Chem. Zbl. **1913 I**, 1962; Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1487 (1907) bzw. A. v. BAEYER, V. VIL-LINGER: Ebenda **35**, 1202 (1902).

² Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 3664 (1905), **39**, 773 (1906).

³ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **46**, 463 (1927); Chem. Zbl. **1927 II**, 1472.

⁴ C. S. MARVEL, A. T. BLOMQUIST, L. E. VAUGHN: Amer. chem. Soc. **50**, 2810 (1928); Chem. Zbl. **1928 II**, 2546.

⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 682142, Chem. Zbl. **1930 II**, 3082. — Siehe auch TH. ZEREWITINOFF: Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 2244 (1908) (Diamyläther).

⁶ Siehe z. B. R. MAYIMA, M. KOTAKE: Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 3865 (1922). — M. A. MIHĂILESCU, ST. P. CARAGEA: Chem. Zbl. **1930 I**, 2248. — H. SIMONIS und P. REMMERT haben darauf hingewiesen, daß Anisol zu Nebenreaktionen führen kann [Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 269 (1914)].

⁷ J. chem. Soc. [London] **119**, 1249 (1921); Chem. Zbl. **1922 I**, 18.

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 2084, 4535 (1904); **40**, 1487 (1907).

von Dimethylanilin gelingt es auch in Lösungen aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol, die Reaktion in Gang zu bringen. Auch hier konnte W. TSCHELINZEFF feststellen, daß sich aus den lösungsmittelfreien Alkyl-magnesium-halogeniden und den tertiären Aminen unter beträchtlicher Wärmetönung Amminate zu bilden vermögen. In ähnlicher Weise können auch andere tertiäre Basen wie **Pyridin**, **Chinolin** wirken¹.

2. *Aktivierung des Magnesiums*. Die Beschleunigung der Umsetzung zwischen Magnesium und den Halogeniden hängt nicht nur von den Lösungsmitteln und der dabei auftretenden Bildung leichtlöslicher Oniumverbindungen der Organomagnesiumhalogenide ab, sondern die Beschleunigung der Umsetzung kann auch vom Magnesium her ihren Ausgang nehmen. Man spricht dann von Verfahren zur Aktivierung des Magnesiums. Es ist bekannt, daß die Ausbeuten an Organomagnesiumhalogeniden durch geringfügige Verunreinigungen des Magnesiums, die bis jetzt oft noch nicht einmal genau erkannt sind, stark beeinflußt werden können². Es gibt eine Reihe verschiedener Methoden zur *Aktivierung* des Magnesiums. Nach J. HOUBEN und BÖDLER soll es schon möglich sein, durch kurzes Verreiben des Magnesiums in der Reibschale vor dem Zusatz zum Reaktionsgemisch eine gewisse Aktivierung herbeizuführen. Als besonders wirksam haben sich jedoch hier die verschiedenen Formen der Aktivierung des Magnesiums durch **Jod** erwiesen³. Durch den Zusatz von 2—3 hirsekorngroßen Jodkörnchen zu dem mit trockenem Äther überschichteten Magnesium, dem aber vorerst nur ein *geringer* Anteil der berechneten Menge des Halogenids zugesetzt sein darf, kann man oft die Reaktion in Gang bringen. Dabei beobachtet man an den Stellen, an denen das Jod mit dem Magnesium in Berührung trat, nach der Entfärbung eine Trübung und das Auftreten kleiner Glasbläschen; nach kurzer Zeit beginnt meist das ganze Magnesiummetall zu reagieren, worauf man langsam die weiteren Mengen des Halogenids in ätherischer Lösung zutropfen läßt. Zur Aktivierung kann man außer Jod auch eine ätherische Jodlösung⁴ benützen.

In ähnlicher Weise, nur etwas schwächer, können auch **Brom**⁵ oder das **Magnesiumbromidätherat**⁶ das Magnesium aktivieren.

Die bekannteste, sehr energische, auch bei sehr reaktionsträgen Halogeniden wirksame Aktivierung des Magnesiums nach A. v. BAEYER und R. HALLENLEBEN⁷ besteht im wesentlichen darin, daß man das Magnesium in der Wärme und unter Feuchtigkeitsausschluß mit einer dünnen Schichte von **Magnesiumjodid** über-

¹ J. B. TINGLE, E. E. GORSLINE: J. Amer. chem. Soc. **37**, 483 (1907); Chem. Zbl. **1907 II**, 30. — F. C. WHITMORE, D. E. BADERTSCHER: J. Amer. chem. Soc. **55**, 1559, 4158 (1933); Chem. Zbl. **1933 I**, 3917; **1933 II**, 3830. Pyridin, Acridin, Picolin.

² N. W. CUSA, F. S. KIPPING: J. chem. Ind., Chem. & Ind. **53**, Trans 213 (1934); Chem. Zbl. **1935 I**, 1363. — Siehe auch H. GILMAN, E. A. ZOELLNER, W. M. SELBY, CH. BOATNER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54** ([4], 16), 584 (1935); Chem. Zbl. **1935 II**, 3496.

³ Nach H. GILMAN und R. E. FOTHERGILL kann Jod auch in einzelnen Fällen die Ausbeute von Organomagnesiumhalogeniden beeinflussen bzw. vermindern [Iowa State Coll. J. Sci. **4**, 351 (1930); Chem. Zbl. **1931 II**, 1122].

⁴ H. GILMAN, R. J. VANDERWAL: Bull. Soc. chim. France (4) **45**, 344 (1929); Chem. Zbl. **1929 II**, 872.

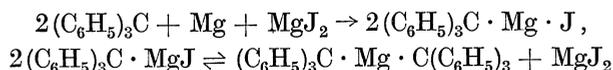
⁵ F. TABOURY: Ann. Chim. et Phys. (8) **15**, 5 (1908); Chem. Zbl. **1908 II**, 1350. — H. GILMAN, J. MERRIAM PETERSON, F. SCHULZE: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **47**, 19 (1928); Chem. Zbl. **1928 I**, 1519.

⁶ H. GILMAN, R. J. VANDERWAL: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **48**, 160 (1929); Chem. Zbl. **1929 I**, 1818. MgBr₂-ätherat verkürzt die durchschnittliche Bildungszeit des n-C₄H₉MgBr von 7,25 Minuten auf 4,3 Minuten.

⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2759 (1905).

zieht¹. Da man die Wirksamkeit des so aktivierten Magnesiums durch Waschen mit Äther aufheben kann, führt A. v. BAEYER die Aktivierung nicht allein auf eine Anätzung der Oberfläche, sondern auf eine eigentümliche Lockerung des Gefüges des Metalls zurück, welche nur im Augenblick der Reaktion eintritt. Das Zusammentreffen des wasserfreien Magnesiumjodids mit dem Äther, die Ätheratbildung, ruft eine starke lokale Erwärmung hervor, welche das Magnesium befähigen soll, sich mit den Halogeniden umzusetzen. A. REYCHLER² hält es auch für möglich, daß die gelösten Salze oder salzartigen Verbindungen die Innigkeit der Berührung des Halogenalkyls mit dem Magnesium erhöhen. Äther ist in diesem Zusammenhange ein äußerst günstiges Medium, weil er, wie W. SCHLENK und W. SCHLENK jr.³ hervorgehoben haben, nicht nur das Magnesiumjodid als Ätherat in beträchtlichem Umfange löst, sondern weil er auch in der Lage ist, die auf Grund der Gleichgewichtsbeziehungen⁴ zu erwartenden Magnesiumsalze als wenig krystallisationsfreudige Ätherate, die zur Bildung metastabiler übersättigter Lösungen neigen, in Lösung zu erhalten. H. GILMAN und R. H. KIRBY⁵ nehmen nicht an, daß sich aus Jod oder den gebildeten Magnesiumjodiden mit den organischen Halogeniden etwa Organojodide bilden, die besonders reaktionsfähig sind, sondern sie vertreten die Meinung, daß die Katalysatoren die Reaktionen durch wasserentziehende Wirkungen beschleunigen.

Die Bedeutung des Magnesiumjodids für die GRIGNARDSche Reaktion haben vor allem M. GOMBERG und W. E. BACHMANN⁶ besonders betont. Nach ihren Angaben soll es möglich sein, an Stelle von Jod auch durch Zusatz geringer Mengen von wasserfreiem Magnesiumjodid die Umsetzung zwischen dem Magnesium und dem organischen Halogenid in Gang zu setzen. Es ist W. E. BACHMANN⁷ gelungen, nachzuweisen, daß das Radikal Triphenylmethyl mit Magnesium in Gegenwart geringer Mengen von Magnesiumjodid im Sinne der folgenden Reaktionsgleichungen Triphenylmethylmagnesiumjodid zu bilden ver-



mag, während Magnesium direkt ohne Vermittlung des Magnesiumjodids nicht mit dem Radikal reagierte. Es ist demnach in diesem besonderen Falle möglich, ein freies Radikal mit Magnesium unter Vermittlung von Magnesiumjodid in die GRIGNARDSche Verbindung zu verwandeln. Diese Wirkung des Magnesiumjodids in Gegenwart von Magnesium auf die Umsetzung zwischen dem Magne-

¹ Zur Aktivierung erhitzt man 10 g Magnesiumpulver in einem langhalsigen Kjeldahlkolben unter fortwährendem Drehen und Schwenken über einem schwach leuchtenden Dreibrenner und trägt etwa die halbe Gewichtsmenge Jod in Grammportionen ein, wobei man immer abwartet, bis das Jod aufgenommen wurde. Die Temperatur darf dabei jedoch nicht so hoch sein, daß die Masse schmilzt. Für 10 g Magnesium ist die Aktivierung in etwa einer halben Stunde beendet. Der Kolben wird verschlossen, erkalten gelassen und das aktivierte Magnesium, das sich in ein mattgraues Pulver verwandelt hat, unter Feuchtigkeitabschluß aufbewahrt.

² Bull. Soc. chim. France (3) **35**, 803, 1081 (1906); Chem. Zbl. **1906 II**, 1718; Chem. Zbl. **1907 I**, 455.

³ Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 923 (1929).

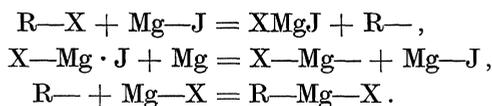
⁴ Siehe S. 129.

⁵ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54** ([4] 16), 577 (1935); Chem. Zbl. **1935 II**, 3496.

⁶ J. Amer. chem. Soc. **49**, 236 (1927); Chem. Zbl. **1927 I**, 1451. — Siehe auch A. REYCHLER: Bull. Soc. chim. France (3) **35**, 1079 (1906); Chem. Zbl. **1907 I**, 455. Nach A. REYCHLER ist Magnesiumjodid ein sehr wirksamer, jedoch gegen Chloroform sehr empfindlicher Katalysator.

⁷ W. E. BACHMANN: J. Amer. chem. Soc. **52**, 4412 (1930); Chem. Zbl. **1931 I**, 776. — Siehe auch M. GOMBERG, W. E. BACHMANN: J. Amer. chem. Soc. **52**, 2455 (1930); Chem. Zbl. **1930 II**, 1073.

sium und den organischen Halogeniden führen M. GOMBERG und W. E. BACHMANN auf das intermediäre Auftreten von Radikalen und Magnesiumsubjodid zurück. Dabei soll sich das Magnesiumsubjodid im Sinne einer Kettenreaktion immer wieder von neuem nach folgendem Reaktionsschema bilden.



Allerdings darf die Anwendung des Magnesiumjodids als Katalysator nicht wahllos verallgemeinert werden; denn H. GILMAN und E. A. ZOELLNER¹ haben gezeigt, daß die Ausbeute bei der Grignardisierung von tertiärem Butylchlorid durch den Zusatz von 0,25 Äquivalenten von Magnesium und Magnesiumjodid sogar herabgedrückt wird.

H. GILMAN und R. H. KIRBY² haben noch ein weiteres, in Gegenwart von Benzol und etwas Äther verlaufendes Aktivierungsverfahren mit Jod beschrieben³.

Nach Untersuchungen von H. GILMAN und seinen Mitarbeitern⁴ ist es auch möglich, die GRIGNARDSche Reaktion durch den Zusatz geringer Mengen einer 12³/₄% Kupfer enthaltenden Magnesium-Kupfer-Legierung, die mit Jod aktiviert wurde⁵, in Gang zu bringen. Aber auch diese Aktivierungsmethode scheint nicht allgemein verwendbar zu sein; denn H. GILMAN und E. A. ZOELLNER⁶ haben mitgeteilt, daß man mit reinem Magnesium beim n-Butylbromid, Benzylchlorid, Brombenzol und p-Bromtoluol bessere Ausbeuten erhält als mit den äquivalenten Mengen aktivierter oder auch nicht aktivierter Magnesium-Kupfer-Legierung. G. O. JOHNSON und H. ADKINS⁷ haben bei einer Untersuchung der Brauchbarkeit von Magnesium-Kupfer-Legierungen zu GRIGNARDSchen Reaktionen darauf hingewiesen, daß das Vorhandensein des Kupfers den Anteil der in den Nebenreaktionen⁸ sich bildenden Kohlenwasserstoffe erhöht. Während bei der Umsetzung des Brombenzols kein Einfluß festzustellen war, nehmen die

¹ J. Amer. chem. Soc. **53**, 1583 (1931); Chem. Zbl. **1931 I**, 3450.

² Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54** ([4], 16), 577 (1935); Chem. Zbl. **1935 II**, 3496.

³ Die Aktivierung des in wasserfreiem Benzol suspendierten Magnesiums erfolgt hier durch Zusatz der halben Gewichtsmenge Jod in Gegenwart von etwas abs. Äther. Wenn die Jodfarbe verschwunden ist, destilliert man die Lösungsmittel ab, erhitzt den Rückstand 5 Minuten auf 150–160°, um das Benzol zu vertreiben, und hebt das aktivierte Magnesium unter Feuchtigkeitsverschluß auf.

⁴ H. GILMAN, J. M. PETERSON, F. SCHULZE: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **47**, 19 (1927); Chem. Zbl. **1928 I**, 1519. — H. GILMAN, LLOYD L. HECK: Bull. Soc. chim. France (4) **45**, 250 (1929); Chem. Zbl. **1929 II**, 409. — H. GILMAN, N. J. BEABER, H. L. JONES: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **48**, 597 (1929); Chem. Zbl. **1929 II**, 873; H. GILMAN, E. A. ZOELLNER: J. Amer. chem. Soc. **53**, 1581 (1931); Chem. Zbl. **1931 I**, 3450.

⁵ 5 g der gepulverten, 12³/₄% Kupfer enthaltenden Magnesium-Kupfer-Legierung und 1 g Jod werden in einem evakuierten, langhalsigen Pyrexglaskolben bis zum Verschwinden der Jodfarbe unter gutem Schütteln auf etwa 300° erhitzt, wobei jedoch die Masse nicht schmelzen darf. Hierauf läßt man die Masse an der Luft zerfallen. Zur Durchführung der Reaktion wird der Katalysator in folgender Weise vorbereitet: in einem Reagenzglas erhitzt man ¹/₄—¹/₂ g der vorbereiteten, mit Jod vorbehandelten Legierung so lange, bis keine Dämpfe mehr entweichen, läßt abkühlen und fügt zu der noch warmen Masse die 15–25 proz. ätherische Lösung eines Teiles des Halogenids zu. Wenn die sofort eintretende heftige Reaktion vorüber ist, gießt man den Inhalt des Reagenzglases in das Gefäß, das die Magnesiumspäne und den Rest der ätherischen Lösung des Halogenids enthält.

⁶ J. Amer. chem. Soc. **53**, 1581 (1931); Chem. Zbl. **1931 I**, 3450.

⁷ J. Amer. chem. Soc. **53**, 1520 (1931); Chem. Zbl. **1931 I**, 3449; J. Amer. chem. Soc. **54**, 1943 (1932); Chem. Zbl. **1932 II**, 1283.

⁸ Siehe S. 129.

Ausbeuten an Organomagnesiumhalogeniden in der folgenden Reihe¹ ab: C_2H_5J , $C_6H_5CH_2Cl$, $n-C_4H_9Br$, $n-C_4H_9J$, $C_6H_{11}Br$, sek. C_4H_9Br , $CH_2=CH\cdot CH_2Br$. Allylbromid² liefert z. B. mit der Magnesium-Kupfer-Legierung nur ein Zehntel der mit reinem Magnesium erzielbaren Ausbeute. Unter dem Einflusse des Kupfers wird die Ausbeute bei allen primären und sekundären Halogeniden, in stärkerem Ausmaße auch bei den Bromiden, in schwächerem Ausmaße bei den Chloriden und am wenigsten bei den Jodiden vermindert. Mit länger werdender Kohlenstoffkette nimmt allerdings der Einfluß des Kupfers ab. Magnesium-Kupfer-Legierungen setzen die Ausbeuten stärker herab als Gemische von Magnesium und Naturkupfer C. Bei tertiären Halogeniden hingegen soll man mit Magnesium-Kupfer-Legierungen eine größere Ausbeute an Organomagnesiumhalogeniden erzielen können.

Eine andere Methode der Beschleunigung der Umsetzung zwischen Magnesium und schwerer reaktionsfähigen organischen Halogeniden, die von manchen Autoren auch als eine Art Oberflächenaktivierung gedeutet wird, geht auf die grundsätzliche Erfahrung zurück, daß die Bildung eines Organomagnesiumhalogenids auch die Bildung einer zweiten, sich schwerer bildenden GRIGNARDschen Verbindung katalysieren kann. Dazu hat man etwa folgenden Weg eingeschlagen³: man beginnt die Reaktion damit, daß man das Magnesium zuerst mit Äthylbromid, also einem sehr reaktionsfähigen Halogenalkyl, kurze Zeit sich umsetzen läßt; hierauf schüttet man die Hauptmenge der ätherischen Lösung, die das Bromäthyl und das schon gebildete Äthylmagnesiumbromid enthält, weg und kann beim Zusatz der ätherischen Lösung des schwer reagierenden Halogenids feststellen, daß die Umsetzung mit dem Magnesium jetzt glatt weiter vor sich geht. Allerdings muß man in diesem Falle die Verunreinigung des Reaktionsproduktes mit den Derivaten aus dem Äthylmagnesiumbromid in Kauf nehmen. In anderen Fällen hat man bei schwer reagierenden organischen Halogeniden mit Erfolg auch direkt einige Tropfen eines leicht reagierenden Halogenids zugesetzt: z. B. Methyljodid bei der Darstellung des α -Naphthylmagnesiumbromids, Benzylchlorid bei der Bildung des Methylmagnesiumchlorids oder Äthylbromid bei der Grignardisierung von Chlorbenzol oder Pinenhydrochlorid. H. W. RUDD und E. E. TURNER⁴ haben festgestellt, daß das Chlorbenzol überhaupt nicht auf Magnesium einwirkt, wenn das Magnesium nicht gleichzeitig in heftigster Reaktion von Brombenzol angegriffen wird. Diese Tatsachen haben später V. GRIGNARD und seine Mitarbeiter⁵ dazu geführt,

¹ H. GILMAN und E. A. ZOELLNER bemerken dazu, daß durch geringe nur zu Aktivierungszwecken benützte Mengen der Magnesium-Kupfer-Legierung kein Einfluß auf die Ausbeuten zu befürchten sein soll. *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 1581 (1931); *Chem. Zbl.* **1931 I**, 3450.

² Siehe auch E. SPÄTH: *Mh. Chem.* **34**, 1965 (1913); *Chem. Zbl.* **1914 I**, 869, über die Einwirkung des Allylbromids auf die Organomagnesiumverbindung. — Siehe weiter W. KRESTINSKY: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **55**, 2754, 2762, 2770 (1922). — H. GILMAN, J. H. McGLUMPHY: *Bull. Soc. chim. France* [4] **43**, 1322 (1928); *Chem. Zbl.* **1929 I**, 1102. — J. MEISENHEIMER, J. CASPER: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **54**, 1655 (1921); *Chem. Zbl.* **1921 III**, 469.

³ Siehe z. B. P. EHRlich, F. SACHS: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **36**, 4296 (1903). — F. SACHS, L. SACHS: *Ebenda* **38**, 516 (1905). — J. HOUBEN: *Ebenda* **39**, 1746, 1748 (1906). — A. HESSE: *DRP.* 189476, *Chem. Zbl.* **1908 I**, 685; *Ber. dtsh. chem. Ges.* **39**, 1147 (1906); *Chem. Zbl.* **1906 I**, 1424. — Siehe auch W. PROOST, J. P. WIBAUT: *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **59**, 971 (1940); *Chem. Zbl.* **1941 I**, 204, 3252; **1940 I**, 3252; **1938 I**, 3338. ⁴ *J. chem. Soc. [London]* **1928**, 686; *Chem. Zbl.* **1928 I**, 2709.

⁵ V. GRIGNARD, H. CLEMENT, HU-CHIA-HSI, D. Y. CHANG: *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **198**, 625, 2218 (1934); *Chem. Zbl.* **1934 I**, 2420; *Chem. Zbl.* **1934 II**, 2670. — Siehe auch E. URION: *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **198**, 1244 (1934); *Chem. Zbl.* **1934 I**, 3728.

die Methode der *Mitführung* für organische Halogenide zu entwickeln, die mit dem Magnesium sehr schwer reagieren. Dabei läßt man gleichzeitig mit dem schwer reaktionsfähigen Halogenid ein sehr leicht reagierendes *Hilfshalogenid* auf das Magnesium einwirken, das das schwer reaktionsfähige Halogenid mit zur Reaktion bringt. Praktisch wertvoll dürfte diese Methode jedoch wohl nur dann sein, wenn die chemischen Eigenschaften der aus den nebeneinander entstehenden GRIGNARDSchen Verbindungen sich bildenden Körper so große Unterschiede aufweisen, daß man die Reaktionsprodukte leicht voneinander trennen kann. Zur Erklärung der Wirkung des Hilfshalogenids hat V. GRIGNARD die Hypothese aufgestellt, daß die Ätherate der gebildeten Organomagnesiumhalogenide in Lösung Doppelmoleküle bilden. Wenn sich nun zu so einem Doppelmolekül die sehr leicht lösliche Magnesiumverbindung eines leicht reagierenden Halogenids mit der schwerlöslichen Magnesiumverbindung eines schwer reagierenden Halogenids vereinigen, besteht die Möglichkeit, daß das sonst schwerlösliche Organomagnesiumhalogenid als Doppelverbindung nun löslich wird. Man kann dann auch verstehen, daß die Oberfläche des Magnesiums dadurch gereinigt und von schwerlöslichen Stoffen befreit wird, die sonst das Magnesium umhüllen und den weiteren Angriff des Halogenids verhindern könnten¹.

Auch H. GILMAN und seine Mitarbeiter haben gezeigt, daß die Bildung von Arylmagnesiumhalogeniden durch die gleichzeitige Bildung der leichter entstehenden Alkylmagnesiumhalogenide katalytisch beschleunigt werden kann².

In einzelnen Fällen, in denen es nicht gelingt, die Umsetzung des Magnesiums mit dem Halogenid durch Jod in Gang zu bringen, soll sich nach R. M. HUFFERD³ ein Körnchen Aluminiumbromid bzw. Aluminiumchlorid⁴ als Katalysator bewährt haben. Für die Umsetzungen von Chlorbenzol und seiner Homologen in Abwesenheit von Äther bei erhöhten Temperaturen nennt ein Patent auch Kupferchlorid, Silberchlorid oder Aluminiumchlorid als Aktivatoren⁵. Nach K. ANDRIANOW und D. GRIBANOWA⁶ soll Kieselsäureäthylester geeignet sein, auch in indifferenten Lösungsmitteln die Umsetzung zwischen Magnesium und den organischen Halogeniden in Gang zu bringen. Die Umsetzung zwischen Magnesium und den verschiedenen Halogeniden wurde nicht nur auf beschleunigende, sondern auch im Hinblick auf *verzögernde* oder allgemeine Einflüsse untersucht; so hat A. REYCHLER⁷ gezeigt, daß Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Monochlordimethyläther, Bromoform, Aceton und Essigester die Reaktion zwischen den Halogenalkylen und Magnesium in ätherischer Lösung verzögern, ja sogar den Fortgang der Umsetzung verhindern können. Beim Studium verschiedener Einflüsse auf die Bildungszeit der GRIGNARDSchen Verbindungen haben H. GILMAN und R. J. VANDERWAL⁸ festgestellt, daß trockene, kohlenstofffreie Luft, gepulvertes Glas, Quecksilber in Form von Kügelchen und Gummi ohne besonderen Einfluß

¹ Siehe auch H. GILMAN, R. J. VANDERWAL: Bull. Soc. chim. France (4) 45, 135 (1929); Chem. Zbl. 1929 I, 2630.

² E. L. ST. JOHN, N. B. ST. JOHN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 585 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 1929.

³ J. Amer. chem. Soc. 49, 1845 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 1240.

⁴ G. O. JOHNSON und H. ADKINS haben darauf hingewiesen, daß die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Darstellung der GRIGNARDSchen Körper durch die Anwesenheit von Kupfer oder Zink oder von Metallchloriden, wie HgCl₂, FeCl₃, AlCl₃, ZnCl₂, stark beeinflusst wird [J. Amer. chem. Soc. 54, 1943 (1932); Chem. Zbl. 1932 II, 1282].

⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 807632; Chem. Zbl. 1937 I, 4022.

⁶ Chem. Zbl. 1938 II, 3674.

⁷ Bull. Soc. chim. France (3) 35, 803, 1079 (1906); Chem. Zbl. 1906 II, 1718; 1907 I, 455; Bull. Soc. chim. France (4) 1, 1198 (1907); Chem. Zbl. 1908 I, 716.

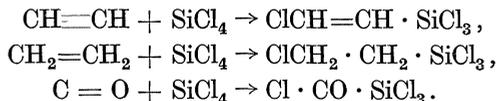
⁸ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48, 160 (1929); Chem. Zbl. 1929 I, 1818.

waren. Sättigung des Äthers mit trockenem Sauerstoff erzeugte eine geringe Verzögerung, Kohlendioxyd hatte einen geringen, Chlorwasserstoff und vor allem Feuchtigkeitsspuren in den Reagenzien oder in der Luft einen starken, verzögernden Einfluß. Auch Kohlenwasserstoffe, wie Benzol oder Petroläther wirkten beträchtlich verzögernd¹.

Bei der Darstellung von sekundärem Butylmagnesiumbromid haben P. FREUNDLER und E. DAMOND² gezeigt, daß man die Reaktion durch Zusatz eines Tropfens Schwefelkohlenstoff mäßigen kann. Diese Erfahrung haben auch bei anderen Halogeniden F. C. WHITMORE und D. E. BADERTSCHER³ bestätigen können. Sie zeigten weiter, daß man die Ausbeute an primären und sekundären Alkylmagnesiumbromiden bzw. -jodiden durch den Zusatz einer geringen Menge Schwefelkohlenstoff vergrößern kann⁴. Die Ausbeutensteigerung ist in den konzentrierteren ätherischen Lösungen der Halogenide am größten; sie ist von einer merklichen Abnahme des sich bei diesen Reaktionen sonst entwickelnden Gasvolumens begleitet. Tertiäres Butylbromid lieferte auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff nur unsichere Ergebnisse. Alkylchloride hingegen scheinen gegen den Zusatz geringer Schwefelkohlenstoffmengen empfindlich zu sein; es genügen da schon ganz geringe Mengen Schwefelkohlenstoff, um die Reaktion zum Stillstand zu bringen.

3. Anlagerung von Siliciumtetrachlorid.

Nach I. I. STETTER⁵ soll es möglich sein, Siliciumtetrachlorid an Acetylen, Äthylen, die entsprechenden Homologen beider Kohlenwasserstoffe sowie an Kohlenoxyd unter dem katalytischen Einflusse von AlCl_3 , $\text{AlCl}_3 + \text{HgO}$ bzw. Al_2OCl_4 oder Metallchloriden anzulagern, wobei folgende Typen von Siliciumverbindungen entstehen sollen:



4. Anlagerung von Arsenhalogeniden.

Die Anlagerung von Arsentrichlorid an das Acetylen führt zu Verbindungen, die in die Reihe der Gaskampfstoffe gehören und schon im Laufe des Weltkrieges in verschiedenen Ländern eingehend bearbeitet wurden⁶.

In einem Berichte über Arbeiten aus den Jahren 1916 und 1917 teilten H. WIELAND und A. BLOEMER⁷ mit, daß die Anlagerung von Arsentrichlorid an Acetylen nur unter dem katalytischen Einfluß von Aluminiumchlorid möglich ist. Dabei entstehen nebeneinander folgende Anlagerungsprodukte: das β -Chlor-

¹ Über den Einfluß von Natrium, Halogeniden der Schwermetalle, β -Bromäthyläther, Jodmethyl, Essigester, p-Chlorjodbenzol auf die Umsetzung zwischen Magnesium und β -Bromstyrol siehe H. GILMAN, J. M. PETERSON, F. SCHULZE: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **47**, 19 (1928); Chem. Zbl. **1928 I**, 1519.

² C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **141**, 830 (1905); Chem. Zbl. **1906 I**, 130; Bull. Soc. chim. France (3) **35**, 106 (1906); Chem. Zbl. **1906 I**, 997.

³ J. Amer. chem. Soc. **55**, 4158 (1933); Chem. Zbl. **1933 II**, 3830.

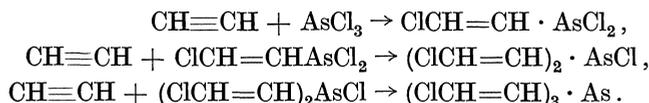
⁴ Als maximale Ausbeuten konnten erzielt werden: vom Isopropylbromid 88,3%, vom Isopropyljodid 79,0%, vom Isobutylbromid 88,5%, vom sek. Butylbromid 84,8%, vom Caprylbromid 71,2%, vom sek. Butylchlorid 79,6% und vom tert. Butylbromid 44,5%.

⁵ Russ. P. **44934**, Chem. Zbl. **1936 I**, 4502.

⁶ Siehe z. B. ST. J. GREEN, TH. SL. PRICE: J. chem. Soc. [London] **119**, 448 (1921); Chem. Zbl. **1921 III**, 292. — F. G. MANN, W. S. POPE: J. chem. Soc. [London] **121**, 1754 (1922); Chem. Zbl. **1923 I**, 403.

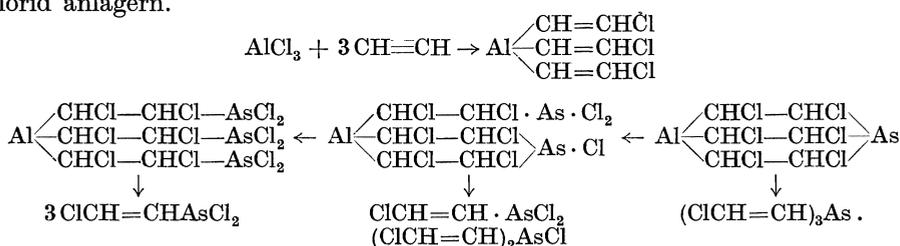
⁷ Liebigs Ann. Chem. **431**, 30 (1923); Chem. Zbl. **1923 I**, 1313.

vinyl-arsindichlorid, das Di-(β -chlorvinyl)-arsin-chlorid und das Tri-(β -chlorvinyl)-arsin. Die Darstellung des Di-(β -chlorvinyl)-arsinchlorids, wenn auch scheinbar in noch nicht ganz reiner Form, hat nach demselben Verfahren auch O. A. DAFERT¹ beschrieben.



Über den Mechanismus dieser Anlagerungsreaktion wurden folgende zwei Ansichten geäußert:

1. W. L. LEWIS und G. A. PERKINS² meinen, daß sich zuerst das Aluminiumchlorid an das Acetylen anlagert; im weiteren Verlaufe der Reaktion können sich nun an diese Anlagerungsverbindung ein oder mehrere Moleküle Arsen-trichlorid anlagern.

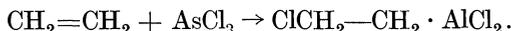


Die Chlorvinylarsinverbindungen entstehen nach Wiederabspaltung des Aluminiumchlorids aus diesen Komplexen.

2. W. W. und A. S. NEKRASSOW³ hingegen vertreten die Ansicht, daß am Acetylen eine regelrechte FRIEDEL-CRAFTSche Reaktion eintritt, bei der im ersten Stadium die Substitution eines Wasserstoffrestes des Acetylens durch den AsCl_2 -rest erfolgt; erst im zweiten Stadium der Reaktion führt die Anlagerung von Chlorwasserstoff zum β -Chlorvinyl-arsindichlorid.



Für diese Auffassung des Reaktionsverlaufes scheint auch die Tatsache zu sprechen, daß es möglich ist, wenn auch in sehr schlechten Ausbeuten, aus Äthylen und Arsen-trichlorid das Chloräthylarsin-dichlorid darzustellen, dessen Bildung über ein primäres Aluminiumchloridanlagerungsprodukt nicht erklärt werden kann⁴.



Für den Verlauf dieser Anlagerungsreaktion ist es weiter bemerkenswert, daß das in Arsenhalogenid enthaltene Halogen über die Natur des Halogens im Halogenvinylarsinderivat entscheidet. Arsenbromid gibt in Gegenwart von Aluminiumchlorid Bromvinylarsinbromid, während Arsen-trichlorid auch in Gegenwart von Aluminiumbromid Chlorvinylarsinchlorid bildet⁵.

¹ Mh. Chem. **40**, 313 (1919); Chem. Zbl. **1920 I**, 111.

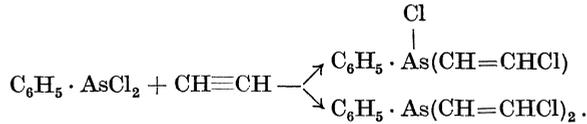
² J. Ind. Engng. Chem. **15**, 290 (1923); Chem. Zbl. **1924 I**, 2093. — W. L. LEWIS, H. W. STIEGLER: Amer. chem. Soc. **47**, 2546 (1925); Chem. Zbl. **1926 I**, 677.

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1816 (1928).

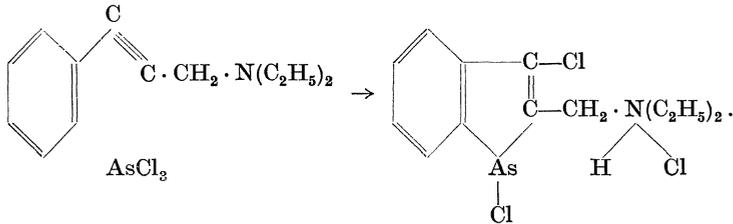
⁴ R. R. RENSHAW, J. C. WARE: J. Amer. chem. Soc. **47**, 2989 (1925); Chem. Zbl. **1926 I**, 1525.

⁵ W. L. LEWIS, H. W. STIEGLER: J. Amer. chem. Soc. **47**, 2546 (1925); Chem. Zbl. **1926 I**, 675. — Siehe auch E. SCHMIDT: Bull. Soc. de France (4) **41**, 49 (1927); Chem. Zbl. **1927 I**, 1815. Darstellung des Tri[β -bromvinyl]arsins.

In gleicher Weise kann man auch substituierte Chlorarsine, z. B. Phenyl-dichlorarsin in Gegenwart von Aluminiumchlorid an Acetylen anlagern, wobei Phenyl- β -chlorvinyl-chlorarsin bzw. Phenyl-di[β -chlorvinyl]arsin entstehen¹.



Ein anderes Beispiel der Anlagerung von Arsentrichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid beschreibt C. MANNICH² beim Chlorhydrat des 1-Phenyl-3-diäthyl-amino-propins. Dabei entsteht das 2-(Diäthylamino-methyl)-1,3-dichlor-arsindol-hydrochlorid.



5. Katalytische Einflüsse bei der Bildung von Oniumverbindungen.

a) Ammoniumsalze.

Die Kinetik der Bildung quartärer Ammoniumsalze durch Anlagerung organischer Ester anorganischer Säuren an tertiäre Amine, vor allem aber die Anlagerung verschiedener organischer Halogenide an tertiäre Amine, ist an einer großen Reihe von Beispielen entsprechend der fortschreitenden Erkenntnis über den Mechanismus der chemischen Reaktionen wiederholt sehr eingehend untersucht worden³. Im Rahmen dieser Untersuchungen hat man die Anlagerung der verschiedenartigsten Halogenide, wie z. B. der aliphatischen Halogenide⁴, der Seitenkettenhalogenide⁵,

¹ A. FR. HUNT, E. E. TURNER: J. chem. Soc. [London] **127**, 996 (1925); Chem. Zbl. **1925 II**, 546.

² Arch. Pharmaz. Ber. deutsch. pharmaz. Ges. **273**, 275 (1935); Chem. Zbl. **1935 II**, 695.

³ Siehe z. B. folgende neuere Arbeiten: Anlagerungen in der Gasphase: E. A. MOELWYN HUGHES, C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] **1932**, 230; Chem. Zbl. **1932 I**, 1869 oder A. GLADISHEV, J. SYRKIN: Chem. Zbl. **1938 II**, 841. Anlagerungen in Lösung: C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] **1935**, 1111; Chem. Zbl. **1936 I**, 2890. — C. A. WINKLER, C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] **1935**, 1147; Chem. Zbl. **1936 I**, 2890. — C. N. HINSHELWOOD, K. J. LAIDLER, E. W. TIMM: J. chem. Soc. [London] **1938**, 848; Chem. Zbl. **1938 II**, 2248. — K. J. LAIDLER, C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] **1938**, 858; Chem. Zbl. **1938 II**, 2249 oder W. C. DAVIES, W. P. G. LEWIS: J. chem. Soc. [London] **1934**, 1599 (1935); Chem. Zbl. **1935 I**, 1203.

⁴ Siehe z. B. N. MENSCHUTKIN: Z. physik. Chem. **6**, 43 (1890); Chem. Zbl. **1890 II**, 573; Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, Ref. 620 (1890). — P. WALDEN: Elektrochemie nicht-wässriger Lösungen, S. 402. Leipzig 1924. — FR. ST. LONG: J. chem. Soc. [London] **99**, 2164 (1911); Chem. Zbl. **1912 I**, 581. — E. R. THOMAS: J. chem. Soc. [London] **103**, 594 (1913); Chem. Zbl. **1913 II**, 250. — S. EAGLE, J. C. WARNER: J. chem. Soc. [London] **61**, 488 (1939); Chem. Zbl. **1939 I** 4452.

⁵ Siehe z. B. H. V. HALBAN: Z. physik. Chem. **67**, 129 (1909); **84**, 129 (1913); Chem. Zbl. **1909 II**, 1186; **1913 II**, 737. — J. DEXTER, H. McCOMBIE, H. A. SCARBOROUGH: J. chem. Soc. [London] **123**, 1229 (1923); Chem. Zbl. **1924 I**, 334. — R. G. W. NORRISH, FR. F. P. SMITH: J. chem. Soc. [London] **1928**, 129; Chem. Zbl. **1928 I**, 2040. — D. H. PEACOCK: J. chem. Soc. [London] **1924**, 1975; **1925**, 2177; **1935**, 16; Chem. Zbl. **1925 I**, 42; **1926 I**, 626; **1935 I**, 3276. — D. H. PEACOCK, PO THA: J. chem. Soc. [London] **1937**, 955; Chem. Zbl. **1937 II**, 2671. — Siehe auch die Arbeiten von J. W. BAKER im nächsten Zitat.

der Phenacylhalogenide¹ und der Halogencarbonsäureester², an verschiedenartig gebaute tertiäre Amine sowie die Ringschlußreaktionen der ω -Halogenalkylamine³ sehr eingehend studiert. Es soll im Rahmen dieses Beitrages nicht näher auf die umfangreichen und mühevollen Untersuchungen über den Einfluß der Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung quartärer Ammoniumsalze eingegangen werden⁴; es soll hier vielmehr nur die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerung organischer Halogenide an tertiäre Basen durch Lösungsmiteleinflüsse und durch sonstige Katalysatoren besprochen werden.

Die Untersuchungen dieser Anlagerungsreaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln haben zu der Erkenntnis geführt, daß die *Lösungsmittel* großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerung ausüben können⁵. Die Anlagerung von Jodäthyl an Triäthylamin vollzieht sich in *Äthylalkohol* 200mal, in *Acetophenon* 718mal, in Benzylalkohol 742mal und in *Acetonitril* 5000mal schneller als in Hexanlösung; die Geschwindigkeit der Anlagerung von p-Nitrobenzylchlorid an Trimethylamin wird durch Zusatz von *Nitromethan* auf das 9300fache gesteigert.

Die allgemeine, zusammenfassende Darstellung der Lösungsmiteleinflüsse auf katalytisch beschleunigte Reaktionen erfolgt im Handbuche der Katalyse

¹ J. W. BAKER: J. chem. Soc. [London] 1931, 2416; 1932, 1148, 2631; 1933, 1128; 1934, 987; 1935, 519, 1840, 1844, 1847; Chem. Zbl. 1932 I, 56; 1932 II, 2639; 1933 I, 221; 1934 I, 685; 1935 I, 3263; 1936 I, 1841; 1936 II, 955, 956, 957.

² J. DEXTER, H. McCOMBIE, H. A. SCARBOROUGH: J. chem. Soc. [London] 123, 1229 (1923); Chem. Zbl. 1924 I, 334. — L. P. HAMMET, H. L. PFLUGER: J. Amer. chem. Soc. 55, 4079 (1933); Chem. Zbl. 1933 II, 3828. — L. N. DIAKANOWA-SCHULZ: Chem. Zbl. 1930 II, 3028. — M. P. SCHUBERT: J. biol. Chemistry 116, 437 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 4765.

³ H. FREUNDLICH, A. KRESTOVNIKOW: Z. physik. Chem. 76, 79 (1911); Chem. Zbl. 1911 I, 1217. — H. FREUNDLICH, M. B. RICHARDS: Z. physik. Chem. 79, 681 (1912); Chem. Zbl. 1912 II, 234. — F. FREUNDLICH, W. NEUMANN: Z. physik. Chem. 87, 69 (1914); Chem. Zbl. 1914 I, 1739. — H. FREUNDLICH, H. KROEPELIN: Z. physik. Chem. 122, 39 (1926); Chem. Zbl. 1926 II, 1363. — H. FREUNDLICH, G. SALOMON: Z. physik. Chem., Abt. A 166, 161, 179 (1933); Chem. Zbl. 1933 II, 3531, 3532. — G. SALOMON: Trans. Faraday Soc. 32, 153 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 3284; Helv. chim. Acta 19, 743 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 3284.

⁴ Siehe Anm. 5, S. 139; Anm. 1, 2, S. 140. — Siehe z. B. auch O. WESTPHAL, D. JERCHEL: Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 1002 (1940). Anlagerung von höheren 1-Chlorparaffinen an tertiäre Amine.

⁵ Siehe z. B. N. MENSCHUTKIN: Z. physik. Chem. 6, 43 (1890); Chem. Zbl. 1890 II, 573; Ber. dtsh. chem. Ges. 23, Ref. 620 (1890). — H. v. HALBAN: Z. physik. Chem. 67, 129 (1909); Chem. Zbl. 1909 II, 1186; Z. physik. Chem. 84, 129 (1913); Chem. Zbl. 1913 II, 737. — P. WALDEN: Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, S. 402. Leipzig 1924. Die Kinetik der Umsetzung zwischen JC_2H_5 und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ in Alkohol-Wasser-Gemischen steht in Übereinstimmung mit der allgemeinen Theorie der Säure- und Basenkatalyse: S. EAGLE, J. C. WARNER: J. Amer. chem. Soc. 61, 488 (1939); Chem. Zbl. 1939 I, 4452. Besonders bemerkenswert sind Vergleiche der Lösungsmiteleinwirkung in der flüssigen Phase mit Reaktionen, die in der Gasphase durchgeführt wurden: E. A. MOELWYN HUGHES, C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] 1932, 230; Chem. Zbl. 1932 I, 1869. — A. GLADISHEV, J. SYRKIN: Chem. Zbl. 1938 II, 841. Über die Untersuchung von Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit durch Lösungsmittelgemische siehe z. B.: A. v. HEMPTINNE, A. BEKAERT: Z. physik. Chem. 28, 225 (1899); Chem. Zbl. 1899 I, 329, 814. — J. DEXTER, H. McCOMBIE, H. A. SCARBOROUGH: J. chem. Soc. [London] 123, 1229 (1923); Chem. Zbl. 1924 I, 334. — H. McCOMBIE, H. M. ROBERTS, H. A. SCARBOROUGH: J. chem. Soc. [London] 127, 753; Chem. Zbl. 1925 II, 1. — H. McCOMBIE, H. A. SCARBOROUGH, F. F. P. SMITH: J. chem. Soc. [London] 1927, 802; Chem. Zbl. 1927 II, 50. — G. E. MUCHIN, G. R. WINOGRADOW: Chem. Zbl. 1925 I, 193. — G. E. MUCHIN, J. KRIWOBABKO: Ebenda 1926 I, 564. — G. E. MUCHIN, R. GINSBURG, CH. MOISSEJEWA: Ebenda 1926 II, 2376. — G. E. MUCHIN, CH. MOISSEJEWA: Ebenda 1928 I, 145. — G. E. MUCHIN, L. KARLSSON, L. STEIN: Ebenda 1928 I, 145. — R. GINSBURG, G. MUCHIN: Ebenda 1928 I, 146.

von berufener Seite (siehe z. B. den Beitrag von R. P. BELL im 2. Bande: Katalyse in Lösungen). In diesem speziellen Falle ist hier nur zu sagen, daß man eine für alle Lösungsmittel und für alle zu quartären Basen führenden Anlagerungsreaktionen geltende Erklärung der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Lösungsmittel noch nicht geben kann. Man hat sich aber bemüht, Beziehungen zwischen der Größe der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit und gewissen Eigenschaften der Lösungsmittel herauszuarbeiten.

Schon N. MENSCHUTKIN¹, der diese Fragen zuerst untersuchte, hat festgestellt, daß je nach der Konstitution des Lösungsmittels verschiedene Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit auftreten. Ausgehend von den Kohlenwasserstoffen (Hexan und Benzol) steigt die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe folgender Lösungsmitteltypen:

Kohlenwasserstoffe < Äther < Ester < Alkohole < Ketone.

In homologen Reihen tritt mit steigendem Molekulargewicht eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit ein. Im Lösungsmittelmolekül vorhandene ungesättigte oder aromatische Gruppen bedingen größere Reaktionsgeschwindigkeiten als gesättigte und aliphatische Systeme. Ein Vergleich zwischen den halogenierten Benzolen und sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln der aromatischen Reihe zeigte, daß vor allem sauerstoffhaltige Lösungsmittel die Reaktionsgeschwindigkeiten erhöhen können.

Man hat auch versucht, Beziehungen zwischen den physikalischen Größen der Lösungsmittel und der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Lösungsmittel aufzufinden und hat dabei besonderen Wert auf das Studium der Löslichkeiten², der Viscositäten, der Dielektrizitätskonstanten³ und Dipolmomente⁴ der Lösungsmittel gelegt, ohne jedoch auch hier zu allgemein gültigen Gesetzmäßigkeiten zu kommen. In einer eingehenden Untersuchung haben H. G. GRIMM, H. RUF und H. WOLFF⁵ die Beziehungen zwischen der Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Bau der Lösungsmittelmoleküle, ihrer Größe, ihrer Deformierbarkeit und ihren Symmetrieverhältnissen zu ergründen versucht und dabei neue Gesichtspunkte für die Ordnung und Gruppierung der Lösungsmittel herangezogen; hierbei konnten folgende Ergebnisse erzielt werden: in Kohlenwasserstoffen, also in Stoffen hoher elektrischer Symmetrie ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerungsreaktionen meist gering. In der Reihe der in ihrem Bau und in ihren Symmetrieeigenschaften sehr ähnlichen Monohalogenbenzole steigen mit zunehmender Größe und Deformierbarkeit der Lösungsmittelmoleküle die Reaktionsgeschwindigkeiten. Bei den isomeren in ihrer Größe und in ihrer Deformierbarkeit gleichen

¹ Z. physik. Chem. **6**, 43 (1890); Chem. Zbl. **1890 II**, 573. — Siehe weiter auch H. v. HALBAN: Z. physik. Chem. **84**, 129 (1913); Chem. Zbl. **1913 II**, 737. — P. WALDEN: Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, S. 402. Leipzig 1924.

² Siehe z. B. O. DIMROTH: Liebigs Ann. Chem. **399**, 91 (1913); Chem. Zbl. **1913 II**, 876. — P. WALDEN: Z. physik. Chem. **61**, 633 (1908); Chem. Zbl. **1908 I**, 1242. — Siehe aber dagegen H. v. HALBAN: Z. physik. Chem. **67**, 129 (1909); **84**, 129 (1913); Chem. Zbl. **1909 II**, 1186; **1913 II**, 737.

³ Siehe z. B. P. WALDEN: Z. physik. Chem. **61**, 633 (1908); Chem. Zbl. **1908 I**, 1242; Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, S. 402. Leipzig 1924. — J. A. HAWKINS: J. chem. Soc. [London] **121**, 1170, Chem. Zbl. **1922 III**, 1349. — H. v. HALBAN: Z. physik. Chem. **84**, 129 (1913); Chem. Zbl. **1913 II**, 737.

⁴ R. N. KERR: J. chem. Soc. [London] **1929**, 239 (1929); Chem. Zbl. **1929 II**, 825. — G. SCHEIBE, E. FELGER, G. RÖSSLER: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1406 (1927); Chem. Zbl. **1927 II**, 1002. — W. HEROLD, K. L. WOLF: Z. physik. Chem., Abt. B **12**, 200 (1931); Chem. Zbl. **1931 I**, 2838.

⁵ Z. physik. Chem., Abt. B **13**, 301 (1931); Chem. Zbl. **1931 II**, 1964.

Dichlorbenzolen gehen die Reaktionsgeschwindigkeiten parallel mit der Asymmetrie der Moleküle, das ist parallel mit den Dipolmomenten. Bei der vergleichenden Untersuchung der Wirkung von Diphenyläther, Diphenylamin und Diphenylmethan, als der Wirkung von Lösungsmittelmolekülen, die zwar ähnlichen Bau, ähnliche Größe und Deformierbarkeit, aber verschiedene Symmetrie einzelner Stellen des Moleküls besitzen, gingen die Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten nicht parallel mit den Dipolmomenten, sie zeigten vielmehr denselben Gang wie die Schmelz- und Siedepunkte. Es ist wahrscheinlich, daß der asymmetrische Bau einzelner Molekülstellen auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen ausschlaggebenden Einfluß ausüben kann. Die meisten Lösungsmittel mit hohen Dipolmomenten erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeiten der Anlagerungsreaktionen stark, doch läßt sich auch hier nicht ein direkter allgemeingültiger Zusammenhang zwischen dem Dipolmoment des Lösungsmittels und der Reaktionsgeschwindigkeit erkennen.

Man hat sich auch bemüht, die Veränderungen der reagierenden Moleküle direkt durch die Untersuchung der Ultraviolettabsorption zu messen und in vergleichbarer Form darzustellen. G. SCHEIBE¹ hat mit seinen Mitarbeitern bei der Anlagerung von Jodäthyl an Triäthylamin folgendes festgestellt: da die Moleküle der tertiären Amine so aktiv sind, daß sie fast momentan freie Säuren anlagern können, muß zum Eintritt der Reaktion nur das Jodäthyl in den aktiven Zustand versetzt werden, ein Vorgang, den die einzelnen Lösungsmittel in verschiedenem Ausmaße erleichtern. Wenn man in diesem Zusammenhang nun die Wirkung der Alkohole als Lösungsmittel nicht mit in die Betrachtung einbezieht, kann man zwischen der Geschwindigkeitssteigerung der Anlagerungsreaktion in Äther, Acetal, Äthylacetat, Acetonitril und der zunehmenden Verschiebung des Schwerpunktes der Jodäthylbanden eine deutliche Parallelität feststellen; die vorliegenden Erfahrungen deuten darauf hin, daß die Ursache dieser Erscheinungen in der *Deformation* der gelösten Moleküle der Reaktionspartner durch das Kraftfeld der Lösungsmittelmoleküle zu suchen ist. W. HEROLD und K. L. WOLF² führen in ähnlicher Weise die Wirkung der Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit, auf die Bildung von Solvatisierungskomplexen zurück; dabei kann die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit herbeigeführt werden durch Momentvergrößerung infolge von Assoziationen oder durch Deformation eines oder mehrerer Reaktionspartner. Da diese Komplexbildung auch die Ursache der Verschiebung der Absorptionsbanden ist, kann man eine annähernde Parallelität zwischen Verschiebung und Reaktionsbeeinflussung erwarten. Die Differenz, die zwischen der Lage des Maximums einer Absorptionsbande des freien polaren Moleküls (etwa in Heptanlösung) und dem Maximum der Bande in Lösungsmitteln mit permanentem Dipolmoment entsteht, ist ein Maß für die Größe der Kraftwirkungen zwischen den Dipolgruppen der einzelnen Moleküle. W. HEROLD und K. L. WOLF haben nun festgestellt, daß die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit der Tetraäthylammoniumsalzbildung in verschiedenen Alkoholen annähernd parallel verläuft mit den Verschiebungen, die das Absorptionsspektrum des Propionaldehyds in denselben Alkoholen als Lösungsmittel erleidet.

Die Bildung der quartären Ammoniumsalze kann man außer durch Lösungsmiteleinflüsse auch durch Katalysatoren beschleunigen.

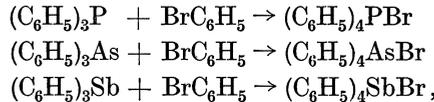
¹ G. SCHEIBE, E. FELGER, G. RÖSSLER: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1406 (1927); Chem. Zbl. **1927 II**, 1002. — G. SCHEIBE, G. RÖSSLER, F. BACKENKÖHLER: Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 586 (1925). — G. SCHEIBE, R. RÖMER, G. RÖSSLER: Ebenda **59**, 1321 (1926). — G. SCHEIBE, F. BACKENKÖHLER, A. ROSENBERG: Ebenda **59**, 2617 (1926).

² Z. physik. Chem., Abt. B **12**, 200 (1931); Chem. Zbl. **1931 I**, 2838.

Durch Zusatz geringer Mengen von **Eisenchlorid** oder **Kupferchlorid** läßt sich Chlormethyl viel schneller an Pyridin anlagern, als ohne Zusatz dieser Katalysatoren¹; allerdings begünstigen diese Zusätze auch die Bildung störender Verunreinigungen.

b) Phosphonium-, Arsonium-, Stibonium-salze.

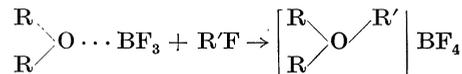
Nach den Angaben von J. CHATT und FR. G. MANN² ist es möglich, unter dem katalytischen Einflusse von **Aluminiumchlorid** an Triphenylphosphin, Triphenylarsin und Triphenylstibin Brombenzol anzulagern:



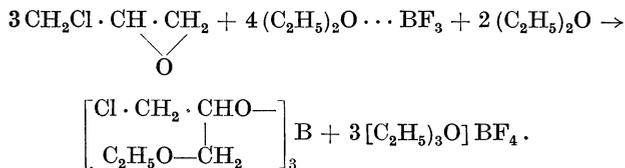
dabei entstehen die entsprechenden Tetraphenyl-phosphonium-, -arsonium- und -stibonium-salze. Nach diesem Verfahren konnte jedoch weder an Triphenylamin noch an Pyridin oder an Triphenylwismut Brombenzol angelagert werden.

c) Oxoniumsalze.

An einfache aliphatische Äther kann man Halogenalkyle direkt nicht anlagern. H. MEERWEIN hat mit seinen Mitarbeitern³ gezeigt, daß es möglich ist, aus einfachen Äthern und Halogenalkylen Trialkyloxoniumsalze darzustellen, wenn man die Anlagerung zur Oxoniumverbindung mit der gleichzeitigen Bildung eines Komplexes koppelt; die **Borfluorid**verbindungen der Äther können



die Anlagerung von Fluoralkylen zu den Trialkyl-oxonium-borfluoriden deshalb vermitteln, weil die große Bildungstendenz des BF_4 -Ions einen bedeutenden Einfluß auf die Bildung des tertiären Oxoniumsalzes ausübt. Noch einfacher gelingt die Bildung der tertiären Oxoniumsalze bei der Einwirkung von Borfluoridätherat auf Epichlorhydrin, wobei allerdings das sich an den Äther anlagernde Äthylfluorid erst im Verlaufe der Reaktion gebildet wird.



Auch in Gegenwart von **Antimonpentachlorid**, **Eisenchlorid** oder **Aluminiumchlorid** kann ein analoger Reaktionsverlauf erzielt werden, wobei die entsprechenden Komplexsalze der tertiären Trialkyloxoniumreihe $[\text{R}_3\text{O}]\text{MeCl}_{n+1}$ entstehen.

¹ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 696425, Chem. Zbl. **1931** I, 1832; Schw. P. 148112, Chem. Zbl. **1932** I, 584. — O. ERNST, W. BERNDT, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 532396, Chem. Zbl. **1931** II, 2788, siehe Friedlaender **18**, 2774.

² J. chem. Soc. [London] **1940**, 1192; Chem. Zbl. **1941** I, 2791.

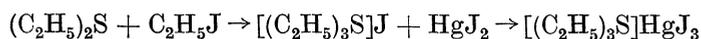
³ H. MEERWEIN, G. HINZ, P. HOFMANN, E. KRONING, E. PFEIL: J. prakt. Chem. N. F. **147**, 257 (1937); Chem. Zbl. **1937** I, 3311. — H. MEERWEIN, E. BATTENBERG, H. GOLD, E. PFEIL, G. WILLFANG: J. prakt. Chem., N. F. **154**, 83 (1939); Chem. Zbl. **1940** I, 2140. — Siehe auch D. KÄSTNER: Z. angew. Chem. **54**, 302 (1941).

W. TSCHELINZEFF¹ hat mit seinen Mitarbeitern den Einfluß des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von Oxoniumverbindungen durch kalorimetrische Messung der bei der Umsetzung zwischen Brom und Äther auftretenden Wärmetönung in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Dabei zeigte es sich, daß die Reaktion in allen Lösungsmitteln langsamer verläuft als die direkte Umsetzung zwischen Brom und Äther; deshalb spricht TSCHELINZEW auch in diesem Zusammenhange von einer durch das Lösungsmittel hervorgerufenen negativen Katalyse.

d) Sulfoniumsalze.

G. CARRARA² hat bei der Untersuchung der Geschwindigkeit der Bildung von Triäthylsulfoniumjodid folgende Lösungsmiteleinflüsse festgestellt: Alkohole wirken im allgemeinen beschleunigend, während Aceton die Reaktion verzögert; in benzolischer oder ätherischer Lösung unterbleibt die Anlagerungsreaktion überhaupt. Die Verzögerung der Anlagerungsreaktion in Aceton führen J. K. SYRKIN und I. T. GLADISCHEW³ auf die Bildung von Assoziationskomplexen zwischen dem Disulfid und dem Aceton zurück.

Die Bildung tertiärer Sulfoniumsalze aus Disulfiden und Alkylhalogeniden oder Phenacylchloriden geht oft sehr langsam, d. h. nach monatelangem Stehen vor sich; nach S. SMILES und TH. P. HILDITCH⁴ kann man durch Zusatz von Schwermetallsalzen, wie Mercurijodid oder Mercuribromid, die Anlagerung der Alkylhalogenide stark beschleunigen. Diese Angaben haben PR. CH. RÂY und N. ADHIKARY⁵ bestätigt; die Beschleunigung der Anlagerungsreaktion ist im



wesentlichen darauf zurückzuführen, daß hier die Anlagerung des Jodalkyls an das Disulfid mit der Bildung der komplexen Quecksilberhalogenverbindung gekoppelt und dadurch beschleunigt wird.

6. Katalytische Einflüsse bei der Bildung von Phthalocyaninen.

Die zuerst von R. P. LINSTEAD und seinen Mitarbeitern⁶ eingehend erforschte Bildung des Phthalocyanins (Tetrabenz-tetrazaporphin) gelingt am besten in

¹ W. TSCHELINZEFF, W. KEPOWALOFF: Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1531 (1909). — W. TSCHELINZEFF, W. KONOWALOWA: Chem. Zbl. **1909 I**, 1640, 1974; **1911 I**, 1500; **1911 II**, 437. — W. TSCHELINZEFF: Ebenda **1912 II**, 1899. — W. W. TSCHELINZEFF: Ebenda **1936 I**, 2537. — D. McLINTOSH: J. chem. Soc. [London] **87**, 784 (1905); Chem. Zbl. **1905 II**, 211; **1926 II**, 16.

² Gazz. chim. ital. **24**, **1**, 170; Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, Ref. 110, 245 (1894). — Über die Beziehungen zwischen der Viscosität der Lösungsmittel und der Reaktionsgeschwindigkeit siehe B. I. SVEŠNIKOV: Chem. Zbl. **1937 I**, 508. — J. K. SYRKIN: Ebenda **1934 I**, 2709.

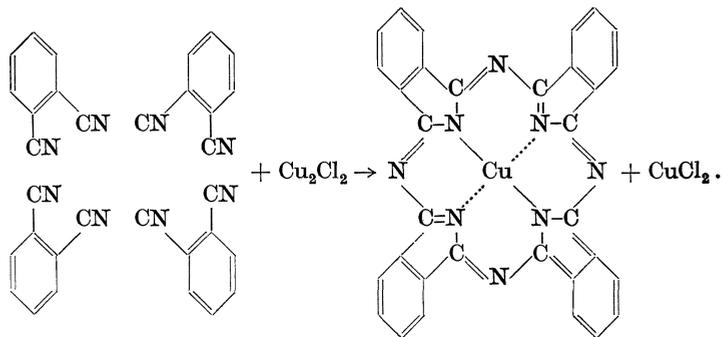
³ Chem. Zbl. **1936 II**, 2666.

⁴ S. SMILES: J. chem. Soc. [London] **77**, 160 (1900); Chem. Zbl. **1900 I**, 280, 504. — TH. P. HILDITCH, S. SMILES: J. chem. Soc. [London] **91**, 1394; Chem. Zbl. **1907 II**, 1322.

⁵ J. Indian chem. Soc. **7**, 297 (1930); Chem. Zbl. **1930 II**, 1219. — PR. CH. RÂY: J. Indian chem. Soc. **8**, 537 (1931); Chem. Zbl. **1932 I**, 2569. — Siehe auch R. R. RENSHAW, D. S. SEARLE: J. Amer. chem. Soc. **55**, 4951 (1933); Chem. Zbl. **1934 I**, 2583.

⁶ Siehe vor allem den zusammenfassenden Vortrag von R. P. LINSTEAD: Ber. dtsch. chem. Ges., Abt. A. **72**, 93 (1939); J. chem. Soc. [London] **1934**, 1016; Chem. Zbl. **1934 II**, 2074. — R. P. LINSTEAD, A. R. LOWE: J. chem. Soc. [London] **1934**, 1022; Chem. Zbl. **1934 II**, 2075. — C. E. DENT, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] **1934**, 1027, 1033; Chem. Zbl. **1934 II**, 2075, 2076. — P. A. BARRETT, C. E. DENT, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] **1936**, 1719; Chem. Zbl. **1937 I**, 3637. — E. F. BRADBROOK, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] **1936**, 1744; Chem. Zbl. **1937 II**, 579. — R. P. LINSTEAD, E. G. NOBLE, J. M. WRIGHT: J. chem. Soc. [London]

Gegenwart von Metallen oder Metallverbindungen, wobei sich die Metallkomplexverbindungen des Phthalocyanins im Sinne folgender Reaktionsgleichungen bilden:



Die Bilder des Reaktionsverlaufes zeigen, daß die Bildung des Phthalocyanins ($C_8H_4N_2$)₄H₂ nicht eine einfache Aneinanderlagerung von 4 Molekülen Phthalonitril ($C_8H_4N_2$) ist; es liegt hier vielmehr ein nicht ganz durchsichtiger Reaktionsverlauf vor, bei dem sich unter Mitwirkung der Metallsalze die Metallverbindungen, unter Mitwirkung von Hilfsstoffen die metallfreien Phthalocyanine bilden. Im Hinblick auf diesen Umstand kann man auch bis jetzt noch nicht ganz klar übersehen¹, inwieweit man die einzelnen Ausführungsformen der Phthalocyaninbildung zu den katalytisch beschleunigten Reaktionen rechnen muß. Aus der Patentliteratur ergeben sich hierfür einzelne Anhaltspunkte. So hat z. B. A. RILEY² in einem umfassenden Patentanspruch die Tatsache hervorgehoben, daß es möglich ist, durch den Zusatz geringer Mengen von Verbindungen der 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems mit den Ordnungsnummern 15—23 oder 33—92 die Ausbeuten an Phthalocyaninen aus Harnstoff und Phthalsäureanhydrid zu erhöhen. In zahlreichen anderen Patenten ist auch der entscheidende Einfluß von Zusatzstoffen und Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln auf den Verlauf der Phthalocyaninreaktion hervorgehoben worden. Als Zusatzstoffe hat man z. B. genannt: **Ammoniak**³, **Ammoniumsalze**³, **Natriumamid**⁴, **Metallamide**⁵, **Metalleyanamide**⁵ und organische Amide⁴, wie **Harnstoff**, **Formamid**, **Acetamid**, **Toluolsulfamid**, und die **Amide der höheren Fettsäuren**. Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel nennen die Patente Kohlenwasserstoffe, Nitrobenzol⁴, Dichlorbenzol⁴, Benzophenon⁴, tertiäre Stickstoffbasen, wie Dimethylanilin⁴, Pyridin⁴, Chinolin^{3, 4}, Phthalsäureester⁴, Amylalkohol⁴, Cyclohexanol, Benzylalkohol⁴, oder zwei- bzw. drei-wertige Alkohole^{5, 6}, Phenole, Mercaptane⁵ und Ätheralkohole⁶ u. a.

1937, 911; Chem. Zbl. 1937 II, 2168. — J. A. BILTON, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1937, 922; Chem. Zbl. 1937 II, 2169. — A. H. COOK, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1937, 929; Chem. Zbl. 1937 II, 2170. — P. A. BARRETT, D. A. FRYE, R. P. LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] 1938, 1157; Chem. Zbl. 1938 II, 3245. — P. A. BARRETT, R. P. LINSTEAD, G. A. P. TUEY: J. chem. Soc. [London] 1939, 1809; Chem. Zbl. 1940 I, 2160. — P. A. BARRETT, R. P. LINSTEAD, F. G. RUNDALL, G. A. P. TUEY: J. chem. Soc. [London] 1940, 1079; Chem. Zbl. 1941 I, 2798.

¹ J. H. HELBERGER: Liebigs Ann. Chem. 529, 205 (1937). — Siehe weiter A. SANDER: Die Chemie 55, 255 (1942).

² Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 476243, Chem. Zbl. 1938 I, 3391.

³ J. M. HEILBRON, FR. IRVING, R. P. LINSTEAD, J. F. THORPE, Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 410814, F. P. 763993, Chem. Zbl. 1935 I, 1305.

⁴ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 457526, Chem. Zbl. 1937 I, 2467; F. P. 805879, E. P. 458754, F. P. 806835, Chem. Zbl. 1937 I, 5058, 5059; E. P. 488201, F. P. 830909, Chem. Zbl. 1939 I, 812; E. P. 492194, F. P. 834965, Chem. Zbl. 1939 I, 3457.

⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 462239, F. P. 809359, Chem. Zbl. 1937 I, 5059.

⁶ FR. S. TUREK, Interchemical Corp.: Amer. P. 2138413, Chem. Zbl. 1939 I, 2682.

Metallfreies Phthalocyanin entsteht auch durch Erhitzen von Phthalonitril auf höhere Temperaturen in Gegenwart von **Silicagel** oder **Platin**, wobei sich aber gleichzeitig Kohle abscheidet¹. Durch Erhitzen des Phthalonitrils in Gegenwart **Carbonsäureamiden**² oder **aromatischen Hydroxyverbindungen**³ soll es möglich sein, bessere Ausbeuten an Phthalocyanin zu erhalten.

Die Bildung metallfreier Phthalocyanine⁴ gelingt weiter z. B. beim Erhitzen von Phthalonitril mit **Natrium-** oder **Kaliumamylat**; man wird allerdings bei diesem Reaktionsverlauf annehmen müssen, daß intermediär wohl das Natrium- oder Kalium-phthalocyanin entstehen dürfte, das bei der Reindarstellung (z. B. schon beim Waschen mit Methanol) in das metallfreie Phthalocyanin übergeht.

Nach A. R. LOWE⁵ ist es möglich, durch Zusatz geringer Mengen eines Äthanolamins (z. B. der über 206°/14 mm siedenden Fraktion des **Triäthanolamins**) zu den o-Dinitrilen die Phthalocyaninsynthese bei niedrigeren Temperaturen durchzuführen und die Neigung dieser Reaktion zur Bildung von Nebenprodukten zu vermindern.

7. Anlagerung von Quecksilberacetat.

W. H. BROWN und G. F. WRIGHT⁶ haben festgestellt, daß Quecksilberacetat in methylalkoholischer Lösung unter dem katalytischen Einflusse geringer Salpetersäuremengen an cis- und trans-Styrylcyanid angelagert werden kann, wobei sich β -Phenyl- β -methoxy- α -acetoxymercuri-propionsäurenitril bildet. Auch Bortrifluoridätherat⁷ hat sich bei dieser Anlagerungsreaktion als guter Katalysator erwiesen. A. M. BIRKS und G. F. WRIGHT⁷ haben gezeigt, daß Acetonitril, Pyridin oder Diäthylsulfid einen hemmenden Einfluß auf diese Anlagerungsreaktionen ausüben können.

Unter dem katalytischen Einfluß von Peroxyden, wie Benzoylperoxyd oder Ascaridol, gelingt es auch, Quecksilberacetat in methylalkoholischer Lösung an trans-Stilben anzulagern; nach Behandlung mit Kochsalz läßt sich das Anlagerungsprodukt hier als 1-Chlormercuri-2-methoxy-1,2-diphenyläthan nachweisen.

Patentverzeichnis.

Deutsche Reichspatente.

Pat.-Nr.	Seite	Pat.-Nr.	Seite	Pat.-Nr.	Seite	Pat.-Nr.	Seite
67255 . . .	49	229190 . . .	92	257827 . . .	69	292818 . . .	57
154657 . . .	17	241559 . . .	18	264006 . . .	16	293070 . . .	57
174068 . . .	18	250356 . . .	57	267260 . . .	57	298931 . . .	15
189476 . . .	135	252160 . . .	97	270049 . . .	57	299466 . . .	57
196324 . . .	17	253707 . . .	57	271381 . . .	82	299467 . . .	57
204883 . . .	18	253708 . . .	58	278249 . . .	33	301263 . . .	70
208487 . . .	92	254069 . . .	16	283895 . . .	52	301278 . . .	69
212893 . . .	37	254474 . . .	69	287660 . . .	50	311018 . . .	69
„ . . .	49	256525 . . .	69	288584 . . .	32	311019 . . .	69
223795 . . .	49	257642 . . .	69	290656 . . .	20	313696 . . .	97
„ . . .	91	257769 . . .	69	291794 . . .	57	322746 . . .	104

¹ P. A. BARRETT, C. E. DENT, R. P. LINSTED: J. chem. Soc. [London] **1936**, 1719; Chem. Zbl. **1937 I**, 3637.

² Siehe Anm. 4, S. 145.

³ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 821518, E. P. 476168, DRP. 696334, Chem. Zbl. **1938 I**, 3270. 1, 2-, 1, 3-, 1, 4-Dioxybenzol, 1-Amino-3-oxybenzol, 2-Oxynaphthalin, 2, 7-Dioxynaphthalin.

⁴ J. M. HEILBRON, FR. IRVING, R. P. LINSTED, J. F. THORPE, Imp. Chem. Ind. Ltd.: F. P. 763993, Chem. Zbl. **1935 I**, 1305.

⁵ Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 460594, F. P. 47586, Chem. Zbl. **1937 II**, 2905.

⁶ J. Amer. chem. Soc. **62**, 1991 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 1528.

⁷ J. Amer. chem. Soc. **62**, 2412 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 1529.

Pat.-Nr.	Seite	Pat.-Nr.	Seite	Pat.-Nr.	Seite	Pat.-Nr.	Seite
334 357 . . .	60	406 768 . . .	92	524 716 . . .	61	613 607 . . .	18
334 554 . . .	101	„ . . .	97	528 466 . . .	120	617 543 . . .	112
337 503 . . .	52	414 913 . . .	117	529 524 . . .	16	618 120 . . .	124
339 946 . . .	52	417 170 . . .	23	532 396 . . .	143	624 845 . . .	112
350 364 . . .	101	420 441 . . .	24	543 429 . . .	92	625 660 . . .	108
356 175 . . .	45	„ . . .	22	„ . . .	97	627 029 . . .	66
356 176 . . .	45	420 500 . . .	15	544 286 . . .	60	636 212 . . .	101
361 041 . . .	23	426 671 . . .	70	544 691 . . .	61	636 213 . . .	124
362 983 . . .	57	441 003 . . .	50	548 281 . . .	46	637 186 . . .	59
363 269 . . .	16	442 342 . . .	15	551 869 . . .	68	637 257 . . .	101
364 519 . . .	20	443 020 . . .	15	553 071 . . .	103	638 003 . . .	101
365 285 . . .	58	„ . . .	20	553 149 . . .	17	638 441 . . .	31
366 713 . . .	20	450 122 . . .	79	554 784 . . .	60	638 756 . . .	120
367 895 . . .	106	452 025 . . .	109	„ . . .	61	641 597 . . .	121
368 892 . . .	18	479 079 . . .	120	554 949 . . .	77	641 878 . . .	32
369 369 . . .	20	479 351 . . .	126	556 775 . . .	102	642 424 . . .	124
369 373 . . .	108	483 780 . . .	99	560 543 . . .	68	642 939 . . .	124
369 515 . . .	58	485 271 . . .	103	567 117 . . .	94	654 446 . . .	66
369 702 . . .	22	489 360 . . .	59	574 802 . . .	24	662 501 . . .	66
370 973 . . .	109	504 862 . . .	59	582 544 . . .	101	664 271 . . .	77
372 143 . . .	18	„ . . .	60	582 626 . . .	109	692 354 . . .	102
374 142 . . .	76	506 839 . . .	113	588 352 . . .	101	696 334 . . .	146
377 007 . . .	69	507 795 . . .	57	588 763 . . .	79	696 972 . . .	79
379 596 . . .	58	509 020 . . .	60	591 581 . . .	79	698 273 . . .	121
389 403 . . .	57	„ . . .	61	595 307 . . .	79	708 262 . . .	124
394 194 . . .	34	511 634 . . .	59	598 538 . . .	42	709 000 . . .	34
401 870 . . .	97	513 414 . . .	74	599 151 . . .	42	DRP. (Zweigstelle Österreich).	
„ . . .	92	514 591 . . .	58	599 631 . . .	102	160 456 . . .	77
403 784 . . .	85	517 893 . . .	57	601 822 . . .	89		
„ . . .	103	518 290 . . .	57	604 640 . . .	101		

Amerikanische Patente.

804 516 . . .	17	1896 161 . . .	64	2017 355 . . .	85	2 110 141 . . .	23
985 525 . . .	18	1898 627 . . .	74	2018 065 . . .	59	2 115 884 . . .	74
1 355 299 . . .	60	1 900 276 . . .	34	„ . . .	72	2 117 600 . . .	79
1 362 355 . . .	16	1 903 894 . . .	34	„ . . .	94	2 123 504 . . .	29
1 436 180 . . .	69	1 912 608 . . .	101	2 021 851 . . .	94	2 125 401 . . .	129
1 449 918 . . .	97	1 924 769 . . .	53	2 023 003 . . .	53	2 128 208 . . .	78
1 479 874 . . .	66	1 926 638 . . .	32	2 027 550 . . .	35	2 135 455 . . .	47
1 519 470 . . .	20	1 934 324 . . .	32	2 031 228 . . .	23	2 138 413 . . .	145
1 540 748 . . .	34	1 946 256 . . .	53	2 036 317 . . .	37	2 140 507 . . .	22
1 541 174 . . .	32	1 949 825 . . .	53	2 037 419 . . .	13	2 140 508 . . .	22
1 572 698 . . .	79	1 950 435 . . .	35, 36	2 045 841 . . .	59	2 140 713 . . .	86
1 581 621 . . .	66	1 950 440 . . .	36	2 046 900 . . .	73	2 140 927 . . .	22
1 623 598 . . .	20	1 951 747 . . .	94	2 050 442 . . .	43	2 173 187 . . .	47
1 669 384 . . .	82	1 960 631 . . .	94	2 050 444 . . .	43	2 174 985 . . .	94
„ . . .	83, 102	1 963 108 . . .	104	2 051 807 . . .	110	2 178 186 . . .	48
1 698 573 . . .	79	1 967 225 . . .	64	2 052 268 . . .	106	2 179 092 . . .	48
1 710 181 . . .	100	1 968 033 . . .	72	2 053 233 . . .	53	2 182 826 . . .	75
1 710 197 . . .	100	1 968 601 . . .	72	2 056 822 . . .	130	2 191 053 . . .	102
1 720 184 . . .	100	1 990 968 . . .	33	2 058 465 . . .	25	2 192 015 . . .	83
„ . . .	102	1 991 732 . . .	53	2 058 466 . . .	25	„ . . .	101
1 729 255 . . .	78	1 991 852 . . .	109	2 067 385 . . .	72	2 198 046 . . .	73
1 740 140 . . .	52	1 993 512 . . .	94	2 076 875 . . .	106	„ . . .	95
1 823 704 . . .	78	1 993 513 . . .	94	2 079 652 . . .	94	2 209 000 . . .	23
1 836 135 . . .	34	2 000 252 . . .	75	2 097 750 . . .	24	2 210 316 . . .	117
1 836 170 . . .	105	2 001 659 . . .	53	2 098 842 . . .	59	2 212 150 . . .	107
1 836 171 . . .	105	2 007 144 . . .	32	2 099 231 . . .	16	2 215 284 . . .	23
1 841 279 . . .	16	2 010 828 . . .	77	2 101 096 . . .	106	2 224 809 . . .	91
1 851 970 . . .	16	2 013 725 . . .	113	2 104 789 . . .	36	2 225 635 . . .	33
1 873 536 . . .	45	2 013 725 . . .	89	2 108 277 . . .	129	2 225 933 . . .	23
1 895 238 . . .	53	2 014 766 . . .	73	2 109 462 . . .	41	2 231 887 . . .	124

Belgische Patente.

Pat.-Nr.	Seite	Pat.-Nr.	Seite	Pat.-Nr.	Seite	Pat.-Nr.	Seite
430395 . . .	65						

Canadische Patente.

228127 . . .	97	305196 . . .	94	339446 . . .	59, 60		
258816 . . .	24	324813 . . .	71				

Englische Patente.

152495 . . .	117	306385 . . .	92	349017 . . .	34	430590 . . .	85
154579 . . .	60	„ . . .	97	351016 . . .	59	430764 . . .	84
156121 . . .	84	306387 . . .	92	351318 . . .	100	433868 . . .	43
180988 . . .	117	„ . . .	97	352070 . . .	75	435769 . . .	47
182112 . . .	85	308468 . . .	45	352474 . . .	75	446411 . . .	16
„ . . .	103	308662 . . .	74	353032 . . .	23	446908 . . .	66
185737 . . .	118	308859 . . .	46	366348 . . .	17	448269 . . .	24
192703 . . .	69	310964 . . .	17	368051 . . .	45	456533 . . .	66
209722 . . .	24	312716 . . .	57	369216 . . .	46	457526 . . .	145
215000 . . .	117	313864 . . .	57	369297 . . .	84	458754 . . .	145
216368 . . .	24	313934 . . .	120	„ . . .	86	460594 . . .	146
229298 . . .	22	316951 . . .	74	370136 . . .	45	460862 . . .	65
229298 . . .	22	319205 . . .	74	378764 . . .	43	462239 . . .	145
231841 . . .	84	„ . . .	94	381723 . . .	42	462903 . . .	84
„ . . .	99	„ . . .	120	384332 . . .	83	476109 . . .	51
235521 . . .	22	319542 . . .	57	389136 . . .	47	476168 . . .	146
235547 . . .	24	321241 . . .	59, 60	392289 . . .	45	476243 . . .	145
250551 . . .	95	„ . . .	61	392685 . . .	45	478213 . . .	94
250555 . . .	91, 92	323748 . . .	42	394375 . . .	43	481389 . . .	84
„ . . .	95	„ . . .	119	394674 . . .	43	„ . . .	85
252632 . . .	100	324897 . . .	42	395478 . . .	101	485108 . . .	94
„ . . .	102	325855 . . .	74	396107 . . .	43	485175 . . .	120
252640 . . .	100	325856 . . .	74	396724 . . .	45	486783 . . .	47
252848 . . .	79	326215 . . .	74	405699 . . .	66	488201 . . .	145
257622 . . .	83	329867 . . .	60	406284 . . .	22	490334 . . .	100
„ . . .	84	332630 . . .	60	406345 . . .	53	492194 . . .	145
264791 . . .	83	332635 . . .	59	407722 . . .	48	492980 . . .	34
„ . . .	84	334228 . . .	94	408304 . . .	43	493884 . . .	42
267954 . . .	63	335551 . . .	45	„ . . .	48	500880 . . .	24
268890 . . .	79	336603 . . .	119	408982 . . .	45	502737 . . .	120
283163 . . .	126	336604 . . .	119	409676 . . .	42	502739 . . .	120
288707 . . .	82	336633 . . .	119	410814 . . .	145	512806 . . .	103
„ . . .	102	339093 . . .	34	414574 . . .	120	514056 . . .	83
291186 . . .	118	339235 . . .	68	421676 . . .	65	515756 . . .	77
293753 . . .	74	341167 . . .	41	423877 . . .	46	527665 . . .	103
294396 . . .	79	344638 . . .	59, 60	425069 . . .	58	530940 . . .	69
297999 . . .	109	346288 . . .	59	427036 . . .	86		
298600 . . .	74	„ . . .	60	428080 . . .	82		

Französische Patente.

45691 . . .	112	553076 . . .	85	613806 . . .	95	666042 . . .	102
46453 . . .	84	„ . . .	103	613854 . . .	95	671557 . . .	100
47586 . . .	145	556175 . . .	117	620594 . . .	83	671558 . . .	100
48570 . . .	121	561554 . . .	69	„ . . .	84	674254 . . .	17
50208 . . .	126	566041 . . .	24	644967 . . .	59	677822 . . .	42
518086 . . .	60	580394 . . .	117	646711 . . .	126	681049 . . .	74
518574 . . .	60	591753 . . .	22	649455 . . .	103	„ . . .	120
524958 . . .	58	594219 . . .	84	652597 . . .	79	682142 . . .	131
„ . . .	62	„ . . .	99	653338 . . .	29	684836 . . .	34
„ . . .	108	599595 . . .	24	657027 . . .	57	685409 . . .	34
532099 . . .	20	610304 . . .	79	657416 . . .	74	685569 . . .	126
532735 . . .	15	613806 . . .	91	662698 . . .	42	688047 . . .	59
547886 . . .	117	„ . . .	92	666042 . . .	85	„ . . .	60

Pat.-Nr.	Seite	Pat.-Nr.	Seite	Pat.-Nr.	Seite	Pat.-Nr.	Seite
695 707 . . .	42	745 042 . . .	48	783 884 . . .	112	818 787 . . .	75
696 425 . . .	143	745 083 . . .	53	„ . . .	122	821 518 . . .	146
709 829 . . .	23	745 084 . . .	43	786 687 . . .	43	827 757 . . .	100
710 846 . . .	48	„ . . .	47	793 504 . . .	121	828 581 . . .	120
„ . . .	72	„ . . .	48	793 744 . . .	24	828 581 . . .	126
710 846 . . .	94	749 951 . . .	43	797 606 . . .	106	828 860 . . .	120
714 995 . . .	17	750 053 . . .	45	801 305 . . .	115	830 909 . . .	145
719 309 . . .	65	752 008 . . .	95	801 490 . . .	32	834 192 . . .	65
720 683 . . .	62	761 276 . . .	46	804 482 . . .	106	834 965 . . .	145
721 532 . . .	35, 36	763 993 . . .	145, 146	„ . . .	110	840 447 . . .	35
722 190 . . .	61	765 450 . . .	120	804 483 . . .	106	840 592 . . .	110
724 955 . . .	84	765 741 . . .	89	805 238 . . .	36	843 885 . . .	104
731 556 . . .	73	767 321 . . .	45	805 879 . . .	145	843 891 . . .	65
738 939 . . .	43	768 167 . . .	46	806 835 . . .	145	849 553 . . .	85
739 266 . . .	71	770 154 . . .	102	807 632 . . .	130	853 643 . . .	13
739 661 . . .	66	773 654 . . .	94	„ . . .	136	854 616 . . .	103
741 068 . . .	43	774 342 . . .	94	808 712 . . .	102	858 144 . . .	77
742 358 . . .	121	776 518 . . .	58	809 359 . . .	145	„ . . .	90
744 164 . . .	42	777 427 . . .	112	810 239 . . .	65	861 622 . . .	64
744 359 . . .	17	778 418 . . .	91	813 844 . . .	66	863 162 . . .	64
744 482 . . .	43	„ . . .	93	815 020 . . .	45	863 568 . . .	124
745 042 . . .	47	780 057 . . .	22	817 836 . . .	75	865 354 . . .	124

Holländische Patente.

29 848 . . .	119	36 489 . . .	22	51 499 . . .	110
--------------	-----	--------------	----	--------------	-----

Italienische Patente.

366 407 . . .	65	372 745 . . .	77	373 113 . . .	13
---------------	----	---------------	----	---------------	----

Norwegische Patente.

38 642 . . .	71	52 039 . . .	86	55 330 . . .	86	63 073 . . .	101
--------------	----	--------------	----	--------------	----	--------------	-----

Österreichische Patente.

88 630 . . .	61	92 319 . . .	57		
--------------	----	--------------	----	--	--

Polnische Patente.

19 723 . . .	46	19 724 . . .	46		
--------------	----	--------------	----	--	--

Russische Patente.

31 009 . . .	45	44 916 . . .	36	44 934 . . .	137	50 469 . . .	47
42 073 . . .	65						

Schwedische Patente.

74 793 . . .	84	82 699 . . .	112	91 865 . . .	57	96 791 . . .	65
82 550 . . .	86	84 265 . . .	84	92 116 . . .	16		

Schweizerische Patente.

100 177 . . .	69	121 808 . . .	79	146 543 . . .	68	158 981 . . .	66
104 789 . . .	24	140 935 . . .	120	148 112 . . .	143	176 208 . . .	86

Zerfallsreaktionen.

Von

M. ULMANN, Berlin-Dahlem.

Mit 11 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einführung	151
A. Zerfallsreaktionen ohne Änderung des C-Skelets	151
I. Abspaltung von Wasser	151
1. Die Dehydratation von Alkoholen (und Äthern)	151
a) Allgemeines	151
b) Äthylen aus Äthylalkohol	154
c) Propylalkohole	165
d) Butylalkohole	167
e) Amylalkohole und andere einwertige gesättigte Alkohole	169
f) Wasserabspaltung in flüssigem Medium	170
g) Mehrwertige Alkohole	173
h) Ungesättigte Alkohole	174
i) Cyclische Alkohole	176
2. Weitere Dehydratationsreaktionen	177
a) Ameisensäure	177
b) Hydroperoxyde	179
c) Amide und Oxime	179
II. Abspaltung von Alkohol (bzw. Olefin + Wasser) aus Äthern und Acetalen	180
a) Spaltung von Äthern	180
b) Spaltung von Acetalen	182
III. Abspaltung von Säuren (oder deren Zerfallsprodukten) aus Estern	183
IV. Abspaltung von verschiedenen Atomen und Molekülen	187
a) Halogenwasserstoff	187
b) Stickstoff	189
c) Ammoniak und Anilin	194
d) Schwefelwasserstoff	196
e) Sauerstoff	197
B. Zerfallsreaktionen unter Umlagerung des C-Skelets	198
I. Einfache Glykole und Hydrobenzoine	198
II. Die Pinakolinumlagerung	199
III. Die Retropinakolinumlagerung	204
IV. Terpenverbindungen	206
C. Zerfallsreaktionen unter Verkleinerung des C-Skelets	208
I. Spaltung von Carbonsäuren	208
1. Spaltung mit anorganischen Katalysatoren	208
a) Einbasische aliphatische und aromatische Säuren; Abspaltung von CO ₂ bzw. CO ₂ und H ₂ O	208

	Seite
b) Säurechloride und Säureamide	211
c) Formamide und Anilide	212
d) Zweibasische Säuren	213
2. Spaltung mit organischen Basen als Katalysatoren	213
II. Weitere Spaltungsreaktionen	216
1. Abspaltung von Chloralkyl	216
2. Die Ameisensäureester	216
3. Spaltung von Aldehyden und Ketonen	217
4. Der Crackprozeß	219

Einführung.

Bei den durch Katalysatoren eingeleiteten oder erleichterten Zerfallsreaktionen organischer Verbindungen handelt es sich zum allergrößten Teil um pyrogene Zersetzungsvorgänge. Anwendung eines geeigneten Katalysators erlaubt es in diesen Fällen die Temperatur für die Erzielung eines bestimmten Effektes zu erniedrigen und damit eine leicht eintretende weitere unerwünschte Zersetzung von primären Zerfallsprodukten und andere Nebenreaktionen zu verhindern. Bei Vorliegen von mehreren gleichzeitig erfolgenden Spaltungsreaktionen kann oft mit Hilfe von Katalysatoren die eine oder die andere Reaktion begünstigt oder zur alleinigen gemacht werden. Trotz der großen Zahl der bekanntgewordenen und untersuchten Zerfallsreaktionen dürfte die Möglichkeit der erfolgreichen Anwendung von Katalysatoren auf diesem Gebiet eine noch viel größere sein. Sehr viele pyrogene Zersetzungsreaktionen sind noch gar nicht auf ihre Beeinflußbarkeit durch Katalysatoren untersucht worden. So ist das Bild, das man sich von den katalysierbaren Zerfallsreaktionen der organischen Chemie zur Zeit machen kann, noch ein unvollständiges, und zu seiner wirklichen Kenntnis gehört das Studium auch der nichtkatalysierten Spaltungsreaktionen. Nicht unerwähnt darf bleiben, daß es in einzelnen Fällen noch nicht feststeht, ob ein Zusatz ausschließlich als Katalysator wirkt oder ob weitere chemische Umsetzungen eine mehr oder weniger große Rolle spielen.

Aus praktischen Gründen werden die Zerfallsreaktionen im vorliegenden Abschnitt ganz formal in drei Gruppen eingeteilt: 1. Reaktionen ohne Änderung des C-Skelets, 2. Reaktionen unter Umlagerung des C-Skelets und 3. Reaktionen unter Verkleinerung des C-Skelets.

A. Zerfallsreaktionen ohne Änderung des C-Skelets.

I. Abspaltung von Wasser.

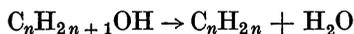
1. Die Dehydratation von Alkoholen (und Äthern).

a) Allgemeines.

Die Abspaltung von Wasser aus Alkoholen gehört zu den wichtigsten Dehydratationsreaktionen. Dieser Spaltungsreaktion entspricht auch die Dehydratation der Äther. Sie führt zu den entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen und dient zu deren Darstellung. Wie schon BERTHELOT fand, zersetzt sich durch ein auf 500° erhitztes Glasrohr geleiteter Dampf von Äthylalkohol nach verschiedener Richtung hin. Es findet *Dehydratation* unter Bildung von Äthylen und *Dehydrierung* unter Aldehydbildung statt. Der Aldehyd zerfällt teilweise weiter in Methan und Kohlenoxyd, und auch das Äthylen wird weiter zersetzt. Bei Gegenwart geeigneter Katalysatoren und

bestimmten Temperaturen lassen sich jedoch alle diese Reaktionen in bestimmte Bahnen lenken. Insbesondere kann auch bei niedrigerer Temperatur gearbeitet werden.

Die Gewinnung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Dehydratation von Alkoholen entsprechend der Gleichung



läßt sich sowohl durch Überleiten der verdampften Alkohole über auf bestimmte Temperaturen gehaltene Kontaktsubstanzen, wie auch im flüssigen Medium durch Erhitzen mit dem Katalysator durchführen. Je nach dem vorliegenden System können die mannigfaltigsten Katalysatoren zur Anwendung gelangen, insbesondere sind hierzu Metalloxyde wie auch konzentrierte Säuren geeignet.

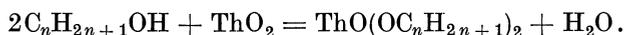
Die Dehydratation eines Alkohols braucht jedoch nicht unbedingt zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff zu führen. Es besteht auch die Möglichkeit, daß nur ein H_2O aus zwei Alkoholmolekülen abgespalten wird unter Bildung von *Äthern*.

Am leichtesten bei tieferer Temperatur, insbesondere bei den primären Alkoholen, läßt sich, wie J.-B. SENDERENS¹ zeigen konnte, die Bildung von Äther nachweisen. Für den Methylalkohol ist diese Kondensation zweier Alkoholmoleküle die einzige Form der Dehydratation.

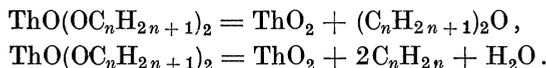
Sind neben einem Alkohol während der Dehydratation noch Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Säuren, Aldehyde, Ketone oder andere Verbindungen zugegen, so kann das zu *Kondensationsreaktionen* neben gleichzeitiger Wasserabspaltung Veranlassung geben.

Die Tatsache, daß Äther ebenso wie Äthylalkohol in der Dampfphase über einem Katalysator zu Äthylen dehydratisiert werden kann, legt die Vermutung nahe, daß die Dehydratation von Alkoholen in 2 Stufen über den Äther erfolgt. Dieses wird auch von W. IPATIEFF angenommen, während J.-B. SENDERENS beide Reaktionen als voneinander unabhängig verlaufend hält.

Im Hinblick auf die Ähnlichkeit der Reaktionen in der Dampfphase über einem festen Katalysator mit derjenigen bei Anwendung von Schwefelsäure in Lösung nahmen P. SABATIER und A. MAILHE² die intermediäre Bildung von Metallalkoholaten an, z. B. bei Anwendung von ThO_2 als Katalysator:



Aus den Alkoholaten wird dann je nach der Höhe der Temperatur Äther oder Äthylenkohlenwasserstoff gebildet:



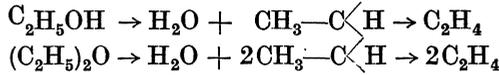
Eingehende zeitliche Verfolgung der katalytischen Dehydratation von Äthylalkohol und Äther über Tonerde bei 275°, 300° und 350° durch R. N. PEASE und C. C. YUNG³ zeigten, daß sich aus Alkohol sowohl Äther als auch C_2H_4 bildet. Bei 275°—300° erreicht der zersetzte Alkohol ein Maximum, entsprechend 65% umgewandeltem Alkohol. Es wird angenommen, daß aus Alkohol zuerst der entsprechende Äther gebildet wird, der sich darauf zu Äthylen zersetzt.

¹ Ann. Chim. physique (8) 25, 449 (1912).

² C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 150, 823 (1910).

³ J. Amer. chem. Soc. 46, 390 (1924).

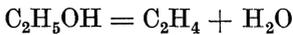
Als wahrscheinlichsten Mechanismus der Zersetzung der Alkohol- und Ätherdämpfe nehmen PEASE und YUNG an:



ein Schema, wie es schon früher von J. U. NEF¹ aufgestellt worden ist. Abb. 1 und 2 bringen die Zersetzungs-kurven von Äthylalkohol bei 275° und 300°. Die obere Kurve gibt den Anteil des in Reaktion getretenen Alkohols in Prozenten wieder. Die mittlere Kurve entspricht der Menge des gebildeten Äthers und die untere der Menge des Äthylens.

Aus vergleichenden Untersuchungen über die Dehydratationsgeschwindigkeit verschiedener Alkohole und Äther schließen dagegen H. ADKINS und P. P. PERKINS², daß die Äther nicht als Zwischenprodukte der Dehydratation angesehen werden können, da z. B. n-Butylalkohol über Al₂O₃ in einer Stunde etwa 2,5 l mehr Butylen gibt als der zugehörige Äther. Der Temperaturintervall für gleiche Aktivitäten beträgt hier 25—30° (Äthylalkohol und Äthyläther ergaben in gleichen Zeiten gleiche Volumen Äthylen).

Das Gleichgewicht im System



bei etwa 175° und Gegenwart von Schwefelsäure und Ag₂SO₄ (auf Bimssteinstücken) oder von H₂SO₄ mit anderen Verbindungen ist von A. J. PAIK, S. SWANN und D. B. KEYES³ untersucht worden, wobei gezeigt wird, daß von der in 2 Stufen

1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und
2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{HSO}_4 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

verlaufenden Reaktion nur die Einstellung des zweiten Gleichgewichtes durch den Katalysator beschleunigt wird, während die Bildung des Esters aus Äthylalkohol und Schwefelsäure unbeeinflusst bleibt.

Die vielen Faktoren, die den Gang der Alkoholdehydratation beeinflussen und lenken können, werden am Beispiel der Äthylenbildung aus Äthylalkohol aufgezeigt werden. Es ist jedoch nicht außer acht zu lassen, daß jeder Alkohol spezifische Eigentümlichkeiten zeigt.

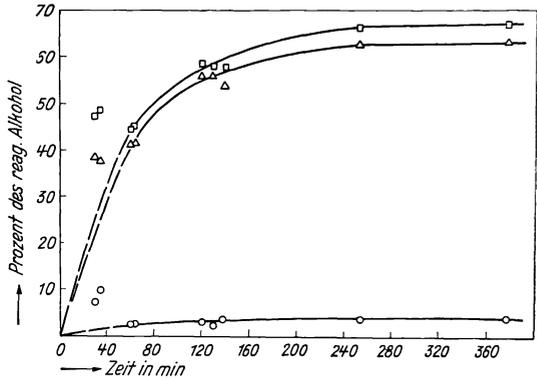


Abb. 1. Zersetzung von Äthylalkohol über Tonerde bei 275°; □ = in Reaktion getretener Alkohol; △ = Menge des gebildeten Äthers; ○ = Menge des gebildeten Äthylens.

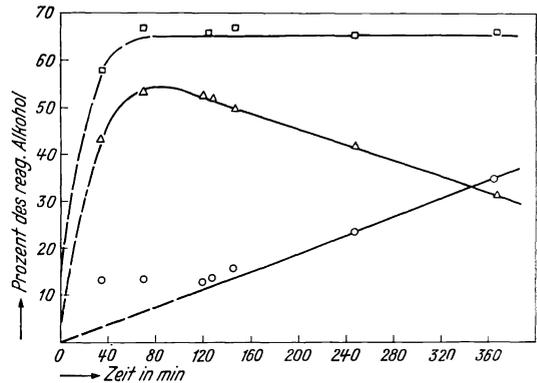


Abb. 2. Zersetzung von Äthylalkohol über Tonerde bei 300°; □ = in Reaktion getretener Alkohol; △ = Menge des gebildeten Äthers; ○ = Menge des gebildeten Äthylens.

¹ Liebigs Ann. Chem. 318, 198 (1901).

² J. Amer. chem. Soc. 47, 1163 (1925).

³ Ind. Engng. Chem. 30, 173 (1938). — A. J. PAIK: Chem. Age 38, 306 (1938).

b) Äthylen aus Äthylalkohol.

Zur *Katalysatorenfrage*. Die ersten systematischen Versuche über Dehydrationsvorgänge bei höherer Temperatur ohne und mit Katalysatoren, insbesondere über die Bildung von Äthylenkohlenwasserstoffen aus Alkoholen sind von W. IPATIEFF¹ ausgeführt worden. Er konnte zeigen, daß bei der pyrogenen Zersetzung von Alkoholen in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen Dehydratisierung wie auch Dehydrierung eintreten kann. Äthylalkohol zerfällt beispielsweise beim Erhitzen im Eisenrohr auf 600—700° in Aldehyd und Wasserstoff, wobei die Wasserabspaltung nur eine untergeordnete Rolle spielt. Gegenwart von Zink oder Messing steigert die Aldehydausbeute bis zu 60%. Der zweite Reaktionsverlauf, die Dehydratation tritt schon mehr beim Erhitzen des Alkohols in Glas- oder Platinröhren hervor. Aber erst bei Gegenwart von Graphittiegelstücken (Gemenge von Ton und Graphit) wurde bei 500—600° die Äthylenbildung vorherrschend². Von W. IPATIEFF wird auch der wichtige Befund von GRIGORIEFF³ bestätigt, daß sich Äthylen aus Äthylalkohol bei Gegenwart von Aluminiumoxyd schon bei 300—350° bildet, wobei kaum Nebenreaktionen auftreten. Ebenso leicht entsteht bei Gegenwart von Al₂O₃ als Katalysator Propylen aus Propylalkohol.

Der katalytische Wert verschiedener Oxyde für die Dehydratation von Alkoholen ist von P. SABATIER und A. MAILHE⁴ eingehend vergleichend untersucht worden.

Tabelle 1. *Dehydratation von Äthylalkohol.*

Katalysator	Entwickeltes Gas ccm/min	Gehalt des Gases an		Katalysator	Entwickeltes Gas ccm/min	Gehalt des Gases an	
		Äthylen %	Wasserstoff %			Äthylen %	Wasserstoff %
ThO ₂ . . .	31	100	Spuren	UO ₂	14	24	76
Al ₂ O ₃	21	98,5	1,5	Mo ₂ O ₅ . . .	5	23	77
W ₂ O ₅ . . .	57	98,5	1,5	Fe ₂ O ₃ . . .	32	14	86
Cr ₂ O ₃	4,2	91	9	V ₂ O ₃	14	9	91
SiO ₂	0,9	84	16	ZnO	6	5	95
TiO ₂	7,0	63	37	MnO	3,5	0	100
BeO	1,0	45	55	MgO	Spuren	0	100
ZrO ₂	1,0	45	55				

Die in Tabelle 1⁵ gebrachten Werte beziehen sich auf aus bestimmten Gewichtsteilen Äthylalkohol bei Temperaturen von 340—350° über den Oxyden sich bildende Gasmengen. Außerdem ist die prozentuale Zusammensetzung des Gases an Äthylen und Wasserstoff angegeben, was ein Bild über die dehydratisierende und dehydrierende Wirkung des betreffenden Oxydes gibt.

Deutlich treten die großen Unterschiede der verschiedenen Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit hervor. Um eine sichere Vergleichsmöglichkeit zu haben, waren alle verwandten Oxyde bei einer unter 350° liegenden Temperatur dargestellt worden. Es ist aber trotzdem nicht außer acht zu lassen, daß außer der Herstellungstemperatur auch die übrigen Darstellungsbedingungen der Katalysatoren und damit ihre physikalische Beschaffenheit von Einfluß auf die Art ihrer Wirkungsweise sein können. Während ein Präparat von Cr₂O₃, das aus

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 596, 3579 (1901); **35**, 1047 (1902); Druckapparat vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2961, 2986 (1904).

² W. IPATIEFF: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1057 (1902); **36**, 1990 (1903).

³ J. russ. physik.-chem. Ges. **33**, 173 (1901).

⁴ Bull. Soc. chim. France (4) **1**, 107, 341, 524, 733 (1907) und weitere Arbeiten.

⁵ P. SABATIER, A. MAILHE: Ann. Chim. physique (8) **20**, 289 (1910), S. 341. — P. SABATIER: Die Katalyse in der organischen Chemie, 2. Aufl., S. 212, 213. Leipzig 1927.

dem gefällten Hydrat durch Trocknen erhalten wurde, 4,2 ccm/min Gas mit einem Gehalt von 91% Äthylen gibt, liefert das gleiche Oxyd nach Erhitzen auf 500° nur 2,8 ccm/min Gas mit 40% Äthylen. Cr₂O₃ aus Ammoniumbichromat durch Zersetzung in der Hitze erhalten, liefert nur 1,2 ccm/min Gas mit 38% Äthylen, während das krystallisierte Oxyd bei 350° überhaupt kein Gas zu entwickeln vermag, um bei höherer Temperatur, bei etwa 400°, 2 ccm reinen Wasserstoff zu liefern. Ähnliche Beobachtungen werden auch bei anderen Katalysatoren gemacht.

Wirklich brauchbar für die Darstellung von Äthylen aus Äthylalkohol (und überhaupt für die Bildung von Äthylenkohlenwasserstoffen aus einem verdampften Alkohol) sind eigentlich nur ThO₂, Al₂O₃ und das blaue Wolframoxyd, während die übrigen Metalloxyde, insbesondere bei den primären Alkoholen, in mehr oder weniger starkem Maße dehydrierend wirken.

Tabelle 2 zeigt nach J.-B. SENDERENS¹ die Wirksamkeit einiger anderer guter Dehydrationskatalysatoren gegenüber Äthylalkohol.

Tabelle 2. *Wirksamkeit einiger Dehydrationskatalysatoren.*

Katalysator	Temperatur des Reaktions- beginns °C	Entwickeltes Gas ccm/min		Ausbeute an Äthylen %
		340°	370°	
Dicalciumphosphat	330	2	15	98,7
Tricalciumphosphat	320	9	22	98,5
Dimagnesiumphosphat	320	8	20	99,0
Aluminiumphosphat	320	9	20	99,5
Magnesiumpyrophosphat	280	18	32	99,3
Gefällte Kieselsäure	280	16	30	99,5
Aluminiumsilicat	270	54	78	99,5
Modellierton	270	52	75	97,8
Wasserfreies Al ₂ (SO ₄) ₃	265	75	100	99,5
Gefällte Tonerde	250	90	120	99,5

Außer von dem Katalysator ist der Gang der Alkoholspaltung natürlich auch oft in starkem Maße von anderen Versuchsbedingungen, wie Temperatur, Druck, Strömungsgeschwindigkeit des Gases u. a., abhängig. Temperaturerhöhung beschleunigt im allgemeinen katalytische Reaktionen, wie beispielsweise eine in Tabelle 3 wiedergegebene Versuchsreihe von P. SABATIER und A. MAILHE² zeigt.

Es wurden bestimmte Mengen Äthylalkohol über einen Katalysator aus blauem Wolframoxyd bei verschiedenen Temperaturen geleitet. Nicht außer acht zu lassen ist, daß Temperaturerhöhung aber auch eine Zunahme der Dehydrierung bewirkt, die allmählich vorherrschend werden kann. So entwickelt TiO₂ aus Äthylalkohol bei 320° praktisch reines Äthylen, bei 340° bei bedeutend stärkerer Reaktion auch etwa H₂ und bei 360° enthält das entwickelte Gas 64 Volumenprozent Äthylen und 36 Volumenprozent H₂. Bei noch höherer Temperatur treten weitere Zersetzungsprodukte auf³. Bei z. B. 400° konnte C. J. ENGELDER⁴ auch Äthan nachweisen. Viele Katalysa-

Tabelle 3. *Einfluß der Temperatur auf die Dehydratation von Äthylalkohol.*

Temperatur °C	Entwickeltes Äthylen ccm/min
260	5
300	17,5
310	27
330	48,5
340	57,5
370	73

¹ Ann. Chim. physique (8) 25, 449 (1912).

² C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 147, 106 (1908).

³ P. SABATIER, A. MAILHE: Ann. Chim. physique (8) 20, 289 (1910), S. 325. — Vgl. auch M. C. WHITAKER, A. A. BACKHAUS: Amer. P. 1421640 (1919), übertr. an U. S. Industrial Alcohol Co.

⁴ J. physic. Chem. 21, 676 (1917). — Vgl. auch F. BISCHOFF, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 47, 807 (1925).

toren werden zudem durch höhere Temperatur geschädigt und verlieren an Wirksamkeit.

Wird die Dehydratation bei erhöhtem Druck durchgeführt, so ist die Anwendung höherer Temperatur notwendig, da, wie W. IPATIEFF¹ fand, sonst die Ätherbildung begünstigt wird.

Von Interesse sind auch die von R. N. PEASE und C. C. YUNG² bei 275° und 300° aufgenommenen Zersetzungskurven von Äthylalkohol über Tonerde, die deutlich die Änderungen der Mengen des gebildeten Äthers und Äthylens aufzeigen, vgl. Abb. 1 und 2. Bei 350° ist eine Ätherbildung sehr bald nicht mehr nachzuweisen, und das gebildete Äthylen erreicht etwa 97% der zerfallenen Alkoholmenge.

Werden dem Äthylalkohol steigende Mengen Wasser zugesetzt, so sinkt die Ausbeute an Äthylen ebenfalls, während die Dehydrierung begünstigt wird³.

Die Aktivierungswärme der Dehydratation von Äthylalkohol über Bauxit ist von H. DOHSE⁴ nach der Methode der Abreaktion monomolekularer Schichten zu 31000 cal bestimmt worden.

A. BORK und A. A. TOLSTOJATOWA⁵ konnten zeigen, daß die Kinetik der Alkoholdehydratation über Al₂O₃ nach der für die Dehydrierung abgeleiteten Gleichung $dm/dt = k_1(M - m)/M$ verläuft (M = Molzahl des in der Zeiteinheit in das Reaktionsrohr eintretenden Stoffes, m = Molzahl des abreagierten Ausgangsstoffes). Für die Aktivierungsenergie der Äthylalkoholdehydratation wird etwa 20200 cal/Mol gefunden.

Apparatives. Als Beispiel der praktischen Ausführung der Dehydratation von Äthylalkohol⁶ mag eine der ersten Versuchsangaben von W. IPATIEFF⁷ dienen. „In eine Glasröhre füllt man 12 g Al₂O₃ ein und erhitzt dieselbe bis 380°, wobei im Laufe einer Stunde 100 g Äthylalkohol hindurchgeleitet werden. Man erhält 34 l Gas, welches der Analyse nach aus 97,7% Äthylen bestand.“ Für größere Mengen⁸ Äthylen läßt sich mit Vorteil ein von L. BOUVEAULT⁹ angegebener Dehydrationsapparat verwenden. Derselbe besteht, wie aus

Abb. 3 ersichtlich, aus einer vertikal gestellten elektrisch beheizbaren Röhre von 25–30 mm Durchmesser und veränderlicher Länge zur Aufnahme des Katalysators, dessen unteres auf 10 mm Durchmesser verjüngtes Ende mit einem Kolben zur Entwicklung der Alkoholdämpfe in Verbindung steht. Die aus dem Katalysatorrohr austretenden Dämpfe und Gase gelangen

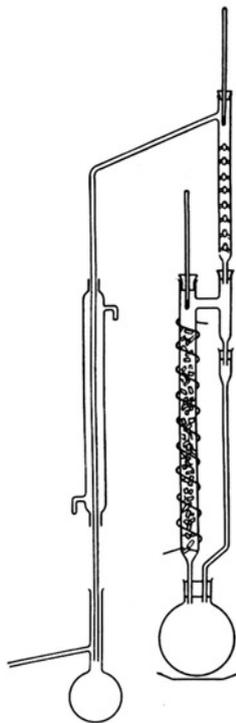


Abb. 3. Anordnung zur Dehydratation nach L. BOUVEAULT.

¹ J. russ. physik.-chem. Ges. **36**, 786, 819 (1904); **38**, 63, 92 (1906).

² J. Amer. chem. Soc. **46**, 390 (1924).

³ C. J. ENGELDER: J. physic. Chem. **21**, 676 (1927). — P. SPINOGLIO: Atti Mem. R. Accad. Sci. Lettere Arti Padova, N. S. **51**, 25 (1935); Chem. Zbl. **1936 II**, 930.

⁴ Z. physik. Chem., Abt. B, Bodenstein-Festband 533 1931.

⁵ Acta physicochim. URSS. **8**, 577, 591, 603 (1938).

⁶ Über verschiedene Verfahren zur Reindarstellung von Äthylen vgl. L. MOSER, F. LINDINGER: Mh. Chem. **44**, 141 (1923).

⁷ Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1990 (1903), S. 1994.

⁸ Über eine Großapparatur zur Äthylengewinnung vgl. u. a. A. A. BACKHAUS: Amer. P. 1402336 (1918), übertr. an U. S. Industrial Alcohol Co.

⁹ L. BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (4) **3**, 50, 117, 119 (1908).

in eine Rektifizierkolonne, aus der die sich niederschlagenden unzersetzten Alkoholdämpfe in den Alkoholkolben zurückfließen, während die Zersetzungsprodukte getrennt aufgefangen werden können. Im Falle der Alkoholdehydratation wird ein 1 m langes Katalysatorrohr, enthaltend eine Füllung von mit bei 300° getrockneten Tonkugeln von 1 cm Durchmesser, verwandt. Mit diesem Apparat lassen sich an einem Tage bei 300° etwa 1 kg Alkohol verarbeiten.

Für die laboratoriumsmäßige Dehydratation von Äthylalkohol zu Äthylen hat W. KERSTING¹ eine einfach zusammenstellbare Versuchsanordnung angegeben, die in Abb. 4 dargestellt ist.

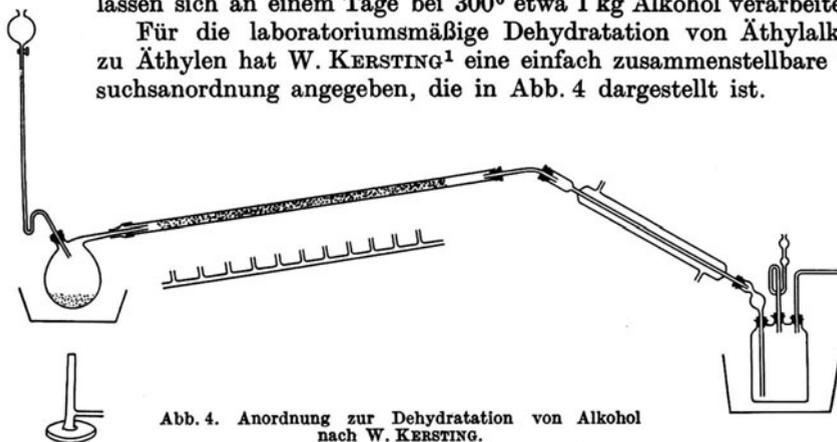


Abb. 4. Anordnung zur Dehydratation von Alkohol nach W. KERSTING.

† In einer mit einer Schicht Seesand beschickten in einem Sandbad ruhenden Retorte wird der aus dem Tropftrichter zutropfende Alkohol zum Verdampfen gebracht und über den Katalysator geleitet. Der Ansatz des Tropftrichters soll etwa 40—50 cm lang sein, damit durch die Höhe der Alkoholsäule der Innendruck, des Apparates überwunden werden kann und ein gleichmäßiges Eintropfen des Alkohols gewährleistet ist.

Als Katalysator wird aus Aluminiumnitrat vermittels Ammoniak gefälltes Aluminiumhydroxyd verwendet, das bei 200° getrocknet war oder ein käufliches Tonerdepräparat. Die reine gepulverte, nicht geätzte Tonerde wird mit etwas Wasser verrieben, um sie zu porösen Körnern zusammenzuballen und auf einem

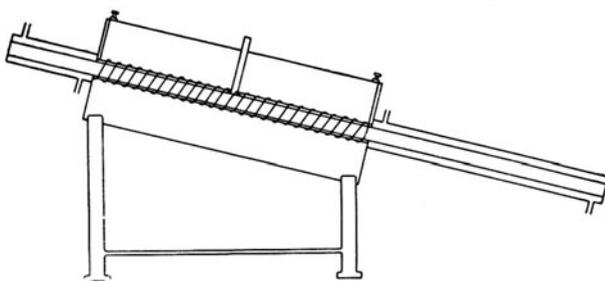


Abb. 5. Äthylenofen nach P. K. Ssarkin.

mäßig erhitzten Sandbad getrocknet. Mit dem so zubereiteten Katalysator wird das Kontaktrohr, ein gewöhnliches Verbrennungsrohr, das in einem schräg gestellten Verbrennungsrohr ruht. Asbest oder Glaswollepfropfen halten die Kontaktschicht zusammen. An das obere Ende des Verbrennungsrohres ist ein schräg absteigender Kühler und eine Sicherheitswaschflasche angeschlossen. Nach Anheizen des Kontaktrohres auf etwa 230° läßt man 96proz. oder absoluten Alkohol in die erhitzte Retorte tropfen. Das abgespaltene Wasser und etwa unzersetzt gebliebener Alkohol sammeln sich in der Sicherheitsflasche, die zweckmäßig mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wird. Bei glattem Verlauf der Reaktion erhielt KERSTING bei Verarbeitung des gebildeten Äthylen auf Äthylenbromid Ausbeuten von durchschnittlich 90% der Theorie, berechnet auf die absolute Gewichtsmenge des verbrauchten Alkohols.

¹ Z. angew. Chem. 38, 362 (1925).

Einen sogenannten Äthylenofen zur Gewinnung größerer Mengen 96—98proz. Äthylens aus Äthylalkohol unter Verwendung von auf 400—450° erhitzten Scherben eines gewöhnlichen unglasierten Tontellers als Katalysator beschreibt P. K. SSAKMIN¹.

Der in Abb. 5 schematisch wiedergegebene Ofen besteht aus einem 130 cm langem Cu-Rohr² von 2,5 cm Durchmesser. Das obere 20 cm lange und das untere 50 cm lange Stück des schräg geneigten Rohres tragen Kühlmäntel aus Cu-Blech; das mittlere 60 cm lange Stück ist von einer mit Asbest unterlegten Widerstandspirale zum Erhitzen auf 400° bei 110 Volt umgeben. Dieser mittlere Teil wird außerdem von einem Luftmantel aus 1 mm starkem, mit Asbest beschlagenem Eisenblech umhüllt. In der Mitte des beheizten Rohrabschnittes ist senkrecht nach oben ein Cu-Röhrchen angelötet zur Einführung eines Thermometers. In den unteren, aus dem Heizabschnitt herausragenden Teil des Cu-Rohres schiebt man einen Ring aus Asbestpappe und füllt den zu heizenden Teil mit erbsengroßen Scherben eines unglasierten Tontellers³. Hierauf schließt man das obere Rohrende mit einem Stopfen, durch dessen Loch ein Vorstoß führt, der seinerseits den Tropftrichter aufnimmt, der den Alkohol zuführt. An das untere Ende wird eine zweihalsige Flasche zur Aufnahme des ausfließenden unzersetzten Alkohols angeschlossen. Während des Betriebes des Äthylenofens läßt man in das auf 400° vorgewärmte Rohr den Alkohol mit einer Geschwindigkeit von 1—2 Tropfen in der Sekunde zutropfen. Das aus der zweihalsigen Flasche austretende Äthylen kann direkt in ein Gasometer, in dem es durch überschüssiges Wasser von Beimengungen befreit wird, geleitet werden. Das Heizen des Ofens soll durch einen Rheostaten so reguliert sein, daß die Außentemperatur des Rohres etwa 400° beträgt. Nach SSAKMIN können mit dem beschriebenen Ofen 20 l Äthylen in der Stunde gewonnen werden.

Bei der Dehydratation hochsiedender Alkohole, beispielsweise bei der Dehydratation von Glykolen⁴, wird zweckmäßig bei vermindertem Druck gearbeitet. Ein geeigneter Apparat hierzu wird im Abschnitt über den Propylalkohol gebracht.

Al₂O₃ und verwandte Verbindungen, ThO₂ und W₂O₅. Aus der großen Zahl von Katalysatoren, mit denen Dehydratationsversuche bei Alkoholen gemacht wurden, sind vor allem Al₂O₃, ThO₂ und das blaue Wolframoxyd sowie Kaolin und verschiedene geglühte Aluminiumsilicate und Aluminiumphosphate hervorzuhelien. Diese Katalysatoren zeigen nicht nur große Aktivität gegenüber Alkoholen, sondern liefern Äthylenkohlenwasserstoffe ohne wesentliche Mengen von Nebenprodukten.

Der wertvollste Katalysator ist wohl das **Aluminiumoxyd** in seinen verschiedenen Anwendungsformen. Erstmals ist es von GRIGORIEFF⁵ und von W. IPATIEFF⁶ angewandt worden. Reines Al₂O₃ ist am aktivsten, falls es aus dem durch Fällen von Aluminiumnitrat mit Ammoniak erhaltenen Hydroxyd nach gutem Auswaschen und Erhitzen auf 300° erhalten worden ist. Nachteilig wirkt sich beim Al₂O₃ nur die geringe Beständigkeit verschiedener Präparate aus. Nach P. SABATIER und A. MAILHE⁷ lieferte beispielsweise ein aktives Präparat von

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 392 (1934). — Vgl. dazu W. N. IPATIEFF: Ebenda **67**, 1061, 2018 (1934) und P. K. SSAKMIN: Ebenda **67**, 1605 (1934).

² Über die Verwendung eines Cu-Rohres vgl. schon W. IPATIEFF: Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 1990 (1903); J. russ. physik.-chem. Ges. **35**, 577 (1903).

³ Dieser Katalysator ist sehr lange verwendungsfähig, er zeigt auch nach Durchgang von 1000 l keine Schwächung. Daß Ton und Kaolin ebenso wirksam wie Tonerde sind, hat seinerzeit W. IPATIEFF gezeigt, vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1047 (1902); **36**, 2012 (1903).

⁴ Vgl. L. P. KYRIAKIDES: J. Amer. chem. Soc. **36**, 980 (1914). — Badische Anilin- u. Soda-Fabrik: DRP. 254665 (1911), 256717 (1912).

⁵ J. russ. physik.-chem. Ges. **33**, 173 (1901).

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 1990 (1903).

⁷ Ann. Chimie (8) **20**, 289 (1910).

Al_2O_3 das anfangs bei 340° 14 ccm Äthylen ergeben hatte, nach dreistündiger Beanspruchung nur noch 7 ccm. An einem anderen Präparat findet jedoch C. J. ENGELDER¹ nach 5 Stunden noch keine Abschwächung.

Längere Behandlung bei Rotglut schädigt das reine Al_2O_3 . Auf einen Zusammenhang zwischen der Löslichkeit von Tonerde in Säuren und ihre katalytische Wirksamkeit hat W. IPATIEFF² hingewiesen. Untersuchungen über die Alkoholzersetzung bei 250° mit Tonerdekatalysatoren verschiedenen Wassergehaltes von L. A. MUNRO und W. R. HORN³ weisen auf eine optimale Aktivität bei 5,5% H_2O im Katalysator hin. Der Verlauf der katalytischen Zersetzung wird dagegen durch den Wassergehalt des Katalysators nicht beeinflusst.

Von K. K. KEARBY⁴ wird gezeigt, daß das gefällte Al_2O_3 aktiver ist als das Xerogel und dieses wiederum das Aerogel in seiner Wirksamkeit übertrifft.

Gute Resultate geben auch verschiedene basische Aluminiumsalze, so das bei Rotglut aus Ammoniakalaun gewonnene Oxyd oder das bei dunkler Rotglut aus calciniertem Aluminiumsulfat gebildete basische Sulfat⁵, oder alkalisulfathaltige Gemische, die durch Calcination von Natron- oder Kalialaun erhalten werden. J.-B. SENDERENS⁶ gibt an, daß Aluminiumsulfat Äthylalkohol bei 330° zu spalten beginnt; rasch verläuft die Reaktion bei 380° . Weiterhin wird von J.-B. SENDERENS⁷ für Dehydratationsreaktionen auch geglühtes Aluminiumphosphat empfohlen. Bei Äthylalkohol beginnt die Zersetzung über diesem Katalysator bei 330° und verläuft rasch bei 380° .

Auch verschiedene Mischkatalysatoren sind auf ihre Eignung zur Dehydratation von Alkoholen untersucht worden. Ein Mischkatalysator von 90,6% Al_2O_3 und 9,4% Cr_2O_3 ⁸ erwies sich als 2,6mal weniger aktiv als Al_2O_3 ; das Aerogel des Mischkatalysators ist zweimal so aktiv wie das Xerogel, dieses wirkt dagegen stärker dehydrierend. J. E. GORIS⁹ empfiehlt als Katalysator ein eine Stunde auf 300° erhitztes Gemisch von gleichen Teilen Aluminiumhydroxyd und Bimsstein. Mit diesem Katalysator gibt Äthylalkohol bei 326° 96,6% C_2H_4 und 3,4% H_2 . Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist bei 400° ziemlich konstant. Gute Resultate ergibt ebenfalls Ton, ein hydratisiertes Aluminiumsilicat und dessen weiße Form das Kaolin¹⁰ auch in Form von Tontellerscherben oder Graphittiegelstücken, Gemenge von Ton und Graphit. F. FOURNEAU und J. PUYAL¹¹ erhielten einen guten Katalysator durch Erhitzen einer mit Wasser angeteigten Paste von 40 Teilen Infusorienerde, 3 Teilen Ton und 30 Teilen Korkpulver auf $900\text{--}1000^\circ$.

Über die physikalischen und energetischen Veränderungen, die auf einem Träger, beispielsweise Birkenkohle, aufgetragenes Al_2O_3 erfährt, sind von I. J. ADADUROW und P. J. KRAINI¹² eingehende Untersuchungen angestellt

¹ J. physic. Chem. **21**, 676 (1917).

² Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 2986 (1904). — Vgl. auch J.-B. SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4) **3**, 823 (1908).

³ Canad. J. Res. **12**, 707 (1935).

⁴ Chem. Age **37**, 427 (1937).

⁵ P. SABATIER, A. MAILHE: Ann. Chimie (8) **20**, 289, (1910). S. 298ff.

⁶ Bull. Soc. chim. France (4) **1**, 687 (1907).

⁷ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **144**, 1109 (1907); Bull. Soc. chim. France (4) **1**, 687 (1907).

⁸ K. K. KEARBY: Chem. Age **37**, 427 (1937).

⁹ Chim. et Ind. **11**, 449 (1924). Es werden auch gut verlaufende Versuche angegeben, Äthylalkohol in Gemischen mit Flüssigkeiten, die bei dessen Zersetzungstemperatur unangegriffen bleiben, z. B. Benzol quantitativ zu bestimmen.

¹⁰ W. N. IPATIEFF: Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1047, 1057 (1902); **36**, 1990, 2012 (1903).

¹¹ Bull. Soc. chim. France (4) **31**, 424 (1923).

¹² Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.] **5**, 136 (1934); vgl. auch **5**, 1125, 1132 (1934).

worden. Im Falle der Spaltung des Alkohols unter dem Einfluß von Al_2O_3 fallen die Aktivierungsenergien der verschiedenen auf Birkenkohle aufgetragenen Al_2O_3 -Präparate und ihre möglichen energetischen Niveaus mit den energetischen Niveaus der Bindungsenergie der OH-Gruppe im Alkoholmolekül zusammen.

Versuche von S. J. KOSSLOW¹ über die Alkoholzersetzung bei 286—368° bei Gegenwart von Al_2O_3 in Mischung mit Vanadium-, Calcium- und Eisenoxyd ergaben ein Geringerwerden der Menge des neben Äthylen gebildeten Äthers mit steigender Temperatur. Wasserstoff konnte in keinem Falle nachgewiesen werden, wohl aber CH_4 , höhere Kohlenwasserstoffe und Aldehyde, welche letztere aber nicht durch teilweise Dehydrierung des Alkohols, sondern durch Spaltung von CH_4 und C_2H_6 entstanden sind. **Bauxit**, ein Gemenge von Tonerde mit SiO_2 und Eisenoxyd, hat geringe katalytische Wirksamkeit, oberhalb von 400° wirkt er nur dehydrierend. Von H. DOHSE² ist die Aktivierungswärme des Äthylalkohols an Bauxit bei verschiedenen Temperaturen von 181—223° zu 31000 cal bestimmt worden.

Für die Dehydratisierung von Alkoholen bei etwa 225° sind auch die bei der Gewinnung von Al-Salzen aus Ton mit Säure anfallenden Abfälle, sogenannte „**Si-Stoffe**“, empfohlen worden³. Krystallisierte *Kieselsäure* ist bei Temperaturen unterhalb 400° gegenüber primären Alkoholen fast wirkungslos. Am besten sind noch Präparate, die durch Fällen von Natriumsilicatlösung mit verdünnten Säuren und gutes Auswaschen und Trocknen des gelatinösen Niederschlages erhalten werden.

Die Verwendung von **Thoriumoxyd** als Dehydratationskatalysator hat nach P. SABATIER gegenüber dem Al_2O_3 den Vorteil größerer Gleichmäßigkeit und geringerer Empfindlichkeit gegenüber höherer Temperatur. Ein nach längerem Gebrauch verschmutztes ThO_2 -Präparat kann durch kurzes Erhitzen auf Rotglut oder durch etwas längeres Erhitzen bei niedrigerer Temperatur⁴ wieder völlig regeneriert werden. Erst bei sehr hoher Temperatur verliert auch ThO_2 an Wirksamkeit. Über ThO_2 beginnt die Dehydratation von Äthylalkohol bei 280°, Temperaturerhöhung beschleunigt die Reaktion erheblich. So ließ sich beispielsweise nach P. SABATIER über 4,7 g ThO_2 bei 325° 11 ccm/min Gas, bei 350° 31 ccm/min Gas gewinnen. Eine eingehende Untersuchung von sieben verschiedenen ThO_2 -Präparaten hat G. R. LEVI⁵ ausgeführt. Während P. SABATIER und A. MAILHE⁶ das ThO_2 als reinen Dehydratationskatalysator ansprechen, finden E. E. REID und Mitarbeiter⁷, daß auch gleichzeitige Dehydrierung des Äthylalkohols stattfinden kann. Diese zweifache Wirkungsart des ThO_2 wird von G. I. HOOWER und E. K. RIDEAL⁸ eingehend untersucht. Zur Herstellung eines geeigneten Katalysators wurde eine heiße verdünnte Lösung von Thoriumnitrat mit Ammoniak gefällt, der gelatinöse Niederschlag elektrolytfrei gewaschen und bei 120° entwässert und getrocknet. Äthylalkohol über diesen Katalysator geleitet gibt annähernd gleiche Volumenmengen Äthylen und Wasserstoff. Bei Drucken von 1—6 mm ist das Verhältnis der Geschwindigkeit der Äthylen- : H_2 -Bildung = 2,0 : 1,0, bei Atmosphärendruck 1,25 : 1,0. Wird das ThO_2 auf Bimsstein als Träger aufgebracht, so ändert sich seine Wirksamkeit

¹ Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.] 5 (67), 307 (1935).

² Z. physik. Chem., Abt. A, Bodenstein-Festband 533 (1931).

³ B. N. DASCHKEWITSCH, J. N. WOLNOW: Russ. P. 48289 (1936).

⁴ F. A. GILFILLAN: J. Amer. chem. Soc. 44, 1323 (1922).

⁵ Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. (6) 2, 419 (1925).

⁶ Ann. Chimie (8) 20, 289 (1910), S. 326.

⁷ A. B. BROWN, E. E. REID: J. phys. Chem. 28, 1077 (1924). — R. L. KRAMER, E. E. REID: J. Amer. chem. Soc. 43, 880 (1921). — Vgl. auch F. A. GILFILLAN.

⁸ J. Amer. chem. Soc. 49, 104 (1927); in einer weiteren Arbeit werden auch die Adsorptionsisothermen von H_2 , N_2 und Äthylen bei 0 und 100° sowie von Äthylalkohol bei 52,3 und 100° an ThO_2 bestimmt [J. Amer. chem. Soc. 49, 116 (1927)].

in starkem Maße. Wie R. L. KRAMER und E. E. REID¹ finden, fördert ein Katalysator von 0,5 g ThO₂ auf 1,5 g Bimsstein bei etwa 328—358° nur die Äthylenreaktion.

Das **blaue Wolframoxyd** ist schon von P. SABATIER und A. MAILHE² als guter Dehydratationskatalysator erkannt worden. Man gewinnt es bei Temperaturen oberhalb 250° durch Reduktion des gelben WO₃ bei Gegenwart von Alkoholdampf. Die Zusammensetzung des blauen Oxydes entspricht ungefähr einem W₂O₅. Im Vergleich mit Al₂O₃ (21 ccm/min) und ThO₂ (31 ccm/min) gibt das blaue Wolframoxyd bei 340° 57 ccm/min Gas, das zu 98,5% aus Äthylen besteht. Erst bei höheren Temperaturen wird die Wirksamkeit von ThO₂ und dem blauen Wolframoxyd einander gleich³. Die Rückbildung des gelben Oxydes aus dem blauen beim Aufbewahren kann durch Fernhalten von Luft vermieden werden.

Weitere Katalysatoren. Über das Verhalten von **Zinkoxyd** als wasserabspaltender Katalysator gegenüber den niederen Alkoholen haben W. A. LAZIER und H. ADKINS⁴ eingehende Untersuchungen angestellt. Danach zeigen Äthylalkohol, n-Propylalkohol, i-Propylalkohol, n-, sec- und i-Butylalkohol über ZnO annähernd dieselbe Reaktionsfähigkeit wie über Al₂O₃. Wie über Al₂O₃, so reagieren die sekundären Alkohole auch über ZnO viel schneller als die primären. Erhöhung der Temperatur verursacht bei den sekundären Alkoholen eine größere Reaktionsbeschleunigung als bei den primären. Das Verhältnis der Dehydrierung zur Dehydratation ist bei den untersuchten vier primären Alkoholen anscheinend von der Temperatur unabhängig, dagegen nicht bei den sekundären Alkoholen. So ergab beispielsweise i-Propylalkohol bei 345° 89% Propylen und 11% H₂ bei 394° 80% Propylen und 20% H₂, bei 418° 71% Propylen und 29% H₂. Ähnliche Werte zeigt der sekundäre Butylalkohol. Bei den sekundären Alkoholen erfolgt demnach über ZnO die Dehydratation viel schneller als die Dehydrierung, während es bei den primären Alkoholen umgekehrt ist. Im Temperaturbereich von 340—440° berechnet sich die Dehydratation in Prozenten im Vergleich zur Totalaktivität für Äthylalkohol zu 10%, für n-Propylalkohol zu 16%, für i-Propylalkohol zu 88—73%, für n-Butylalkohol zu 15%, für sec-Butylalkohol zu 89—71% und für i-Butylalkohol zu 31,5%. Von Interesse ist, daß obiges Verhältnis bei den sekundären Alkoholen auch von der Herstellungsart des ZnO abhängig ist⁵. Über einem ZnO-Präparat, das durch Hydrolyse von Zn-Isopropylat an feuchter Luft gewonnen war, gab i-Propylalkohol bei 418° mehr Propylen als bei 353°, während über einem aus Zn(OH)₂ (durch Fällen einer ZnSO₄-Lösung) gewonnenen Präparat das Umgekehrte der Fall war.

I. J. ADADUROW und P. J. KRAINI⁶ gelang es zu zeigen, daß die spezifisch dehydrierende Wirkung des ZnO gegenüber Äthylalkohol (Aldehydbildung) nach dem Auftragen auf Birkenkohle in eine Dehydratationswirkung (Äthylenbildung) übergeht.

Eine ganze Reihe von Untersuchungen befaßt sich mit der Einwirkung von ZnO auf Methylalkohol. Für die Spaltung in CO und 2H₂ erwies sich nach

¹ J. Amer. chem. Soc. **43**, 880 (1921).

² C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **147**, 16, 106 (1908); Ann. Chim. physique (8) **20**, 289 (1910), S. 327.

³ F. A. GILFILLAN: J. Amer. chem. Soc. **44**, 1323 (1922).

⁴ J. Amer. chem. Soc. **47**, 1719 (1925). — Vgl. auch H. ADKINS, P. E. MELLINGTON: Ebenda **51**, 2449 (1929).

⁵ W. A. LAZIER, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **48**, 1671 (1927). Es werden die Verhältnisse über drei verschiedenen ZnO-Präparaten bei 337—438° untersucht.

⁶ Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. [russ.] **5**, 132 (1934).

D. F. SMITH und CH. O. HAWK¹ ein ZnO-Präparat als besonders geeignet, das durch Erhitzen von gefällttem Zinkcarbonat im Vakuum auf 350° erhalten worden war. Weitere Versuche werden bei 300° mit Mischkatalysatoren ausgeführt. Das Gleichgewicht des Systems CH₃OH—CO—H₂ über **Cr-Zn-oxyd** ist von D. M. NEWITT, B. J. BYRNE und H. W. STRONG² untersucht worden. H. DOHSE³ findet für die erste Stufe des Zerfalls über ZnO: CH₃OH → CHOH + H₂ eine Aktivierungswärme von 22500 cal, für die zweite Stufe → H₂ + CO + H₂ eine solche von 35000 cal.

Japanische saure Erde, deren katalytische Wirksamkeit mehrfach untersucht worden ist, besteht aus einem Gemisch von Al-Silicathydrat mit kolloidaler Kieselsäure neben geringen Mengen anderer Oxyde; die Analyse ergibt in der Hauptsache 61,67% SiO₂ und 12,28% Al₂O₃⁴. Gegenüber primären aliphatischen Alkoholen verhält sich die japanische saure Erde, wie H. INOUE⁵ zeigt, ähnlich dem Al₂O₃, mit letzterem Katalysator erhält man jedoch keine Aldehyde und Säureester. Äthylalkohol gibt zum Beispiel über japanischer saurer Erde bei 150—350° in Abhängigkeit von der Temperatur Äthyläther, Äthylacetat, Acetaldehyd, bzw. Paraldehyd und Äthylen. Die Ausbeuten an C₂H₄ steigen stark mit der Temperatur. Isobutylalkohol gibt Isobutylen und β-Butylen, daneben Dibutyläther und Diisobutylen. Das Überwiegen der Olefinbildung gegenüber der Ätherbildung bei höherer Temperatur über japanischem Ton wird von K. KASHIMA⁶ bestätigt. Alkohol gibt von 300° ab annähernd konstante Ausbeuten (40—45%) an Äthylen. Propylalkohol liefert bei 200—250° Dipropyläther, bei 350° in 93proz. Ausbeute Propylen. Weiter untersucht wird die Dehydratation von Methanol, Butylalkohol und n-Amylalkohol.

Titandioxyd entwickelt nach P. SABATIER und A. MAILHE⁷ bei 320° aus Äthylalkohol reines Äthylen, während F. A. GILFILLAN⁸ angibt, daß TiO₂ bis zu Temperaturen von 355° keine Abspaltung von Wasser aus Alkohol bewirkt. Die katalytische Aktivität gegenüber Äthylalkohol von TiO₂ verschiedener Herstellung ist von W. A. RUDISILL und C. J. ENGELDER⁹ bei 350° bestimmt worden. Danach gibt aus TiOSO₄-Lösungen durch NH₃ abgeschiedenes Ti(OH)₄ die wirksamsten und beständigsten Katalysatoren, und man erhält die höchsten Ausbeuten an Äthylen. Bei Steigerung der Glühtemperatur des TiO₂ über 350° sinkt die Geschwindigkeit der Alkoholzersetzung, hauptsächlich aber die Geschwindigkeit der Dehydratation.

Manganverbindungen, nämlich MnO, MnSO₄, Mn₃(PO₄)₂ und Mn₂P₂O₇, sind von A. T. WILLIAMSON und H. S. TAYLOR¹⁰ auf ihr Verhalten gegenüber Äthylalkohol und Isopropylalkohol bei 330—420° vergleichsweise untersucht worden. Danach wirken das Phosphat und das Pyrophosphat auf die beiden Alkohole

¹ J. physic. Chem. **32**, 415 (1928). — Vgl. auch H. H. STORCH: Ebenda **32**, 1743 (1928). — G. F. HÜTTIG, I. FEHÉR: Z. anorg. allg. Chem. **197**, 129 (1931). — I. FEHÉR: Ebenda **198**, 206 (1931). — E. ROSENKRANZ: Z. physik. Chem., Abt. B **14**, 407 (1931). — G. HÜTTIG, H. GOERK: Z. anorg. allg. Chem. **231**, 249 (1937). — E. W. R. STEACIE, E. M. ELKIN: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **142**, 457 (1933).

² Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **123**, 236 (1929). — Vgl. auch PLOTNIKOW, K. N. IWANOW: J. chem. Ind. [russ.] **6**, 940 (1929). — J. R. HUFFMANN, B. F. DODGE: Ind. Engng. Chem. **21**, 1056 (1929).

³ Z. physik. Chem., Abt. B **8**, 159 (1930).

⁴ Vgl. H. INOUE: Bull. chem. Soc. Japan **1**, 157 (1926). — H. INOUE, K. ISHIMURA: Ebenda **9**, 431 (1934).

⁵ Bull. chem. Soc. Japan **1**, 197 (1926).

⁶ Bull. chem. Soc. Japan **4**, 177 (1929).

⁷ Ann. Chimie (8) **20**, 289 (1910).

⁸ J. Amer. chem. Soc. **44**, 1323 (1922). — Vgl. auch F. BISCHOFF, H. ADKINS: Ebenda **47**, 807 (1925).

⁹ J. physic. Chem. **30**, 106 (1926).

¹⁰ J. Amer. chem. Soc. **53**, 3270 (1931).

ausgesprochen dehydratisierend, MnSO_4 gróßtenteil auch auf den Propylalkohol. Die Fähigkeit der untersuchten Katalysatoren, dehydrierend oder dehydratisierend zu wirken, geht parallel mit ihrer Fähigkeit, Wasserstoff oder Wasser aktiviert zu adsorbieren.

Verschiedene Oxyde der seltenen Erden, wie La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , und Yttererdengemische wandeln Äthylalkohol sowohl in Aldehyd wie auch Äthylen um; beide Reaktionen haben dieselbe Aktivierungswärme von etwa 30000 cal¹. Die Zusammensetzung des erhaltenen Gasgemisches hängt stark von der Vorbehandlung des Katalysators ab. Von A. A. BALANDIN und A. M. RUBINSTEIN² wird ganz allgemein gezeigt, daß die Aktivierungsenergien der Dehydrierung und Dehydratation bei Anwendung einfacher Katalysatoren miteinander übereinstimmen, nicht dagegen bei Mischkatalysatoren. Das läßt sich deutlich am Beispiel eines Mischkatalysators aus Ni und Al_2O_3 ³ gegenüber Isoamylalkohol zeigen. Aber auch Cr_2O_3 und BeO können beispielsweise gegenüber Äthylalkohol Mischkatalysatorcharakter aufweisen⁴.

Untersuchungen verschiedener Präparate von durch Reduktion von CuO erhaltenem Kupfer auf ihre Wirkung gegenüber Alkoholen bei 230 und 330° durch T. HARA⁵ ergaben, daß je nach den Herstellungsbedingungen Dehydratation oder Dehydrierung überwiegt. Hauptsächlich günstig auf die Dehydratisierung von Alkoholen, besonders der sekundären mit Ausnahme des Diphenylcarbinols, unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe wirkte ein wie nachstehend angegeben hergestelltes Präparat. Eine CuSO_4 -Lösung wird heiß mit molekularen Mengen NaOH gefällt, der ausgewaschene Niederschlag bei etwa 100° getrocknet und mit H_2 bei 220—230° reduziert. Von W. A. P. PLOTNIKOW und E. M. KAGANOWA⁶ wird die Herstellung eines CuO-Präparates mit ZnO- und Cr_2O_3 -Zusatz (Cu:ZnO:Cr₂O₃ = 90:8:2) beschrieben, das nach Reduktion einen gegenüber Methanol sehr aktiven Cu-Katalysator abgibt. Danach werden Cr- und Zn-Nitratlösungen auf CuO ausgefällt und die Oxyde bei 200° reduziert. Der Methanolzerfall beginnt über diesem Katalysator bereits bei 80°, bei 200—210° wird volle Zersetzung erreicht. Die Zusammensetzung der Zersetzungsgase betrug 31,1% CO, 67,7% H₂O, 1,1% CO₂ und 0,1% CH₄. Von J. C. GHOSH und J. N. CHAKRAVARTY⁷ ist das Gleichgewicht $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CHOH} + \text{H}_2$ und $\text{CHOH} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ über Cu untersucht worden.

Ni gehört zu den dehydrierenden Katalysatoren. Auf Bimsstein aufgetragen vergrößert das Ni gegenüber freiem Ni die reagierende Alkoholmenge und verringert den Prozentgehalt des sich zersetzenden Aldehydes⁸. Bei Mischkatalysatoren, die neben Cr auch Ni enthalten, wird die dehydratisierende Wirkung des Cr durch die dehydrierende des Ni weitgehend verdeckt⁹.

¹ E. CREMER: Z. physik. Chem., Abt. A 144, 231 (1921). — Betreffe CeO_2 und Ce_2O_3 vgl. auch S. B. ANISSIMOW: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] 7 (69), 1931 (1937).

² Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. [russ.] 6, 576 (1935).

³ Vgl. auch N. ZELINSKY, W. KOMMAREWSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 667 (1924).

⁴ A. M. RUBINSTEIN, JE. P. GRATSCHewa: Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. [russ.] 8, 725 (1936).

⁵ Mem. Coll. Sci. Engng., Kyoto Imp. Univ., Ser. A 9, 405 (1926).

⁶ J. chem. Ind. [russ.] 7, 672 (1930). — Vgl. auch N. N. SOLOTOW, M. I. SCHAPIRO: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] 4 (66), 679 (1934).

⁷ Quart. J. Indian. Chem. Soc. 2, 142 (1925).

⁸ W. W. RUSSEL, R. F. MARSCHNER: J. physic. Chem. 34, 2554 (1930).

⁹ H. E. BOOMER, H. E. MORRIS: Canad. J. Res. 6, 471 (1932); vgl. auch ebenda 10, 743 (1934).

Re wirkt vorwiegend dehydrierend¹. Über den katalytischen Wirkungsgrad der Metalle der Pt-Gruppe gegenüber Methanol liegen von G. F. HÜTTIG und E. WEISSENBARGER² Untersuchungen vor. Die Wirkung von rotem Phosphor bei 200—240° ist unregelmäßig³.

CaSO₄ ist ein mittelmäßiger Katalysator. Durch Entwässern von Gips, bei höherer Temperatur hergestellt, liefert es aus Alkoholdampf bei 420° Äthylen mit 6 % H₂; bei Rotglut calciniert beginnt seine Wirkung erst bei 460°, wobei sehr langsam H₂ mit einem Gehalt von 14 % Äthylen geliefert wird⁴. MgSO₄ wirkt nur schwach und uneinheitlich⁵.

Erwähnt sei noch, daß H. S. TAYLOR und W. A. LAZIER⁶ zur Durchführung katalytischer Prozesse, bei denen organische Verbindungen mit Oxydationskatalysatoren behandelt werden, die sowohl H₂O- wie auch H₂-abspaltend wirken, empfehlen, dem Katalysator verzögernd wirkende Stoffe zuzusetzen, die eine Änderung und bessere Kontrolle der Wasser- oder Wasserstoff-Abspaltung ermöglichen.

Auch Substanzen, die in der Regel als Katalysatoren zur Wasserabspaltung im flüssigen Medium Verwendung finden, können allein für sich oder auf einem Träger aufgebracht zur Dehydratisierung von verdampftem Alkohol Verwendung finden. Äthylalkohol bei 135° über mit konzentrierter Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke geleitet gibt quantitativ Äther, erst bei höherer Temperatur Äthylen⁷. A. J. PAIK, S. SWANN und D. B. KEYES⁸ weisen auf die guten katalytischen Eigenschaften von auf Bimsstein aufgetragenem H₂SO₄ mit Ag₂SO₄ hin, weiter folgt H₂SO₄ + AuCl₃ und H₂SO₄ + Li₂SO₄. Es wird die Wasserabspaltung aus Äthylalkohol bei etwa 175° untersucht.

Das Verhalten geschmolzener Alkalibisulfate gegenüber aliphatischen Alkoholen hat J.-B. SENDERENS⁹ mit der Wirkungsweise einiger anderer Katalysatoren verglichen. Tabelle 4 bringt die bei n-Propylalkohol festgestellten Verhältnisse. Ein entsprechendes Verhalten zeigen auch Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Äthylalkohol und Methylalkohol. Äthylalkohol gibt über geschmolzenem NaHSO₄ schon bei 175° Äthylen. Die Äthylenbildung hört aber über 260° bald auf infolge Verkohlung des Alkohols, so daß hier Al₂O₃ dem NaHSO₄ überlegen ist.

Tabelle 4. Dehydratation von n-Propylalkohol.

Katalysator	Beginn der Dehydratation °C	Katalysator	Beginn der Dehydratation °C
Al ₂ O ₃	238	NaHSO ₄ geschmolzen ..	125 ¹⁰
Al ₂ (SO ₄) ₃	250	„ krystallisiert ..	200—210
Al-Silicat	260	KHSO ₄ geschmolzen ...	210

Sirupöse Phosphorsäure dehydratisiert nach J.-B. SENDERENS¹¹ in geringerem Maße als H₂SO₄. L. MOSER und F. LINDINGER¹² erhielten beim Überleiten von

¹ M. S. PLATONOW, W. I. TOMILOW: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] 7 (69), 778 (1937).

² Festschr. fünfzigjähr. Bestehen der Platinschmelze G. Siebert, S. 173. Hanau 1931.

³ J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 144, 381, 1109 (1907); Bull. Soc. chim. France (4) 1, 687 (1907).

⁴ J.-B. SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4) 3, 633 (1908).

⁵ R. DELABY: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 177, 690 (1924).

⁶ Can. P. 329447 (1930), übertr. an Canadian Industries Ltd.

⁷ J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 192, 1335 (1931).

⁸ Ind. Engng. Chem. 30, 173 (1938). — A. J. PAIK: Chem. Age 38, 306 (1938).

⁹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 190, 1167 (1930); vgl. auch ebenda 192, 1422 (1931).

¹⁰ Bei 140° reichliche Entwicklung von Propylen.

¹¹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 192, 1335 (1931).

¹² Mh. Chem. 44, 141 (1923).

Äthylalkoholdampf bei 250—300° über $H_4P_2O_7$ auf Bimsstein eine Äthylenausbeute von 90% bei einem Reinheitsgrad von 99,6%. Untersuchung des Alkoholzerfalls zu C_2H_4 in Gegenwart von P_2O_5 von D. BALAREW¹ wies auf 4 Temperaturgebiete. Auf ein Gebiet der Addition des Alkohols an P_2O_5 , bzw. Phosphorsäure, unter Bildung einer Reihe von sauren und normalen Phosphaten, folgt ein Gebiet, in dem die Phosphate zerfallen, hier beginnt auch der katalytische Zerfall des Alkohols. In einem dritten Gebiet, das bis 300° reicht, erfolgt nur teilweise Addition von Alkohol, bei höherer Temperatur wird der Alkohol durch die Phosphorsäure nur noch adsorbiert.

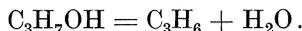
c) Propylalkohole.

Gleichzeitig mit den Versuchen über die Äthylenbildung aus Äthylalkohol ist auch fast stets die Propylenentwicklung aus Propylalkohol untersucht worden. Über Al_2O_3 zerfällt Propylalkohol von 300° ab in reines Propylen ohne Bildung von Äther. Auch **Aluminiumphosphat** ist nach J.-B. SENDERENS² als Katalysator geeignet; der Zerfall des n-Propylalkohols beginnt bei 300° und wird bei 340° lebhaft. Isopropylalkohol zerfällt schon bei 300°. Nach W. J. ALLARDYCE³ zersetzt sich Isopropylalkohol bei 360° praktisch vollständig zu Propylen unter dem Einfluß folgender Katalysatoren: tertiäres, sekundäres und primäres **Ca-Phosphat**, tertiäres und sekundäres **Magnesiumphosphat**, **Aluminiumphosphat** und **Aluminiumsulfat**. Die Wirksamkeit der Katalysatoren erreicht nach etwa fünfmaliger Benutzung durch je 25 ccm Isopropylalkohol einen konstanten Wert. Die Anfangswerte schwanken zwischen 84% (bei Al-Sulfat) und 94% (bei tertiärem Ca-Phosphat) Ausbeute an Propylen, die Endwerte liegen zwischen etwa 91 und 93%.

Uranoxyd zersetzt bei 400—420° Propylalkohol zu einer Reihe von Olefinen, verschiedenen Aldehyden und sekundären Spaltungsprodukten⁴. **Chromoxydgel** als Katalysator angewandt, zeigt mit sinkendem Wassergehalt eine Zunahme der sich bildenden Propylenmenge und Abnahme der Bildung von Wasserstoff⁵.

Eingehend sind die zur Gewinnung von reinem Propylen über Al_2O_3 günstigsten Bedingungen von M. TRAUTZ und K. WINKLER⁶ untersucht worden. Danach tritt beim Propylalkohol die Ätherbildung gegenüber der Propylenbildung auch bei niedrigerer Temperatur, anders als bei Äthylalkohol, fast ganz zurück. Auch bei 250° bildet sich nur wenig Dipropyläther, bei 300° wird, wenn auch nur langsam, 90% Propylen entwickelt. Empfehlenswert sind Temperaturen von 360—400°, wobei aber beachtet werden muß, daß bei etwa 400° der Katalysator rasch in seiner Wirksamkeit nachläßt und in immer stärkerem Maße auch Dehydrierung einsetzt, die schließlich vorherrschend werden kann.

Die Tatsache der geringen Ätherbildung bei der Propylalkoholzersetzung erleichtert eine störungsfreie Untersuchung der Kinetik der Reaktion



Nach H. DOHSE und W. KÄLBERER⁷ läßt sich die Kinetik des Zerfalles von Isopropylalkohol an Bauxit als kontinuierliche Abreaktion einer Oberflächen-

¹ Z. anorg. allg. Chem. **158**, 105 (1926).

² Bull. Soc. chim. France (4) **1**, 687 (1907; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **144**, 1109 (1907)).

³ Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III (3) **21**, 315 (1927).

⁴ A. MAILHE, RENAUDIE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **186**, 238 (1928).

⁵ P. SPINOGLIO: Atti Mem. R. Accad. Sci. Lettere Arti Padova, N. S. **51**, 25 (1935).

⁶ J. prakt. Chem. (2) **104**, 44 (1922).

⁷ Z. physik. Chem., Abt. B **5**, 131 (1929). Es werden auch die Adsorptionsisothermen von Wasser, Propylen und Isopropylalkohol an Bauxit in der Nähe der Reaktionstemperatur bestimmt. Vgl. auch H. DOHSE, H. MARK: Trans Faraday Soc. **28**, 165 (1932).

schicht, die durch Adsorption von Reaktionsprodukten dauernd verkleinert wird, deuten. Die Aktivierungswärme der Reaktion beträgt 39000 cal. Nach Entfernung des hemmenden Wassers durch BaO wird der Reaktionsverlauf nullter Ordnung, und die Aktivierungswärme beträgt nunmehr 25500 cal. Die Differenz entspricht der gemessenen Desorptionswärme des Wassers. Zusatz des anderen Reaktionsproduktes C_3H_6 hemmt die Reaktion nicht. Abb. 6 bringt die Zersetzungskurven des Isopropylalkohols ohne und mit Zusatz der Reaktionsprodukte. Die Aktivierungswärme des n-Propylalkohols wird zu 28500 cal bestimmt¹.

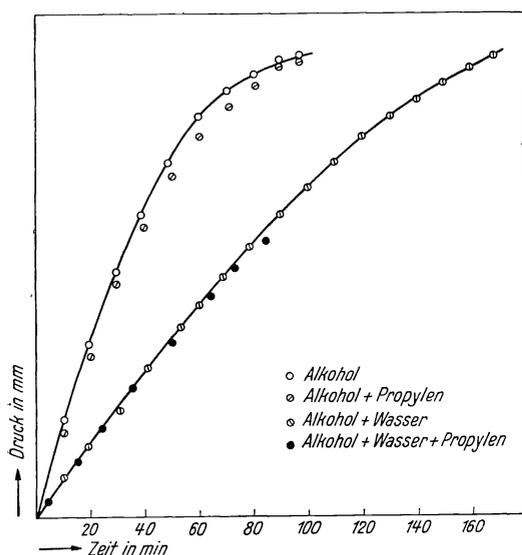


Abb. 6. Zersetzung von Isopropylalkohol an Al_2O_3 unter Zusatz der Reaktionsprodukte.

Druck gearbeitet. Die von M. TRAUTZ und K. WINKLER angegebene Apparatur ist in Abb. 7 schematisch wiedergegeben.

Die Dämpfe des durch ein erhitztes Salzwasserbad zum Sieden gebrachten Propylalkohol oder Isopropylalkohol werden über den in einem 1 m langen und 10 mm

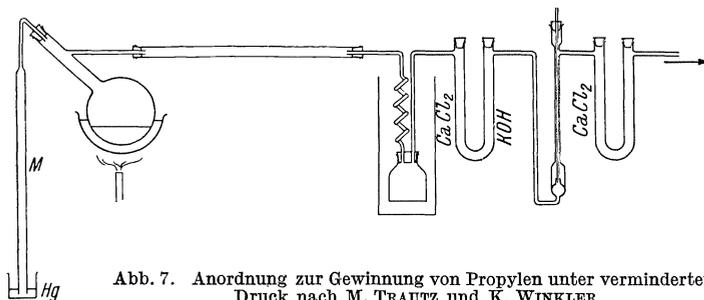


Abb. 7. Anordnung zur Gewinnung von Propylen unter vermindertem Druck nach M. TRAUTZ und K. WINKLER.

weiten Cu-Rohr befindlichen, auf etwa 400° erhitzten Katalysator geleitet. Nicht zersetzte Alkoholdämpfe, gebildetes Wasser oder tiefer siedende Reaktionsprodukte werden in einem Schlangenrohr und in einer Doppelhalsflasche kondensiert. Nach Reinigung über $CaCl_2$ und KOH gelangt das gebildete Propylen in ein mit einem Thermometer versehenes und mit Kohlensäure-Toluol gekühltes Verflüssigungsrohr. Zwischen Saugpumpe und Apparatur ist ein mit $CaCl_2$ gefülltes U-Rohr eingeschaltet. Das konstante Absieden des Alkohols kann an der Hg-Kuppe des Manometerrohres M überwacht werden. Mit dem beschriebenen Apparat können stündlich aus 50 g Propylalkohol etwa 10–12 l reines Propylen erhalten werden. Isopropylalkohol gibt noch bessere Ausbeuten. Wird mit dem Äthylenofen von P. K. SSAKMIN gearbeitet, so ist Erhitzen auf 350° notwendig.

¹ H. DOHSE: Z. physik. Chem., Abt. B 6, 343 (1930). — Vgl. auch A. BORK, A. A. TOLSTOPJATOWA: Acta physicochim. URSS. 8, 577, 591, 603 (1938).

² J. Amer. pharmac. Assoc. 14, 114 (1925).

Das Verhalten von n-Propylalkohol gegenüber einem **K-Alaun-Katalysator** ist von N. G. GAJENDRAGAD und S. K. K. JATKAR¹ untersucht worden, insbesondere das Gleichgewicht n-Propylalkohol, Propyläther und Wasser bei 190°, der für die Ätherbildung optimalen Temperatur. Bei der Bildung von Propylen aus Propylalkohol kann Propyläther als Zwischenprodukt nicht auftreten, weil, wie Versuche ergaben, Propyläther gegenüber der Wirkung des Katalysators viel stabiler ist als Propylalkohol.

d) Butylalkohole.

Bei Verwendung von Al₂O₃ als Katalysator geben die Butylalkohole nach J.-B. SENDERENS² bei 320° Gemenge von isomeren Butylenen, während W. IPATIEW³ angibt, daß Isobutylalkohol über Al₂O₃ oder Graphittiegelmasse ein homogenes Isobutylen liefert, dagegen bei Verwendung von ZnCl₂ ein Gemisch aller drei Butylene erhalten wird⁴. Isobutylalkohol über Tonerde bei 250—300°⁵ oder nach R. R. READ und F. PRISLEY⁶ über mit einer Paste von Al₂O₃ bedecktem Bimsstein bei 500—520° geleitet gibt Isobutylen.

Über **Thorerde** gibt sekundärer Butylalkohol bei 440—450° reines Butylen, tertiärer Butylalkohol, das Trimethylcarbinol gibt nach W. IPATIEW nur Isobutylen.

Gute Ausbeuten an Äthylenkohlenwasserstoffen werden auch mit **blauem Wolframoxyd** (bei 320°) und mit ThO₂ erhalten. Aluminiumphosphat spaltet nach J.-B. SENDERENS⁷ Butylalkohol lebhaft bei 320° zu 27% Isobutylen und 73% Butylen; auch Isobutylalkohol gibt ein Gemisch. Der Zerfall des Trimethylcarbinols beginnt schon bei 140° und gibt bei 200° in guter Ausbeute Isobutylen.

Über TiO₂ entsteht nach F. BISCHOFF und H. ADKINS⁸ Butylen, Butan, H₂, Butyraldehyd und andere Zersetzungsprodukte, wobei die Ausbeuten an C₄H₈ und C₄H₁₀ sehr mit der Art der Herstellung des Katalysators schwanken. Über Al bei etwa 480° geht Butylalkohol nach E. BRINER, J. HEUSER und E. DE LUSERNA⁹ zu 90% in Butylen über.

Aus Untersuchungen von A. B. BROWN und E. E. REID¹⁰ folgt, daß Butylalkohol bei niedrigerer Temperatur als Äthylalkohol zersetzt wird. Tabelle 5 bringt

Tabelle 5. *Dehydratationstemperatur von Äthylalkohol und Butylalkohol.*

Katalysator	Äthylalkohol °C	Butylalkohol °C	Katalysator	Äthylalkohol °C	Butylalkohol °C
W ₂ O ₅	313	235	ThO ₂	405	351
Al ₂ O ₃	312	208	Silicagel	438	360—441 ¹¹

die bei Verwendung von 60proz. Alkoholen erzielten Ergebnisse. Die Geschwindigkeit der Dehydratation verschiedener niedrigerer Alkohole über Al₂O₃ steigt nach H. ADKINS und P. P. PERKINS¹² in der Reihenfolge: n-Butylalkohol,

¹ J. Indian chem. Soc. **12**, 486 (1935).
² Bull. Soc. chim. France (4) **1**, 692 (1907).
³ Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 1990 (1903).
⁴ W. IPATIEW, W. SDZITOWECKY: Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1827 (1907).
⁵ C. C. COFFIN, O. MAASS: Trans. Roy. Canada (3) **21**, Sekt. 3, 33 (1927).
⁶ J. Amer. chem. Soc. **46**, 1512 (1924).
⁷ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **144**, 1109 (1907).
⁸ J. Amer. chem. Soc. **47**, 807 (1925).
⁹ Helv. chim. Acta **7**, 374 (1924).
¹⁰ J. physic. Chem. **26**, 1077 (1924).
¹¹ Je nach der Herstellung des Katalysators.
¹² J. Amer. chem. Soc. **47**, 1163 (1925).

n-Propylalkohol, i-Butylalkohol, Äthylalkohol, i-Propylalkohol und sekundärer Butylalkohol. Bei graphischer Darstellung der Ausbeuten an Olefinen in Liter pro Stunde bei Durchgang von 50 g Alkohol zur Temperatur werden, wie Abb. 8 zeigt, gerade Linien erhalten.

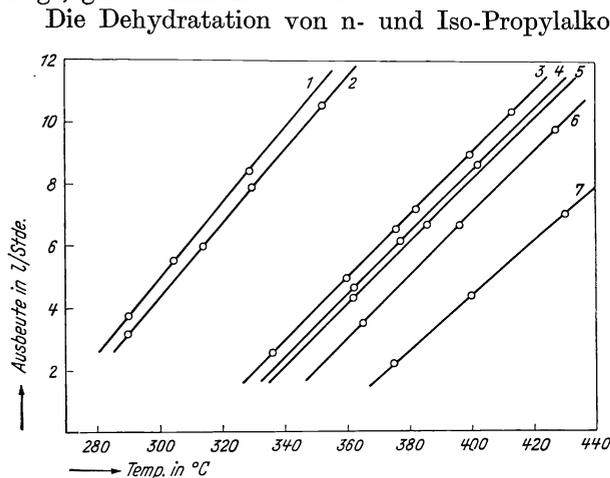


Abb. 8. Ausbeuten an Olefin über Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Temperatur. 1 = sek. Butylalkohol, 2 = iso-Propylalkohol, 3 = Äthylalkohol und Diäthyläther, 4 = iso-Butylalkohol, 5 = n-Propylalkohol, 6 = n-Butylalkohol, 7 = Dibutyläther.

Die Dehydratation von n- und Iso-Propylalkohol und n-, sekundärem und tertiärem Butylalkohol bei verschiedenen Temperaturen über Bauxit ist von H. DONSE¹ vergleichsweise untersucht worden. Es zeigt sich, daß die Kurven der Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit der normalen Alkohole zusammenfallen, die der sekundären liegen nahe beieinander. Die Zerfallsgeschwindigkeit nimmt zu von den normalen über die sekundären zu den tertiären Alkoholen, während die Aktivierungswärme abnimmt. Abb. 9 bringt die Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit der verschiedenen Alkohole. Die Aktivierungswärmen der verschiedenen Butylalkohole sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Werden die Aktivierungswärmen der Alkohole vom Äthylalkohol bis zum tertiären Amylalkohol miteinander verglichen, so zeigen sich ganz bestimmte Gesetzmäßigkeiten. Die Differenz der Aktivierungswärmen von Äthylalkohol und Iso-propylalkohol ist gerade halb so groß wie die Differenz von Äthylalkohol und tertiärem Butylalkohol, nämlich 11000 cal. Auch die Differenz der Aktivierungswärmen von

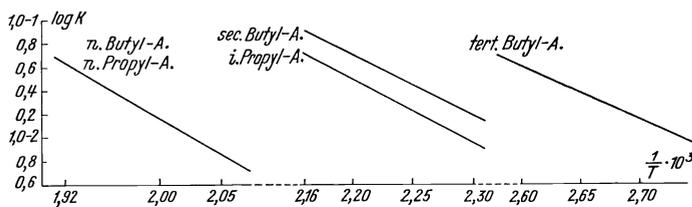


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit verschiedener Alkohole.

Äthylalkohol und tertiärem Butylalkohol, nämlich 11000 cal. Auch die Differenz der Aktivierungswärmen von

Tabelle 6. Aktivierungswärme der Butylalkohole.

Alkohol	Aktivierungswärme	Alkohol	Aktivierungswärme
n-Butylalkohol	28 000 cal	s-Butylalkohol	24 000 cal
i- „	26 000 „	t- „	17 500 „

Äthylalkohol und i-Butylalkohol ist doppelt so groß wie von n-Propylalkohol und Äthylalkohol. H. DONSE konnte zeigen, daß bei den untersuchten Alkoholen die Aktivierungswärme durch Einführung einer α -ständigen Methylgruppe um 5500 cal, einer β -ständigen um 2500 cal und einer γ -ständigen um 500 cal herabgedrückt wird. Konstanz der Differenz der Aktivierungsenergien bei der

¹ Z. physik. Chem., Abt. B 6, 343 (1930); ebenda, Abt. A, Bodenstein-Festband, 533 (1931).

Dehydratation zwischen den einzelnen Alkoholen finden auch I. J. ADADUROW und P. J. KRAINI¹. Es werden untersucht Äthyl-, n-Propyl-, Isobutyl- und tertiärer Butylalkohol an blauem W_2O_5 und Äthyl- und Isobutylalkohol an auf Bimsstein aufgetragenem ThO_2 .

e) Amylalkohole und andere einwertige gesättigte Alkohole.

Die Dehydratation von *Amylalkohol* erfolgt über Al_2O_3 3,5mal so leicht wie diejenige von Äthylalkohol². Die Aussicht zu einheitlichen Produkten zu gelangen ist aber noch geringer als bei den niedrigeren Alkoholen. Über **Ton**³ gibt Isoamylalkohol wie über Al_2O_3 oder auch $ZnCl_2$ isomere Kohlenwasserstoffe. Das blaue **Wolframoxyd** und **Aluminiumphosphat** spalten bei Temperaturen oberhalb von 300°. J.-B. SENDERENS⁴ erhielt aus Amylalkohol über $AlPO_4$ bei 300—350° Gemische von Methyl-2-butyl-3 und Methyl-2-butyl-1 neben geringen Mengen anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Der tertiäre Amylalkohol gab Trimethyläthylen.

Über die Art und Weise, wie verschiedene Katalysatoren den Zerfall von Isoamylalkohol beeinflussen, sind von J. F. NORRIS und R. REUTER⁵ eingehende Untersuchungen angestellt worden. Wird ohne Katalysator gearbeitet, so tritt bis zu 450° keine Umlagerung des gebildeten Isopropyläthylens in Trimethyläthylen ein, erst bei höherer Temperatur. Über **Tonerde** wird Isopropyläthylen bei 450° schon zu 10 % umgelagert, über **Aluminiumsulfat** zu 47 %. Auch **Phosphorsäure** begünstigt die Reaktion, ist jedoch nicht so wirksam. Isoamylalkohol wird über **Tonerde** bei 375° zu 48 % zersetzt (Kontaktzeit $\frac{1}{4}$ Minute), wobei keine Umlagerung des gebildeten Äthylens zu beobachten ist. Unter gleichen Bedingungen, nur über **Aluminiumsulfat**, wurde 90 % des Alkohols zersetzt, wobei 70 % des Produktes aus Trimethyläthylen bestand. Mit **Phosphorsäure** sind höhere Temperaturen erforderlich, bei 405° wurden hier 50 % des Alkohols zersetzt, wobei etwa 50 % des Produktes Trimethyläthylen waren. Somit konnte als feststehend gelten, daß saure Katalysatoren die Umlagerung verursachen. Gebildetes 2-Penten und Trimethyläthylen zersetzen sich bei 600—625° in Methan, Butylen, Butadien, Propylen, Äthylen und höhere Kohlenwasserstoffe.

Für die Darstellung größerer Mengen von Amylen aus Amylalkohol wird von R. ADAMS, O. KAMM und C. S. MARVEL⁶ eine geeignete Apparatur angegeben. Als Katalysator dient auf Bimsstein aufgetragenes Al_2O_3 . Bei 500—540° können in einer Stunde 1 l Amylalkohol mit einer Ausbeute von 70—80% der Theorie dehydratisiert werden. Isoamylalkohol gibt über Al_2O_3 mehrere isomere Kohlenwasserstoffe, der Anteil dieses Gemisches an Isopropyläthylen ist größer als beim Arbeiten mit Schwefelsäure.

Die Aktivierungswärme der Dehydratation von *tertiärem Amylalkohol* ist von H. DOHSE⁷ zu 17500 cal bestimmt worden.

Von S. GOLDWASSER und H. S. TAYLOR⁸ ist die Dehydratation einer Reihe von Alkoholen mit 6—8 C-Atomen, wie *Hexanol*, *Äthylbutanol*, *Dimethylpentanol* und *Äthylhexanol* über Al_2O_3 , AlO_3-UO_2 (9:1), UO_2 , Cr_2O_3 -Gel und ThO_2 untersucht worden.

¹ Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ]. 5, 1125 (1934). — Vgl. auch A. BORK, A. A. TOLSTOPJATOWA: Acta physicochim. URSS. 8, 603 (1938).

² K. K. KEARBY: Chem. Age 37, 427 (1937).

³ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (4) 3, 117 (1908).

⁴ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 144, 1109 (1907).

⁵ J. Amer. chem. Soc. 49, 2624 (1927).

⁶ J. Amer. chem. Soc. 40, 1950 (1918).

⁷ Z. physik. Chem., Abt. A, Bodenst.-Festband 533 (1931).

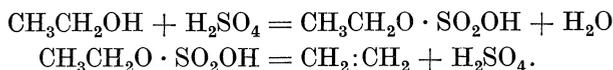
⁸ J. Amer. chem. Soc. 61, 1751 (1939).

Aus *n*-Octylalkohol und sekundärem Octylalkohol erhielt J.-B. SENDERENS¹ Octylene. Primärer *n*-Octylalkohol² gibt nach Überleiten über auf 450—500° erhitzte unglasierte Tonscherben α -Octylen oder beim Arbeiten im Autoklaven³ schon bei 300°.

Aus Benzylalkohol läßt sich nach P. SABATIER und A. MAILHE⁴ über Tonerde leicht Wasser abspalten, oberhalb von 300° entstehen harzartige Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $(C_7H_6)_x$ ohne Bildung gasförmiger Nebenprodukte. Auch die übrigen primären, sekundären und tertiären aromatischen Alkohole verlieren über Tonerde unterhalb 350° leicht Wasser und gehen in die entsprechenden Äthylenkohlenwasserstoffe über. So gibt beispielsweise Phenylbenzylcarbinol $(C_6H_5 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)$ Stilben $(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)$. Über P_2O_5 gibt Benzylalkohol bei 320° nur harzartige Produkte.

f) Wasserabspaltung in flüssigem Medium.

In vielen Fällen kann zwecks Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe aus Alkoholen statt durch Überleiten des Alkohols über einen geeigneten Katalysator in flüssigem Medium gearbeitet werden, indem der Alkohol mit einem wasserabspaltenden Stoff erhitzt wird. Als wasserabspaltende Mittel können eine große Reihe von Verbindungen angewandt werden, vor allen Dingen schwer flüchtige Mineralsalze ohne und mit Zusätzen und Zinkchlorid. Je nach den Versuchsbedingungen kann wie beim Arbeiten mit den verdampften Alkoholen die H_2O -Abspaltung unter Kondensation von zwei Alkoholmolekülen zu einem Äther führen oder auch, in der Regel bei höherer Temperatur, zu einem Kohlenwasserstoff der Äthylenreihe. Die Wirksamkeit von Katalysatoren wie Schwefelsäure und anderen Säuren und Salzen, beruht in vielen Fällen auf der intermediären Bildung von Estern oder esterähnlichen Verbindungen, die beim Erhitzen unter Olefinbildung zerfallen. Leicht zersetzliche $ZnCl_2$ -Verbindungen der Äthylene, beispielsweise der Zusammensetzung $C_6H_{10} \cdot 2ZnCl_2 \cdot H_2O$, sind von I. KONDAKOW⁵ nachgewiesen worden. D. BALAREW⁶ untersuchte die Rolle des P_2O_5 bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol und Äther; danach steht die katalytische Wirksamkeit des P_2O_5 im Zusammenhang mit seiner Verbindungsfähigkeit mit den Alkylhydraten und Alkyloxyden in Abhängigkeit von der Temperatur. Schwefelsäure gibt mit Äthylalkohol, wie schon WILLIAMSON⁷ zeigen konnte, unter H_2O -Austritt einen Schwefelsäureester, der bei Temperaturen von 160—170° wieder unter Rückbildung von H_2SO_4 und Freiwerden von Äthylen zerfällt.



Verläuft die Reaktion wie im vorliegenden Falle bei höherer Temperatur, so verdampft das gebildete Wasser, und die Schwefelsäure wird nicht verändert. Sie verliert aber trotzdem allmählich an ihrer Wirksamkeit, da sie etwas Alkohol oxydiert und selbst zu schwefliger Säure reduziert wird. Wie J.-B. SENDERENS⁸ zeigte, besteht die Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure zu einem guten

¹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **144**, 1109 (1907).

² W. TREIBS, H. SCHMIDT: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 459 (1928), S. 464.

³ W. TREIBS: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 942 (1934).

⁴ Ann. Chim. physique (8) **20**, 298 (1910).

⁵ J. prakt. Chem. (2) **48**, 467 (1893).

⁶ J. prakt. Chem. (2) **104**, 368 (1922); Z. anorg. allg. Chem. **158**, 105 (1926).

⁷ Ann. Chim. physique **40**, 98 (1854).

⁸ Ann. Chim. physique [9] **18**, 117 (1922).

Teil aber auch in der Erhöhung der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches. Dieses läßt sich auch mit verdünnter H_2SO_4 erreichen¹.

Zur Gewinnung von Äthylen nach dem Schwefelsäureverfahren wird beispielsweise nach E. ERLÉNMEYER und H. BUNTE² eine Mischung von 25 g Äthylalkohol und 150 g Schwefelsäure in einem Kolben von 2—3 l auf 160—170° erhitzt und ein Gemisch von 1 Teil Äthylalkohol und 2 Teilen H_2SO_4 langsam zutropfen gelassen. J.-B. SENDERENS³ schlägt vor, durch Zusatz von Quarzsand die Reaktion zu begünstigen, die Reaktionstemperatur soll erniedrigt werden können. Noch bessere Resultate soll Zusatz von 5% wasserfreies $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ermöglichen, d. h. eine Verdreifachung der Geschwindigkeit der Äthylenentwicklung. Aus Propylalkohol (4 Vol. + 3 Vol. H_2SO_4) kann schon bei 100—110° ein Reaktionsprodukt mit 95% Propylen erhalten werden. Ebenso verläuft die Reaktion mit Isobutylalkohol. L. MOSER und F. LINDINGER⁴ lehnen den Sandzusatz als Katalysator ab, hingegen soll durch Al-, Cu- und Ni-Salze die C_2H_4 -Bildung begünstigt werden, beispielsweise durch 2% CuSO_4 . Zur Darstellung von Amylen (Gemisch von Methyläthyläthylen und Trimethyläthylen) wird nach R. ADAMS, O. KAMM und C. S. MARVEL⁵ in einem 3-l-Kolben mit Rückflußkühler 1,5 l Amylalkohol mit 100 ccm H_2SO_4 kräftig geschüttelt. Nach 8 Stunden hat man eine Ausbeute von 250 ccm Reinprodukt.

Verschiedene Wasserabspaltungsreaktionen verlaufen auch bei Zugabe von nur geringen Mengen H_2SO_4 . So braucht man für die Überführung von Diacetonalkohol in Mesityloxyd, die W. HEINTZ⁶ bei Zimmertemperatur vornahm, nach M. KOHN⁷ für mehrere 100 ccm Diacetonalkohol nur 1 ccm H_2SO_4 , wenn bei höherer Temperatur, d. h. unter Abdestillieren, gearbeitet wird.

An Stelle der freien Schwefelsäure können auch saure oder neutrale, sauer reagierende Salze der Schwefelsäure⁸, beispielsweise Kaliumbisulfat, K-Pyrosulfat, o-Toluidinbisulfat, CuSO_4 , Alaun oder Di- oder Polysulfosäuren⁹, angewandt werden. Die katalytische Wirksamkeit von Alkalibisulfaten ist von J.-B. SENDERENS¹⁰ näher untersucht worden. KHSO_4 ist zur Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ungeeignet, NaHSO_4 ähnelt mehr der freien Schwefelsäure auch insofern, als es von einer bestimmten Temperatur ab dehydratisierend wirkt. Während sich aber mit H_2SO_4 die nötige Temperatur durch Erhöhung der Säuremenge erreichen läßt, ist das mit NaHSO_4 nicht immer der Fall. So können die Alkohole bis C_4 nicht mit NaHSO_4 dehydratisiert werden, weil sie einfach abdestillieren. Die gleichzeitige Bildung von Äther läßt sich nicht vermeiden. Beispielsweise gibt Pentanol-(2) mit 15% NaHSO_4 gekocht neben Pentenen noch 42% sekundären Pentyläther; Octanol-(2) mit 10% NaHSO_4 auf 140—145° gehaltenen Octen und 37% sekundären Octyläther. H. WUYTS¹¹ zeigt, daß Sulfosäuren zur Dehydratation der verschiedensten Alkohole ver-

¹ J.-B. SENDERENS: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **176**, 813 (1923).

² Liebigs Ann. Chem. **168**, 64 (1873). — E. ERLÉNMEYER: Ebenda **192**, 244 (1878).

³ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **151**, 392 (1910); Ann. Chimie [9] **18**, 117 (1922).

⁴ Mh. Chem. **44**, 141 (1923).

⁵ J. Amer. chem. Soc. **40**, 1950 (1918). Statt H_2SO_4 kann auch Phosphorsäure verwendet werden.

⁶ Liebigs Ann. Chem. **178**, 342 (1875).

⁷ Mh. Chem. **34**, 779 (1913).

⁸ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.: DRP. 246660 (1910), 250086 (1911).

⁹ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.: DRP. 249030 (1910); vgl. auch DRP. 253082 (1911): sauer reagierende neutrale Salze von Sulfosäuren mit Amininen.

¹⁰ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **188**, 1073 (1929). — J.-B. SENDERENS, J. ABOULENC: Ebenda **190**, 150 (1930).

¹¹ Bull. Soc. chim. Belgique **26**, 304 (1912). — Vgl. auch Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.: DRP. 253081 (1911).

wendet werden können. So lassen sich beispielsweise durch p-Toluolsulfonsäure Trimethylcarbinol, Äthyl-dimethylcarbinol, sekundäre Alkohole, wie Isopropylalkohol, Methyläthylcarbinol, sekundärer Octylalkohol, Cyclohexanol, Menthol, in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe überführen. Es kann bei Temperaturen unterhalb 155° gearbeitet werden. Durch Gegenwart von Phenol läßt sich die Reaktion noch unterstützen.

Mit Vorteil läßt sich häufig P_2O_5 oder Phosphorsäure zur Wasserabspaltung aus Alkoholen oder Äthern verwenden, insbesondere in Fällen, wo H_2SO_4 oder $ZnCl_2$ leicht Polymere geben. Auch ist wichtig, daß die Phosphorsäure viel schwerer als H_2SO_4 reduzierbar ist und daher länger ihre Aktivität beibehält. Nach F. BEILSTEIN und E. WIEGAND¹ geben 4 Teile Propylalkohol, die man langsam auf in einem geräumigen Kolben befindliche 3 Teile P_2O_5 zutropfen läßt, in befriedigender Ausbeute Propylen. Äthylalkohol liefert sehr reines Äthylen, wenn man nach G. S. NEWTH² in der gebräuchlichen Darstellungsmethode die Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt. Es wird sirupöse Phosphorsäure auf etwa 200° erhitzt und dann tropfenweise Äthylalkohol zugegeben. Normaler Propylalkohol erfordert zur Zersetzung eine Temperatur von etwa 250°, sekundärer eine solche von 210°. J. U. NEF³ erhielt aus i-Amylalkohol, Di-i-amyloxyd, i-Amyläthyläther⁴ oder i-Butylalkohol und entsprechenden Derivaten völlig glatt Trimethyläthylen oder i-Butylen und β -Butylen. C. HARRIS⁵ gibt an, daß aus 350 g Butylalkohol und 300 g P_2O_5 etwa 166 g Butylen erhalten werden; das Butylen ist im Gegensatz zur Darstellung bei Verwendung von H_2SO_4 oder Oxalsäure sehr rein.

Wird wasserfreies $ZnCl_2$ zur Dehydratation von Alkoholen verwandt, so müssen größere Mengen zur Anwendung gelangen, als zur Bindung des abgespaltenen Wassers notwendig wären. Nur in Fällen, wo höher siedende Alkohole vorliegen und das gebildete Wasser abdestillieren kann, läßt es sich mit kleineren Mengen $ZnCl_2$ arbeiten.

Zu Dehydratationszwecken in Fällen, wo die Wasserabspaltung leichter erfolgt, sind **HJ**, **HBr** oder das **Anilinhydrobromid** verwendbar. L. P. KYRIAKIDES⁶ benutzte diese Verbindungen zur Dehydratation von ungesättigten Alkoholen und verschiedenen Glykolen. Auch mit **Jod** lassen sich, wie H. HIBBERT⁷ zeigt, ungesättigte Kohlenwasserstoffe aus den Alkoholen erhalten. Beispielsweise liefert 60 g tertiärer Amylalkohol mit 0,14 g Jod 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt 27 g Trimethyläthylen.

Von weiteren Säuren, mit deren Hilfe die Abspaltung von Wasser möglich ist, seien genannt Ameisensäure⁸, Oxalsäure⁹ und Glykolsäure¹⁰.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 1498 (1882).

² J. chem. Soc. [London] **79**, 915 (1901).

³ Liebigs Ann. Chem. **318**, 137 (1901), S. 220.

⁴ Vgl. auch F. FLAVITZKY: Liebigs Ann. Chem. **169**, 205 (1873) und F. ZEIDLER: Ebenda **186**, 245 (1877).

⁵ Liebigs Ann. Chem. **383**, 157 (1911), S. 181.

⁶ J. Amer. chem. Soc. **36**, 1005 (1914).

⁷ J. Amer. chem. Soc. **37**, 1748 (1915).

⁸ Vgl. O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. **291**, 342 (1896), S. 361; **356**, 227 (1907), S. 243.

⁹ C. A. F. KAHLBAUM: DRP. 66866 (1892): Trimethyläthylen aus tertiärem Amylalkohol; außer Oxalsäure auch Weinsäure, Citronensäure oder Phosphorsäure. — M. SAYTZEFF: J. prakt. Chem. (2) **57**, 38 (1898): Heptylen aus Triäthylcarbinol. — N. ZELINSKY, J. ZELIKOW: Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 3249 (1907): Terpenalkohole.

¹⁰ J. D. RIEDEL: DRP. 281902 (1913): Glykolsäure oder Glykolid; Vorteil, daß Nebenreaktionen vermieden werden: Acrolein aus Glycerin, Dipenten aus Terpeneol.

g) Mehrwertige Alkohole.

Das Verhalten der mehrwertigen Alkohole gegenüber wasserabspaltenden Katalysatoren ist sehr verschieden. Meistens werden Aldehyde oder Ketone gebildet. So geht Glykol $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ über **Tonerde** bei 400° in Aldehyd über, der sich weiterhin zum Paraldehyd kondensiert. Glycerin $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$ kann, je nachdem ob zuerst die primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe austritt, Acrolein $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CHO}$ unter Verlust von 2 Molen Wasser oder unter Spaltung der Kohlenstoffkette Acetaldehyd und Formaldehyd geben¹.

Zur Darstellung von Acrolein wird Glycerin, wie schon J. REDTENBACHER² angibt, mit **Kaliumbisulfat** erhitzt, beispielsweise 100 Teile Glycerin mit 5 Teilen KHSO_4 . Auch andere Katalysatoren sind verwandt worden, z. B. verschiedene **Sulfate**^{3, 4}, Al_2O_3 ⁵, **Phosphorsäure**⁶ und **Borsäureanhydrid**⁷. Die erhaltenen Ausbeuten schwanken stark, sie liegen bei 20—60%. Auch der Reinheitsgrad des gewonnenen Acrolein, das je nach Herstellungsmethode beträchtliche Mengen Acetaldehyd enthalten kann, ist sehr verschieden. Nach Untersuchungen von A. WOHL und B. MYLO⁴ ist **Magnesiumsulfat** gegenüber anderen Sulfaten der brauchbarste Katalysator. Zweckmäßig wird das Glycerin in Dampfform über erbsengroße Stücke von auf $330\text{—}340^\circ$ erhitztes, entwässertes Mg_2SO_4 , in einer Anordnung, wie sie auch sonst zu Dehydratationszwecken benutzt wird, geleitet. Man erhält in etwa 5 Stunden aus 1,5 kg Glycerin 60% der Theorie an Acrolein von hohem Reinheitsgrad.

Es besteht auch die Möglichkeit, in flüssigem Medium zu arbeiten, in welchen Fällen beispielsweise 100 g Glycerin mit 160 g MgSO_4 oder 200 g KHSO_4 in einem Metallgefäß von 2—3 l Inhalt auf 350° erhitzt werden. Im Laufe der Reaktion werden weitere Mengen Glycerin hinzugegeben. Ausbeute etwa 43% der Theorie.

Butandiol-1,3 (β -Butylenglykol) gibt nach L. P. KYRIAKIDES⁸ über **Kaolin** oder **Aluminiumsulfat** bei Temperaturen über 380° und vermindertem Druck Butadien (Divinyl); Pentandiol-2,4 über **Al-Phosphat** bei 450° Piperylen, $\text{CH}_3\text{CH:CH}\cdot\text{CH:CH}_2$; Methyl-2-butandiol-1,3 über Al-Phosphat bei 450° und 15—20 mm Druck in geringer Ausbeute (5 g aus 40 g) Isopren und Pinakon (vgl. weiter unten), über **fein verteiltem Cu** bei 430° (besser $450\text{—}480^\circ$ im Vakuum) Dimethyl-2,3-butadien-1,3, $\text{CH}_2\text{:C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\text{:CH}_2$. Im letzteren Falle kann die Ausbeute durch Gegenwart von etwa **HBr** auf 70% gesteigert werden.

Beim Überleiten von Butandiol-1,3 über **Al-Sulfat** erhielten E. BEATI und G. MATTEI⁹ etwa 20% Aldehyde, über **rotem P** große Mengen Butadien. Pentandiol-1,2 ergab über calciniertem **Kaolin** bei 300, 350 und 400° bis zu 75% n-Valeraldehyd. Ebenso wirkt basisches Al-Sulfat, dagegen erhält man über rotem P bei 400° Piperylen und beträchtliche Mengen von Amylalkohol und Pentanolen. Pentandiol-1,4 gibt über Al-Sulfat als Hauptprodukt 2-Methyl-

¹ J. U. NEF: Liebig's Ann. Chem. **335**, 191 (1904), S. 200.

² Liebig's Ann. Chem. **47**, 113 (1843).

³ Vgl. z. B. J.-B. SENDRENS: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **151**, 530 (1910); Bull. Soc. chim. France [4] **3**, 823 (1908).

⁴ A. WOHL, B. MYLO: Ber. deutsch. chem. Ges. **45**, 2046 (1912). — E. J. WITZEMANN: J. Amer. chem. Soc. **36**, 1766 (1914).

⁵ P. SABATIER, G. GAUDION: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **166**, 1033 (1918). Auch die Wirkung von Cu, Ni und UO_2 werden untersucht.

⁶ G. FR. BERGH: J. prakt. Chem. (2) **79**, 351 (1909).

⁷ A. WOHL, L. NEUBERG: Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 1352 (1899); dazu ebenda **40**, 4685 Anm. 2 (1907). — G. LOCKMANN, O. LIESCHE: J. prakt. Chem. (2) **71**, 474 (1905).

⁸ J. Amer. chem. Soc. **36**, 980 (1914).

⁹ Ann. Chim. applicata **30**, 21 (1940).

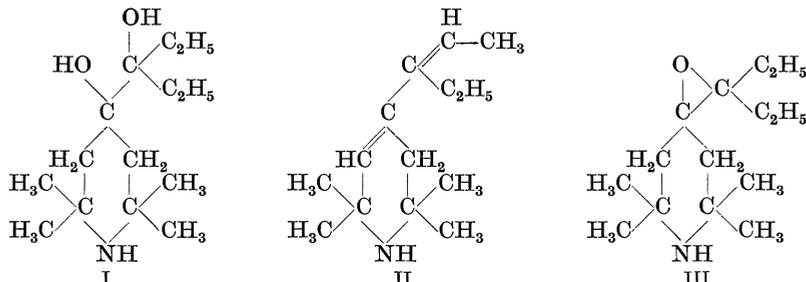
tetrahydrofuran neben dem bei höherer Temperatur, bei 425^o, n-Valeraldehyd erscheint; über P tritt neben dem Hydrofuran Piperiden auf. Ersteres bildet sich auch über Kaolin. Pentandiol-1,5 liefert vorwiegend Tetrahydropyran.

Erwähnt sei, daß Methyl-2-butylendioxyd-1,2, $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{H}_2\text{CO}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}} - \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ unter bestimmten Bedingungen bei 450^o und 1 mm Druck über frisch geglühtes Kaolin

geleitet unter Wasseraustritt Isopren $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}:\text{CH}_2$ gibt¹.

Tertiäre Glykole, wie Pinakon und seine Homologen können nach drei Richtungen hin durch wasserabspaltende Mittel verändert werden, sowohl unter Umlagerung zum β -Pinakolin wie auch unter Beibehaltung des C-Gerüsts und Abspaltung von 1 oder 2 Molekülen Wasser zu Äthylenoxyden² oder zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffen³. Zur Darstellung von z. B. Diisopropenyl (Dimethyl-2,3-butadien-1,3) genügt Erwärmen des Pinakons mit 10proz. H_2SO_4 ⁴ oder Essigsäureanhydrid oder, wie L. P. KYRIAKIDES⁵ zeigt, mit wenig HBr, HJ, Trichloressigsäure, Anilinhydrobromid, wasserfreiem FeCl_3 , AlBr_3 u. a. Von Anilinhydrobromid genügen 20 g um 3 kg Pinakon, bei einer Ausbeute von 70% zu dehydratisieren. Methyl-2-pentandiol-2,4 gibt mit 50% Ausbeute Methyl-2-pentadien-2,4, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$ und Pentandiol-2,4, Piperiden-pentadien-2,4, $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$. Butandiol-1,3 und Trimethyläthylenglykol ergeben in gleicher Weise mit HBr behandelt keine reinen Kohlenwasserstoffe, sondern nur Polymerisationsprodukte.

Werden Pinakone, die einen N-Ring enthalten, mit 20proz. H_2SO_4 oder 15proz. HNO_3 behandelt, so tritt, wie L. ORTHNER⁶ zeigt, nicht die zu erwartende



Pinakolinumlagerung ein. So gibt das Diäthylpinakon I ($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}$) mit H_2SO_4 unter zweimaligem Wasseraustritt das Butanderivat II, mit HNO_3 unter Verlust von einem Molekül Wasser das Äthylenoxyd III.

h) Ungesättigte Alkohole.

Wie die einwertigen gesättigten Alkohole lassen sich auch die einwertigen ungesättigten Alkohole dehydratisieren, wobei in der Regel Gemische von Isomeren gebildet werden. Allylalkohol⁷, $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}_2\text{OH}$ wird bei 300^o über Al_2O_3

¹ L. P. KYRIAKIDES: J. Amer. chem. Soc. **36**, 663 (1914).

² Vgl. W. THÖRNER, TH. ZINCKE: Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1396 (1878).

³ COUTURIER: Ann. Chimie (6) **26**, 487 (1892). — I. KONDAKOW: J. prakt. Chem. **62**, 166 (1900), S. 172. — Vgl. auch H. MEERWEIN: Liebigs Ann. Chem. **396**, 200 (1913).

⁴ Die Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer & Co. schlagen im DRP. 253082 (1911) vor, Pinakon mit sauer reagierenden neutralen Salzen von Sulfonsäuren mit Aminen zu destillieren.

⁵ J. Amer. chem. Soc. **36**, 987 (1914).

⁶ Liebigs Ann. Chem. **459**, 217 (1927).

⁷ P. E. WESTON, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **51**, 2430 (1929).

oder verschiedenen **ZnO**-Präparaten wie auch über **Cu**¹ nur in Propionaldehyd oder in Acrolein umgewandelt.

Das Buten-2-ol-1, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ geht nach L. P. KYRIAKIDES² bei 400—450° in das Butadien-1,3 (Divinyl) über. Von J. M. SLOBODIN³ sind verschiedene Dialkylallylcarbinole mittels verdünnter H_2SO_4 bei 100° oder mit Oxalsäure bei 130—140° dehydratisiert worden. Es wurden beispielsweise erhalten aus Dimethylallylcarbinol 1,1-Dimethylbutadien-1,3 und wenig 2-Methylpentadien-1,4 und 2-Methylpentadien-1,3. Weiterhin werden die Verhältnisse bei Diäthyl-, Dipropyl- und Diisopropylallylcarbinol untersucht.

Methylvinylcarbinol, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ liefert, wie M. LESPIEAU und CH. PRÉVOST⁴ fanden, über Al_2O_3 bei 340° oder bei Gegenwart von P_2O_5 in einer Ausbeute von 25% Erythren. CH. PRÉVOST⁵ hatte mit einem anderen Al_2O_3 -Präparat Ausbeuten von 60—70% erzielt. Das Al_2O_3 war durch Einwirkung von CO_2 auf ein Aluminat gewonnen worden, es muß bei Gebrauch öfters erneuert werden. Auch noch andere Alkohole sind von CH. PRÉVOST⁵ im Anschluß an diese Versuche dehydratisiert worden.

Äthylvinylcarbinol liefert bei 350—365° 60—70% 1,3-Pentadien. J.-M. DUMOULIN⁶ erhielt bei 250—280° die 1,3-Verbindung mit wenig 1,2-Isomeren in Ausbeuten von 50%; KHSO_4 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ergaben nur Ausbeuten von 25 bzw. 35%. Penten-2-ol-4 über Kaolin bei 400—420° und 60—75 mm Druck geht in Piperylen über².

Propylvinylcarbinol^{5, 6} gibt in Ausbeuten von 60%⁶ Hexadiene, das 1,3- und das 2,4-Isomere. Aus Hexen-1-ol-3 und Hexen-2-ol-4 bilden sich über Tonerde bei 360° oder über NaHSO_4 bei 170° in qualitativ gleichen Mengen die Hexadien-1,4-, -1,3- und 2,4-Isomeren⁷.

Aus Butylvinylcarbinol erhielt CH. PRÉVOST⁸ als Hauptprodukt das 2,4-Heptadien, daneben in geringen Mengen die Isomeren (Propyldiacetylen $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_4\text{H}$ und Methyläthylacetylen $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_4\text{CH}_3$); J.-M. DUMOULIN⁶ in einer Ausbeute von 65% das 1,3- und 2,4-Isomere des Heptadiens.

Propenyläthylcarbinol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, geht fast vollständig in das 1,4-Dimethylerythren, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, über, außerdem wird etwas 1-Äthylerythren gebildet⁹. Eine geringe Isomerisierung ist also auch hier eingetreten, und zwar in umgekehrtem Sinne wie bei den Vinylalkylcarbinolen. Das Hexadien-2,4 erhielt auch L. P. KYRIAKIDES² mit Kaolin bei 400 bis 420° und 60—75 mm Druck. CH. PRÉVOST⁹ nimmt an, daß Alkohole der Bauart



jeweils nach zwei Richtungen hin Wasser abspalten unter Bildung von vorwiegend $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{R}'$ und wenig $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}'$. Letztere Verbindung isomerisiert sich teilweise zum Acetylen. Das Erythren wird zum Teil als solches erhalten, zum Teil durch die umgekehrte Wirkung des Katalysators wieder hydratisiert. Diese Alkohole finden sich zusammen mit dem ursprünglichen Alkohol in den Endprodukten, teilweise jedoch unterliegen sie ebenfalls der Dehydratisierung und nachfolgender Hydratisierung.

¹ F. H. CONSTABLE: J. chem. Soc. [London] **113**, 254 (1926).

² J. Amer. chem. Soc. **36**, 980 (1914).

³ Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] **8** (70), 241 (1939).

⁴ Bull. Soc. chim. France (4) **37**, 704 (1925).

⁵ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **182**, 853 (1926).

⁶ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **182**, 974 (1926).

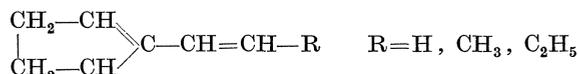
⁷ CH. PRÉVOST: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **208**, 1589 (1939).

⁸ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **182**, 853 (1926).

⁹ CH. PRÉVOST: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **182**, 1475 (1926).

Höhere ungesättigte Alkohole lassen sich, wie L. P. KYRIAKIDES¹ zeigt, durch Erhitzen mit **HBr** oder **Anilinbromhydrat** dehydratisieren. So geht Methyl-2-penten-2-ol-4 in Methyl-2-pentadien-2,4 über, Methyl-3-buten-1-ol-3 in Isopren. Dimethyläthylcarbinol gibt mit **HJ** oder Anilinbromhydrat erhitzt in 50proz. Ausbeute Trimethyläthylen.

Erwähnt seien noch Versuche von M. URION² über die thermische Zersetzung von α -Äthylen- α -glykolen und α -Ketolen in Gegenwart von Cu und Al_2O_3 (auf Bimsstein). Es wird sowohl Dehydratisierung wie auch Dehydrierung beobachtet. Aus Divinylglykol, $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}\text{:CH}_2$, entsteht bei 280° über Al_2O_3 in guter Ausbeute (23 g aus 50 g) Cyclopentenylformaldehyd. Cyclopentenyl-1-methylcarbinol, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$, wie auch das entsprechende -äthyl- und -n-propylcarbinol geben über Al_2O_3 bei 320° die Äthylene:



Dipropenylglykol, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\text{:CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}\text{:CH}\cdot\text{CH}_3$, führt unter der Einwirkung von Cu oder Al_2O_3 ebenfalls zu verschiedenen substituierten Fünferlingen. Weiterhin werden untersucht die Spaltung von Propionin, Acetol, Glycid und Brenztraubensäure.

Unter bestimmten Bedingungen kann durch katalytische Wasserabspaltung der Furankern erhalten werden. Aus Arabinose durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 erhielten W. E. STONE und B. TOLLENS³ das Furfurol und P. A. YODER und B. TOLLENS⁴ aus Schleimsäure durch Erhitzen mit konzentrierter H_2SO_4 Furfurandicarbonsäure.

i) Cyclische Alkohole.

Das *Cyclohexanol* läßt sich, wie J.-B. SENDERENS⁵ zeigt, gut nach den üblichen Methoden dehydratisieren. Mit konzentrierter H_2SO_4 erhitzt⁶ gibt Cyclohexanol in einer Ausbeute von 89% Cyclohexen, bei Destillation mit 3 Vol.-% $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sogar 92%. Beim Kochen von 100 g Cyclohexanol mit 8—10 g NaHSO_4 geht in anderthalb Stunden 82% Cyclohexen über⁷. Mit KHSO_4 verläuft die Reaktion langsamer. Von W. TREIBS und Mitarbeitern wird Cyclohexen durch Destillation des Alkohols über unglasierten **Tonscherben**⁸ bei 350 bis 400° oder im Autoklaven bei 300° gewonnen⁹. Auch über **japanischer saurer Erde**¹⁰ bildet sich aus Cyclohexanol bei 200° hauptsächlich Cyclohexen, bei 330° dagegen Methylcyclopentan. Wie besondere Versuche von H. INOUE¹⁰ zeigen, bildet sich das Methylcyclopentan aus Cyclohexen als Zwischenprodukt. Analog gibt o-Methylcyclohexanol bei 250° hauptsächlich Methylcyclohexane, bei 350° 20% Dimethylcyclopentan und 40% Methylcyclohexen. Die Isomerisation des 6- zum 5-Ring tritt bei höherer Temperatur auch bei Menthol ein. trans-2-Methylcyclohexanol gibt über P_2O_5 bei 140—230° ein Gemisch von 1-Methyl- und 3-Methyl-1-cyclohexen¹¹.

¹ J. Amer. chem. Soc. **36**, 987 (1914).

² Ann. Chimie (11) **1**, 5 (1934).

³ Liebigs Ann. Chem. **249**, 227 (1889).

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3446 (1901).

⁵ Ann. Chimie (9) **18**, 117 (1922); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **177**, 1183 (1923).

⁶ Laboratoriumsvorschrift: ASMUS: Organische Synthesen, S. 176.

⁷ J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **187**, 1102 (1928).

⁸ W. TREIBS, H. SCHMIDT: Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 459 (1928), S. 462.

⁹ W. TREIBS: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 942 (1934).

¹⁰ H. INOUE: Bull. chem. Soc. Japan **1**, 219 (1926); **9**, 353 (1934).

¹¹ CH. C. PRICE: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1847 (1939).

Brenzcatechit reagiert im Gegensatz zu Cyclohexanol sehr schwer mit $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, leicht dagegen *Resorcit* unter Bildung von $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien und einer gewissen Menge von $\Delta^{1,4}$ -Cyclohexadien. Bei der Spaltung von Chinit *überwiegt* die Bildung der $\Delta^{1,4}$ -Verbindung. Diese Homologen des Cyclohexanols lassen sich ebensogut mit NaHSO_4 dehydratisieren. Unter bestimmten Arbeitsbedingungen erhielt J.-B. SENDERENS¹ aus dem Chinit und dem Resorcit auch Δ^3 -Cyclohexenol; es wurden 100 g Cyclohexandiol mit 3 cem $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ destilliert (bei 150° Beginn des Siedens). Aus Brenzcatechit konnte Cyclohexenol nicht erhalten werden.

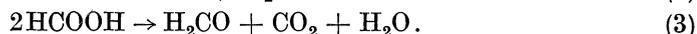
Von A. LACOURT² wird die Dehydratisierung verschiedener Methylcyclohexanole unter dem Einfluß von **p-Toluolsulfosäure**, **Camphersulfosäure**, **Ammoniumalaun**, **KHSO₄** bei Temperaturen von etwa 160° untersucht, desgleichen beim Arbeiten im Autoklaven. Im ersten Falle werden nur Cyclohexene erhalten, während beim Arbeiten unter Druck in geringer Menge auch Äther gebildet werden. Auch Cu, Ni und ThO₂ kann zur Dehydratation von Cyclohexanol verwandt werden³.

Cyclische Alkohole der Zusammensetzung C₄H₈O zeigen nach M. DOJARENKO⁴ Umwandlungs- und Zersetzungserscheinungen. Cyclopropylcarbinol gibt bei 350° und höher, wie auch Cyclobutanol bei 400° über Al₂O₃ viel Propylen, weniger Erythren und sehr wenig Cyclobutanon und Crotonaldehyd. Aus Allylcarbinol erhält man bei 400° die gleichen Produkte mit Ausnahme von Cyclobutanon. Auch die cyclischen Alkohole der Zusammensetzung C₅H₁₀O zeigen anormale Wasserabspaltungen⁵. So erhält man aus Methylcyclopropylcarbinol als Hauptprodukt α -Methylerythren, aus 1-Methylcyclobutanol Isopren und aus Cyclobutylcarbinol Cyclopenten. Das Verhalten einer Reihe von Cyclopentanolhomologen bei Gegenwart von wasserfreier **Oxalsäure** bei 130—135° ist von J. I. DENISSENKO⁶ untersucht worden.

2. Weitere Dehydratationsreaktionen.

a) Wasserabspaltung aus Ameisensäure.

Während im allgemeinen die Dämpfe der höheren Fettsäuren gegenüber höherer Temperatur sehr widerstandsfähig sind, wird die Ameisensäure leicht nach verschiedenen Richtungen hin gespalten. In Abhängigkeit von Temperatur und Katalysator⁷ kann die Spaltung einer Dehydrierung gleichkommen (1), zur H₂O-Abspaltung führen (2) oder auch, indem 2 Moleküle miteinander reagieren, neben CO₂ und H₂O Aldehyd gebildet werden (3).



Unter bestimmten Bedingungen, wenn unter den Spaltprodukten H₂CO und H₂ gleichzeitig vorliegen, kann der gebildete Aldehyd zum Methylalkohol reduziert werden.

Metallkatalysatoren wirken im allgemeinen dehydrierend. Nach P. SABATIER und A. MAILHE⁷ zersetzt **Palladiumschwamm** Ameisensäure bereits bei 110°,

¹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 180, 790 (1925).

² Bull. Soc. chim. Belgique 36, 346 (1927).

³ T. HARA: Mem. Coll. Engng. Kyoto Imp. Univ., A 9, 15, 405 (1926).

⁴ J. russ. physik.-chem. Ges. 58, 16 (1926).

⁵ M. DOJARENKO: J. russ. physik.-chem. Ges. 58, 27 (1926).

⁶ Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] 7 (69), 1357 (1937); 8 (70), 410 (1938). — J. I. DENISSENKO, A. D. NABER: Bull. Acad. Sci. URSS., Sér. chim. (russ.) 1937, 939.

⁷ P. SABATIER, A. MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 152, 1212 (1911).

bei 245° ist die Zersetzung eine vollständige. **Pt-Schwamm** spaltet von 120° ab. Entsprechend, nur bei höherer Temperatur, wirken **Cu**, **Ni**¹, **Cd** und **Au**. Die Spaltung von Ameisensäuredampf bei 210° in Berührung mit Metallen und verschiedenen Gläsern ist von C. H. D. CLARK und B. TOPLEY² näher untersucht worden. G. RIENÄCKER und Mitarbeiter³ haben die Spaltungsverhältnisse über **Au**, **Cu**, **Ag**, **Pd**, deren Mischkrystallen und Legierungen bearbeitet. Auch **ZnO** wirkt dehydrierend, bei 230° ist die Zersetzung lebhaft, gleichzeitig wird Formaldehyd gebildet⁴. **Fe** wie auch verzinnertes **Fe** zersetzt nach H. TROPSCH⁵ bei 355° nach (1), während bei 255° das verzinnerte **Fe** auch nach (2) spaltet. Die dehydrierende Wirkung des **PbO** geht nach I. J. ADADUROW⁶ nach Auftragen auf Birkenkohle, welche allein auch dehydrierend wirkt, in eine dehydratisierende über.

Bei Gegenwart von Katalysatoren, die **H₂O** abzuspalten vermögen, verläuft die Spaltung am glattesten ohne Nebenreaktionen bei **TiO₂**⁷ und **blauem Wolframoxyd** bei Temperaturen oberhalb 180°. Gleichzeitige Formaldehydbildung tritt bei **Al₂O₃**, **SiO₂**, **ZrO₂** und **UO₂** auf. **Al₂O₃** zersetzt nach H. TROPSCH⁸ bei 350 bis 435°, auch bei Gegenwart von Wasserdampf fast nur nach (2).

Andere Katalysatoren zersetzen nach verschiedenen Richtungen^{8, 9}. So verläuft nach P. SABATIER und A. MAILHE die Zersetzung über **ThO₂** bei 230° zu 79% nach (2) und zu je 10,5% nach (1) und (3), hierbei ist auch Methylalkohol nachzuweisen, dessen Menge oberhalb 350° weiter zunimmt. Bei **Mo₂O₅**, **CaO** und **FeO** herrscht Reaktion (1) vor, bei **MgO**, **CrO₃**, **MnO**, schwarzem Vanadin-oxyd, **BeO**, Bimsstein und **Holzkohle** Reaktion (2).

Durch Gegenwart verschiedener Katalysatoren kann die Ameisensäure auch in flüssigem Medium gespalten werden. So wirkt konzentrierte **H₂SO₄** dehydratisierend unter CO-Entwicklung; **H₂SeO₄** entsprechend, aber nur bei großem Überschuß (100:1) von **HCO₂H**, sonst unter Bildung von **CO₂**, wobei zu **Se** reduziert wird¹⁰.

Metalle wie **Rh** wirken dehydrierend¹¹, viel wirksamer ist nach Untersuchungen von E. MÜLLER und Mitarbeitern¹² **Os**. Auch die anderen Pt-Metalle lassen sich verwenden, insbesondere wenn diese in Form einer Verbindung¹³ zugesetzt werden, die erst durch die Ameisensäure zu Metall reduziert wird: **RuO₂**, **Rh₂O₃**, **Pd(OH)₂**, **Os(OH)₄**, **IrO₂** und **PtO₂**.

¹ Vgl. auch M. S. PLATONOW, W. I. TOMILOV: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] 8 (70), 346 (1938).

² J. physic. Chem. 32, 121 (1928).

³ G. RIENÄCKER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 487 (1934); Z. anorg. allg. Chem. 227, 353 (1936). — G. RIENÄCKER, W. DIETZ: Z. anorg. allg. Chem. 228, 65 (1936). — G. RIENÄCKER, G. WESSING, G. TRAUTMANN: Ebenda 236, 252 (1938).

⁴ Vgl. auch K. A. HOFMANN, H. SCHIBSTED: Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 1398 (1918).

⁵ Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 7, 1 (1925). — Vgl. auch J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 148, 927 (1909). — H. ADKINS, B. N. NISSEN: J. Amer. chem. Soc. 45, 809 (1924); 46, 130 (1924).

⁶ Chem. J. Ser. W, J. physic. Chem. [russ.] 5, 1139 (1934).

⁷ Vgl. auch B. B. WESCOTT, C. J. ENGELDER: J. physic. Chem. 30, 476 (1926).

⁸ H. TROPSCH: Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 7, 1 (1925).

⁹ P. SABATIER, A. MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 152, 1212 (1911).

¹⁰ R. DOLIQUE: Bull. Soc. chim. France (5) 2, 1489 (1935).

¹¹ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, H. DEBRAY: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 78, 1782 (1874).

¹² E. MÜLLER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 28, 307 (1922). — E. MÜLLER, J. KEIL: Ebenda 29, 395 (1923). — E. MÜLLER, W. LOERPABEL: Mh. Chem. 53/54, 825 (1929). — Vgl. auch G. BREDIG, S. R. CARTER, M. ENDERLI: Ebenda 53/54, 1023 (1929).

¹³ E. MÜLLER, FR. MÜLLER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 30, 493 (1924). — E. MÜLLER, K. SCHWABE: Ebenda 35, 165 (1929).

b) Wasserabspaltung aus Hydroperoxyden.

Nicht unerwähnt darf bleiben, daß eine Reihe von Hydroperoxyden unter dem Einfluß von Alkalien und einigen anderen Katalysatoren ebenfalls einen Zerfall unter H₂O-Abspaltung erleiden, unter Bildung von Aldehyden bzw. Ketonen¹. Tetralinperoxyd² beispielsweise gibt beim Erhitzen über frisch geschmolzenem KOH glatt H₂O ab, auch schon Erhitzen mit wässrigen Alkalien genügt in diesem Falle.

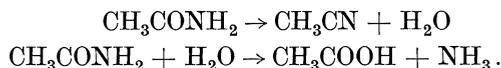
c) Wasserabspaltung aus Amiden und Oximen.

Sowohl die Amide wie auch die mit ihnen isomeren Oxime gehen bei der Dehydratation in Nitrile über. Die Wasserabspaltung aus den Amiden kann, wie R. S. BOEHNER und Mitarbeiter³ zeigen, leicht in Lösung durch Erhitzen mit Al₂O₃, Bimsstein, Sand, zerstoßenem Glas oder Graphit vorgenommen werden. Es werden Ausbeuten von etwa 60% der Theorie erhalten. Schlechte Ausbeuten an Nitril liefert nur das Formamid, und zwar über Al₂O₃ nur 7,8% der Theorie. Vollständige Zersetzung wird beim Überleiten von Dämpfen der Amide mit Luft über die genannten Katalysatoren bei 425° erreicht. Tabelle 7 bringt die bei der Verarbeitung von je 20 g Amid über verschiedene Katalysatoren erhaltenen Mengen Nitril in Prozenten der theoretisch möglichen Menge.

Tabelle 7. Dehydratation von Amiden.

Amid	Katalysator			
	Al ₂ O ₃	Bimsstein	Sand	Graphit
Acetamid	82,0	91,5	86,3	75,5
Propioamid	86,1	89,4	89,4	—
n-Butylamid	83,0	88,0	88,0	—
iso-Butylamid	—	91,2	—	—
iso-Valeramid	—	89,1	—	—
Caproamid	80,9	89,3	—	—
Benzamid	—	—	90,6	—

Über Ni werden die höheren Homologen des Formamids bei 400° ebenfalls hauptsächlich in die Nitrile umgewandelt⁴. Das hierbei gebildete Wasser bewirkt teilweise Spaltung des Amids in NH₃ und Säure. Essigsäure zersetzt sich weiterhin in gasförmige Produkte.



Dehydratationsversuche an Oximen sind von M. A. MAILHE und F. DE GODON⁵ ausgeführt worden. Über gefällte Tonerde und ThO₂ bei 350—380° geführt, geben die Aldoxime unter schwacher CO₂-Entwicklung in guter Ausbeute die entsprechenden Nitrile. Aus Isovaleraldoxim wird bei 350—370° Isovaleronitril, (CH₃)₂:CH·CH₂CN erhalten, aus CH₃(CH₂)₅CH:NOH über Al₂O₃ bei 350—360° oder über ThO₂ bei 340—360° CH₃(CH₂)₅CN. Bei Ketoximen führt die Reaktion zu gleichzeitiger Aufspaltung des Moleküls. Japanische saure Erde zersetzt Acetophenonoxim bei 180° in heftiger Reaktion⁶. An sauren Zersetzungs-

¹ Vgl. z. B. A. RIECHE: Alkylperoxyde und Ozonide. Dresden und Leipzig 1931.

² H. HOCK, W. SUSEMIHL: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 61 (1933), S. 67.

³ R. S. BOEHNER, C. E. ANDREWS: J. Amer. chem. Soc. **38**, 2503 (1916). — R. S. BOEHNER, A. L. WARD: Ebenda **38**, 2505 (1916).

⁴ A. MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4) **35**, 363 (1924).

⁵ J. Pharm. Chim. (7) **16**, 367 (1917); Bull. Soc. chim. France (4) **23**, 18 (1917).

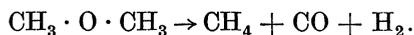
⁶ H. INOUE, Bull. chem. Soc. Japan **1**, 177 (1926).

produkten ließen sich nachweisen Essigsäure und Benzoesäure, an basischem Anilin und NH_3 und von neutralen Produkten Benzonitril, Acetophenon und Acetanilid. Entsprechend verhalten sich Benzophenonoxim und Menthonoxim.

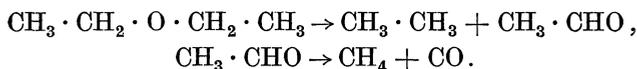
II. Abspaltung von Alkohol (bzw. Olefin und Wasser) aus Äthern und Acetalen.

a) Spaltung der Äther.

Die thermische Zersetzung der Äther in der Gasphase vollzieht sich, wie von C. N. HINSHELWOOD¹ nachgewiesen worden ist, unter CO-Abspaltung. Bei der Spaltung z. B. des Äthyläthers entsteht hauptsächlich CH_4 , etwas C_2H_4 und ein höherer Kohlenwasserstoff. Dimethyläther² zerfällt nach

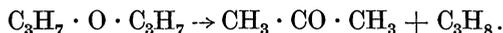


Bei Gegenwart von Jod hingegen verläuft die Zersetzungsreaktion bei den Äthern häufig ganz anders und anscheinend einfacher. Äthyläther³ zerfällt unter der katalytischen Wirkung des J nach



Beide Teilreaktionen sind monomolekular, wobei die Konstante der zweiten Reaktion zehnmal größer als die der ersten ist; sie sind der J-Konzentration proportional.

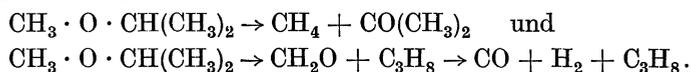
Die Zersetzung des Isopropyläthers⁴ verläuft unter der Wirkung des J nach



Kleine Mengen Alkylhalogenid, insbesondere die Jodide, wirken ebenfalls beschleunigend.

Die Wirkungsweise des J läßt sich dahin deuten, daß immer die Wanderung desjenigen H-Atoms katalysiert wird, das an ein dem O benachbartes C gebunden ist. Auf die thermische Zersetzung des Dimethyläthers übt J keinen Einfluß aus⁵.

Der thermische Zerfall des Methyläthers und seine Katalyse durch J bzw. Alkylhalogenid ist von P. A. K. CLUSIUS⁵ und W. URE und J. T. YOUNG⁶ untersucht worden. Methylisopropyläther⁵ zersetzt sich bei Gegenwart von J bei 450—520° gleichzeitig nach



Die Zersetzung des Methyl-tert-butyläthers⁵ zeigt einen unübersichtlichen Verlauf.

Erwähnenswert ist die Rolle, die Stickoxyd bei der Zersetzung von Äthern auszuüben vermag. Nach P. F. GAY und M. W. TRAVERS⁷ wird die Geschwindigkeit der Reaktion



durch sehr geringe Mengen von NO im gasförmigen System fast vollständig herabgesetzt. Mit steigender NO-Konzentration steigt die Reaktionsgeschwindigkeit

¹ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **114**, 84 (1927).

² C. N. HINSHELWOOD, P. J. ASKEY: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **115**, 215 (1927).

³ P. A. K. CLUSIUS, C. N. HINSHELWOOD: Nature **125**, 311 (1930); Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **128**, 82 (1930).

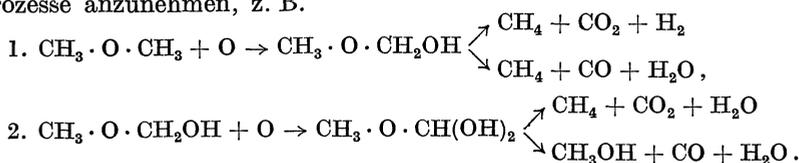
⁴ J. V. S. GLASS, C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] **1929**, 1804, 1815 (1929); Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **128**, 75 (1930). — K. CLUSIUS, C. N. HINSHELWOOD: Nature **125**, 311 (1930).

⁵ P. A. K. CLUSIUS: J. chem. Soc. [London] **1930**, 2607 (1931).

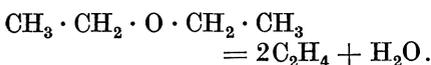
⁶ J. phys. Chem. **37**, 1169, 1183 (1933).

⁷ Nature [Paris] **136**, 546 (1936).

keit, nachdem sie zuerst sehr klein geworden ist, schnell an. Es sind hier Oxydationsprozesse anzunehmen, z. B.

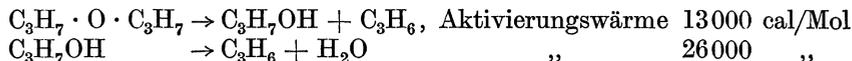


Aliphatische Äther werden über dehydratisierend wirkenden Katalysatoren in Olefine und H₂O gespalten. Von W. IPATIEV¹ wird gezeigt, daß Äthyläther, der sich ohne Katalysator erst bei 580° zu zersetzen beginnt, über Tonerde bei 330° unter reichlicher Äthylenbildung gespalten wird, wobei gleichzeitig Äthylalkohol auftritt. Im eisernen Rohr beginnt die Zersetzung erst bei 520°, wobei Aldehyd aus dem primär gebildeten Alkohol entsteht.

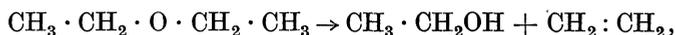


Von R. N. PEASE und C. C. YOUNG² ist die Dehydratation von Äthyläther über Al₂O₃ bei 275°, 300° und 350° bezüglich der gebildeten C₂H₄-Menge untersucht worden. Das Verhalten der höheren Äther entspricht ganz dem des Äthyläthers. So zersetzen sich nach K. KASHINA³

Äthyl-, Butyl-, Amyl- und Äthylbutyläther über japanischem saurem Ton bei niedriger Temperatur hauptsächlich in Olefin und Alkohol, oberhalb 300° dagegen fast gänzlich in Olefin und Wasser. Die Ausbeuten an Olefin betragen etwa 70—75%. Unter Verwendung von deutschem Bauxit, der nur dehydratisierend wirkt, ist von W. MARX⁴ die Kinetik des Zerfalls von Diäthyl-, Di-n-propyl- und Di-iso-propyläther bei höherer und geringerer Belegungsichte untersucht worden. Bei höherer Belegungsichte wirkt das im Verlauf der Reaktion entstehende Wasser hemmend, durch BaO ließ sich die Wirkung beseitigen. Abb. 10 zeigt den Verlauf der Spaltung des Di-iso-propyläthers an 0,5 g Katalysator. Als Aktivierungswärme des Diäthyläthers wird 31000 cal, des Di-n-propyläthers 26000 cal gefunden. Der Di-iso-propyläther zerfällt in 2 Stufen:



Durch wasserfreies Zinkchlorid werden die aliphatischen Äther nach Untersuchungen von H. W. UNDERWOOD jr. und G. C. TOONE⁵ bei höherer Temperatur in Alkohol und ungesättigten Kohlenwasserstoff zerlegt



¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 2986 (1904), S. 2994. — Vgl. auch J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séan es Acad. Sci. **146**, 1211 (1908); Bull. Soc. chim. France (4) **3**, 823 (1908); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **148**, 227 (1909).

² J. Amer. chem. Soc. **46**, 390 (1924).

³ Bull. chem. Soc. Japan **5**, 25 (1930).

⁴ Z. physik. Chem., Abt. B **23**, 33 (1933). — Vgl. auch C. N. HINSHELWOOD: Proc. Roy. Soc. [London] **114**, 84 (1927); **115**, 215 (1928) und J. V. S. GLASS, C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] **1929**, 1804, 1815 und die entsprechenden Versuche von H. DOHSE beim Äthylalkohol.

⁵ J. Amer. chem. Soc. **52**, 391 (1930).

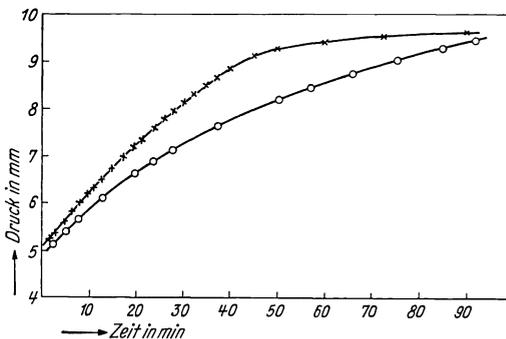


Abb. 10. Zerfall von Di-iso-propyläther an Bauxit. ○ = gehemmt, × = ungehemmt.

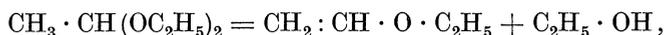
wonach der Alkohol zum Teil durch die anwesenden Säurechloride verestert, zum Teil durch HCl in Alkylchlorid übergeführt wird.

Diphenyläther, Anisol und Phenetol sind gegenüber $ZnCl_2$ beständig.

Im Vergleich mit der homogenen Zersetzungreaktion des Äthyläthers nach C. N. HINSHELWOOD untersuchen E. W. STEACIE und H. N. CAMPBELL¹ die heterogene Zersetzung von gasförmigem Äther an einem Pt-Draht bei 600—800°. Die Zersetzung verläuft auch am Pt wie eine homogene Reaktion; die Aktivierungswärme beträgt 52000 cal und ist innerhalb der Fehlergrenze die gleiche wie bei der homogenen Reaktion. Zusammenfassend wird festgestellt, daß Pt keinen Einfluß auf die Zersetzungreaktion ausübt. Diese Versuche finden durch Untersuchungen von H. A. TAYLOR und M. SCHWARZ² über die Zersetzung des Äthers an glühenden Pt- und W-Drähten bei Temperaturen zwischen 700 und 1000° eine Bestätigung. Die Wirkung des Pt besteht nur in einer Verdichtung der aktiven Moleküle. Für die Aktivierungswärme der Zersetzung des Dimethyläthers an Pt wird 67000 cal gefunden im Vergleich zu 58500 cal für die homogene Reaktion³.

b) Spaltung von Acetalen.

Acetale des Acetaldehyds sind von M. CABANAC⁴ bei 400° über ThO_2 , Al_2O_3 , blauem Wolframoxyd und Mn_2O_3 gespalten worden. Diäthylacetal zersetzt sich über ThO_2 nach



wobei weiterhin der Alkohol in kleinere Spaltstücke zerfällt. Dimethyl- und Dipropylacetal verhalten sich analog unter Bildung von Vinylmethyl- und Vinylpropyläther. Die drei anderen Oxyde ergaben geringere Ausbeuten und auch andere Nebenprodukte. So lieferten Al_2O_3 und blaues Wolframoxyd 95% Äthylen, Mn_2O_3 über 52% H_2 .

Höhere Acetale, sowohl Aldehyd- wie auch Ketonacetale, lassen sich nach Untersuchungen von F. SIGMUND und R. UCHANN⁵ über porösem Ton bei Temperaturen von 200—250° ebenfalls weitgehend in Alkohol und ungesättigten Äther spalten. Diese Reaktion wird durch Ni, das auf den Tonkatalysator fein verteilt ist, nicht merkbar gefördert. Önantholdiäthylacetal ergab beim Überleiten von 6 ccm Acetal in der Stunde über auf 200° erhitzte Tonstückchen ein Kondensat in einer Ausbeute von 79%. Neben dem abgespaltenen Alkohol hatte sich Amylvinyläther gebildet:



Tabelle 8 bringt die mit einer Reihe von Acetalen gewonnenen Resultate. Benzaldehyddiäthylacetal zeigt unter den angewandten Zersetzungsbedingungen keine Veränderung. Entsprechende Versuche⁶ mit Al_2O_3 als Katalysator bei Temperaturen von etwa 300° ergaben keine quantitativen Resultate, da Al_2O_3 stark absorbierend wirkt⁷.

¹ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **128**, 451 (1930). — Ein analoges Verhalten hat H. A. TAYLOR bei der Zersetzung von Aceton an Pt festgestellt; vgl. J. physic. Chem. **33**, 1793 (1929).

² J. physic. Chem. **35**, 1044 (1931).

³ E. W. R. STEACIE, H. A. REEVE: J. physic. Chem. **36**, 3074 (1932).

⁴ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **190**, 881 (1930).

⁵ Mh. Chem. **51**, 234 (1929).

⁶ F. SIGMUND, S. HERSCHDÖRFER: Mh. Chem. **58**, 268 (1931).

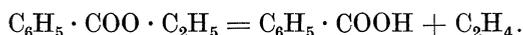
⁷ Vgl. ferner Consortium f. elektrochem. Ind.: F. P. 710 602, Chem. Zbl. **1932 I**, 1438; DRP. 560 354, ebenda **1932 II**, 3960. — Alkoholabspaltung über *Palladium-asbest*: I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 345 253, ebenda **1931 II**, 311.

Tabelle 8. Spaltung von Acetalen über Tonscherben.

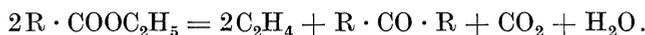
Acetal	Temperatur ° C	Spaltprodukt	Ausbeute %
Phenylacetaldehyddimethylacetal .	200	β -Methoxystyrol	36
Phenylacetaldehyddi-n-propylacetal	200	β -Propoxystyrol	70
Önantholdi-n-propylacetal	250	Amylvinyl-n-propyläther	70
Acetaldehyddiäthylacetal	250	Vinyläthyläther	60
Acetophenondimethylacetal	150	α -Methoxystyrol	86
Acetophenondi-n-propylacetal	250	α -Propoxystyrol	97

III. Abspaltung von Säuren (oder deren Zerfallsprodukten) aus Estern.

Von A. COLSON¹ wurde beobachtet, daß Benzoessäureäthylester beim Erhitzen im Rohr über 305° langsam in Benzoessäure und Äthylen gespalten wird.

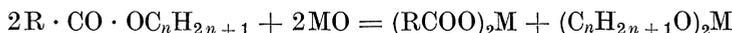


Analog zerfällt Benzoessäureamylester in Benzoessäure und Amylen. Auch Stearinsäureäthylester wird, wenn auch noch schwerer, gespalten. Nimmt man diese Spaltung in Gegenwart eines Katalysators vor, so bilden sich die Produkte der katalytischen Aufspaltung von Alkohol und Säure, wie von J.-B. SENDERENS² nachgewiesen worden ist. Versuche mit dem Äthylester der Isobuttersäure über Tonerde ergaben eine Aufspaltung nach



Entsprechend verhalten sich Äthylacetat, Äthylpropionat und Äthylbutyrat.

Auf Grund ihrer ausgeführten Untersuchungen über die Spaltung von Estern bei Gegenwart von oxydischen Katalysatoren (MO) unterscheiden P. SABATIER und A. MAILHE³ je nach der größeren oder geringeren Beständigkeit der sich bei der Primärreaktion



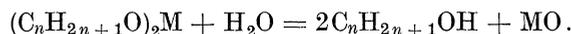
gebildeten Produkte: Salz $(RCOO)_2M$ und Alkoholat $(C_nH_{2n+1})_2M$ 3 Fälle. Die Ameisensäureester bilden eine Ausnahme.

1. Sowohl $(RCOO)_2M$ wie auch $(C_nH_{2n+1})_2M$ sind gegenüber dem anwesenden Katalysator MO bei der herrschenden Temperatur in gleichem Maße unbeständig. In diesen Fällen, beispielsweise über Tonerde, wird, wie von J.-B. SENDERENS gezeigt worden ist, ein symmetrisches Keton und ein Äthylenkohlenwasserstoff neben CO_2 und H_2O gebildet.



Falls der Äthylenkohlenwasserstoff gasförmig ist, nimmt er ein doppelt so großes Volumen ein wie die Kohlensäure. Liegt ein Methylester vor, so findet, wie zu erwarten, keine Wasserabspaltung statt, und es wird Methyläther gebildet.

2. Die Säure bzw. das Salz $(RCOO)_2M$ wird durch den anwesenden Katalysator MO leichter und schneller gespalten als der Alkohol. In diesen Fällen wirkt die gebildete Wassermenge auf eine äquivalente Menge Alkoholat ein, unter Rückbildung des Alkohols.



¹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 147, 1054 (1908).

² C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 148, 927 (1909). Bull. chim. France (4) 5, 480 (1909).

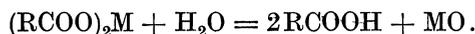
³ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 152, 494, 669 (1911).

Man gewinnt danach gegenüber der Reaktion des ersten Falles außer dem symmetrischen Keton, Äthylenkohlenwasserstoff und CO_2 noch Alkohol bei Fehlen von Wasser.

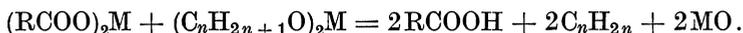


Ist der Äthylenkohlenwasserstoff gasförmig, so nimmt er ein gleiches Volumen wie die abgespaltene CO_2 ein. Nach diesem Schema verläuft die katalytische Zersetzung von beispielsweise Äthyl-, Propyl-, Isobutylacetat, Propylpropionat und Äthylcapronat über Thoriumoxyd bei 310° . Bei Beschleunigung der katalytischen Zersetzung durch Erhöhung der Temperatur verlaufen die Reaktionen wiederum mehr nach dem Schema 1. Beispielsweise werden Isobutylacetat und Äthylcapronat über ThO_2 bei 350° bzw. bei 360° nach 1 gespalten. Bei noch höherer Temperatur findet natürlich eine noch weitgehendere Zersetzung statt.

3. Der Alkohol bzw. das Alkoholat $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_2\text{M}$ wird von dem Katalysator stärker angegriffen als die Säure. In diesen Fällen wirkt das frei werdende Wasser auf die Säureverbindung ein unter Rückbildung der Säure.



Außerdem, wie beispielsweise bei der Einwirkung von Titandioxyd auf die Ester der Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure, findet man nur wenig Keton bei unbedeutender CO_2 -Entwicklung.



Wird unter vorliegenden Versuchsbedingungen betreffend Katalysator und Temperatur die Säure des Esters überhaupt nicht angegriffen, wie es beispielsweise bei Benzoesäure gegenüber ThO_2 oder TiO_2 der Fall ist, so wird die Gesamtmenge der Säure zurückgebildet. Beispielsweise zerfällt Äthylbenzoat bei 400° über ThO_2 in Benzoesäure und Äthylen, oder Äthylvalerat oberhalb 400° über Borsäureanhydrid in Äthylen und Valeriansäure.

Gegen die Annahme von P. SABATIER und A. MAILHE, daß die Zersetzung von beispielsweise Äthylacetat durch Al_2O_3 , TiO_2 und ThO_2 in spezifischer Weise katalysiert wird, indem je nach dem Katalysator verschiedene Spaltungsprodukte erhalten werden, haben sich H. ADKINS und A. C. KRAUS¹ gewandt. Danach wird der Verlauf der Zersetzung nicht durch die relative Unbeständigkeit der Salze und Säuren oder die des Alkohols bestimmt. Es werden Versuche mit Äthylacetat und Propylacetat über Al_2O_3 , TiO_2 und ThO_2 angestellt, aus denen geschlossen wird, daß für die Wirksamkeit des Katalysators die *Methode seiner Darstellung* maßgebend ist. Al_2O_3 -Präparate wurden u. a. auch erhalten durch Einwirkenlassen von Wasserdampf auf Alkoholate des Aluminiums, wie Aluminiumäthylat, -propylat usw. Es hat den Anschein, daß bei der Esterspaltung über Al_2O_3 große molekulare Poren des Katalysators die Abspaltung von CO_2 , kleine die Bildung von C_2H_4 begünstigen².

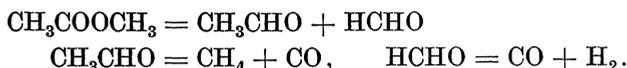
Aus β -Oxybuttersäureester wird nach H. ADKINS und K. FOLKER³ über Al_2O_3 Wasser abgespalten, wonach der gebildete Crotonsäureester in Essigester und Acetaldehyd hydrolysiert wird. Crotonsäureester selbst ist bei 325° über Al_2O_3 stabil, dagegen nicht 2,2-Dimethyl-3-oxy- und 2-Methyl-2-äthyl-3-oxybuttersäureester. Der Zerfall des *Methylacetats* läßt sich auch durch Jod kataly-

¹ J. Amer. chem. Soc. **44**, 385 (1922).

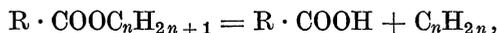
² H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **44**, 2175 (1922). — Vgl. dazu die Versuche von W. D. BANCROFT, A. B. GEORGE: J. phys. Chem. **35**, 2943 (1931) mit verschiedenen Al_2O_3 -Katalysatoren.

³ J. Amer. chem. Soc. **53**, 1420 (1931).

lyisieren. Nach S. BEIRSTOW und C. N. HINSHELWOOD¹ erfolgt der Zerfall bei 451° nach



Ester sekundärer Alkohole verhalten sich nach den Untersuchungen von A. MAILHE² wie die Ester primärer Alkohole. Die in Tabelle 9 wiedergegebenen Versuche sind bei Temperaturen unterhalb 400° ausgeführt worden. Sie ergeben als Hauptreaktion



daneben läuft die Nebenreaktion



Tabelle 9. Zersetzung von Estern sekundärer Alkohole.

Ester	Katalysator	Temperatur °C	Im Gas			In der Flüssigkeit außer dem Äthylenkohlenwasserstoff
			CO ₂ %	Äthylenkohlenwasserstoff	H ₂ %	
Essigsäure-i-propylester ...	Al ₂ O ₃	360	12	80 % Propen	12	Essigsäure, Ester u. a.
„ -sek-amylester ..	„	380	34	60 % Penten	—	Essigsäure, Ester u. a.
„ -sek-butylester ..	ThO ₂	380	52	47 % Buten	1	sek-Butylalkohol, Aceton, Ester u. a.
„ -sek-amylester ..	„	380	72	25 % Penten	3	sek-Amylalkohol, Ester u. a.
Benzoessäure-i-propylester .	„	400	—	Propen	—	Benzoessäure
Essigsäure-i-propylester ...	TiO ₂	370	18	64 % Propen	8	Essigsäure, Ester u. a.
„ -sek-butylester ..	„	400	40	50 % Buten	—	Essigsäure, Ester u. a.
„ -sek-amylester ..	„	400	55	30 % Penten	—	Essigsäure u. a.
Propionsäure-sek-butylester	„	380	18	78 % Buten	—	Propionsäure u. a.

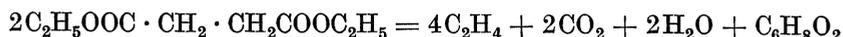
Über 400° tritt diese Nebenreaktion stärker hervor, außerdem finden weitere Zersetzungsreaktionen statt.

Orthoester werden je nach den vorliegenden Gruppen unter Alkoholabspaltung in Ketenacetale oder auch unter Ätherabspaltung in Ester übergeführt. So geben beispielsweise Orthoessigsäure- oder Orthopropionsäureäthylester über Aluminiumoxyd schon bei 75° (also 85° unterhalb des normalen Siedepunktes) Äther und die entsprechende Säure³.

Über Tonerde als Katalysator sind auch verschiedene Ester zweibasischer Säuren gespalten worden. So erhielt J.-B. SENDERENS⁴ beim Erhitzen von Oxalsäurediäthylester bei 360° neben Äthylen, Wasser, CO₂ und CO.



Bernsteinsäurediäthylester zerfällt bei 400° nach



¹ J. chem. Soc. [London] 1933, 1147; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 142, 77 (1933). — Dazu vgl. R. F. FAULL, G. K. ROLLEFSON: J. Amer. chem. Soc. 58, 1755 (1936).

² Caoutchouc et Guttapercha 22, 12937 (1925).

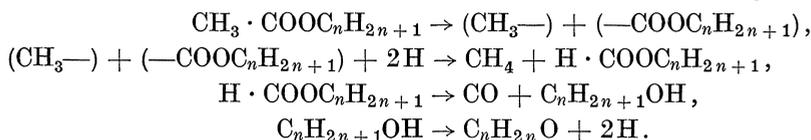
³ Vgl. u. a. F. SIGMUND, S. HERSCHDÖRFER: Mh. Chem. 58, 280 (1931).

⁴ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 146, 1211 (1908); Bull. Soc. chim. France (4) 3, 823 (1908).

unter Bildung von Tetrahydrochinon¹. L. MICHAELIS² erhielt bei 260° neben Äthylen und CO₂ Bernsteinsäureanhydrid. Aus Glutarsäurediäthylester bilden sich nach L. MICHAELIS bei 270° Äthylen, Glutarsäuremonoäthylester und Glutarsäure; aus Adipinsäurediäthylester wird bei 300—320° neben viel CO₂ ein stark saures Destillat erhalten.

Die Spaltung einiger Glyceride ist von F. L. SIMONS³ untersucht worden. Triacetin gibt über Thoriumoxyd, erhalten durch Glühen des Nitrats, bei 460° in der gewonnenen Flüssigkeit 21,0% Acrolein, 27,4% Essigsäure, 24,2% Diacetin und im Gas CO, CO₂, C_nH_{2n} und H₂. Tripropionin ergab ebenso bei 420° in der Flüssigkeit 4% Acrolein, 6,2% Crotonaldehyd, 14,5% Ameisensäure, 17,5% Essigsäure, 47,8% unzersetztes Tripropionin und gasförmige Produkte.

Der spezielle Fall der Esterspaltung durch Nickel ist von J. N. PEACE und C. N. OTT⁴ untersucht worden. Die Ester wurden über den Ni-Katalysator bei Temperaturen zwischen 300 und 725° geleitet, zum Teil unter Zusatz von H₂. Tabelle 9 bringt die Temperaturen des Beginnens der Zersetzung verschiedener Ester. Mit steigender Temperatur nimmt durchweg der Gehalt der Zersetzungsprodukte an CO₂ und CH₄ zu, der Gehalt an CO und H₂ ab. Freie Säuren oder andere flüssige Zersetzungsprodukte entstehen nicht. Zusatz von H₂ zum Esterdampf ändert die Natur und die Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte nicht; dagegen erwies sich das Alter des Katalysators von Einfluß. Für die Zersetzung der Acetate wird von J. N. PEACE und C. N. OTT nachstehendes Schema angenommen:



Außerdem findet Zersetzung des Aldehyds in CO und den nächstniederen Kohlenwasserstoff statt, zugleich kommt es durch Vereinigung von 2(CH₃-) zu Ätherbildung. Analog ist der Mechanismus der Zersetzung des Methylpropionats. Durch Zersetzungsversuche bei niederer Temperatur⁵, es werden HCOOCH₃, HCOOC₂H₅, CH₃COOCH₃, CH₃COOC₂H₅ und Alkohol bei 152°, 200°, 250° und 300° gespalten, wird das gewonnene Reaktionsschema gestützt.

Tabelle 10. Zersetzungstemperatur über Ni.

Ester	Temperatur °C	Ester	Temperatur °C
Methylacetat	310	Propylacetat	330
Äthylacetat	280	Methylpropionat	360

Das Gebiet der Zersetzung von Estern durch wasserfreies Zinkchlorid ist an einer sehr großen Zahl von Verbindungen von H. W. UNDERWOOD jr. und O. L. BARIL⁶ eingehend untersucht worden. Danach kann die Zersetzung der Ester ganz allgemein nach 3 Richtungen hin erfolgen:

1. $\text{R} \cdot \text{CO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \rightarrow \text{R} \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{C}_n\text{H}_{2n}$,
2. $\text{R} \cdot \text{CO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \rightarrow \text{RH} + \text{CO}_2 + \text{C}_n\text{H}_{2n}$,
3. $\text{R} \cdot \text{CO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \rightarrow \text{R} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1} + \text{CO}_2$.

Manche Ester liefern daneben etwas Alkylchlorid.

¹ J.-B. SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4) 5, 480 (1909).

² Bull. Soc. chim. Belgique 27, 227 (1913). ³ J. Amer. chem. Soc. 48, 1991 (1926).

⁴ J. phys. Chem. 28, 1201 (1924); 31, 102 (1927).

⁵ J. N. PEACE, H. J. WING: J. phys. Chem. 36, 703 (1932).

⁶ J. Amer. chem. Soc. 52, 395 (1930); 53, 2200 (1931); 57, 2729 (1935).

Einfache Ester, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylester, einbasischer aliphatischer Säuren werden auch beim mehrstündigen Erhitzen unter Rückfluß durch $ZnCl_2$ nicht angegriffen, während die Amylester, wenn auch langsam, in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff und die aliphatische Säure gespalten werden. Essigsäure-, Buttersäure- und Benzoesäure-isoamylester lieferten neben der Säure und Isopropyläthylen noch Polymerisationsprodukte. Zimtsäuredimethylester ergab unter den Zerfallsprodukten verschiedene Styrole. Malonsäurediäthylester lieferte unter anderem Essigsäureäthylester und n-Pentan. Die Zersetzungsgeschwindigkeit steigt mit dem Anwachsen der Zahl der C-Atome im Alkoholrest. Die Ester der aliphatischen Dicarbonsäuren werden alle zersetzt, die Säure reagiert mit dem $ZnCl_2$ unter Salzbildung und HCl-Entwicklung. Das HCl wiederum greift die in Freiheit gesetzten ungesättigten Kohlenwasserstoffe an unter Bildung von Alkylhalogeniden. So ergab Oxalsäurediäthylester beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ Äthylchlorid, Zinkoxalat, CO_2 und einen gesättigten Kohlenwasserstoff; entsprechend wird aus Bernsteinsäurediäthylester erhalten Äthylchlorid, Zinksuccinat und ein gesättigter Kohlenwasserstoff.

Ester einbasischer aromatischer Säuren liefern den Äthylenkohlenwasserstoff und die Säure, die wiederum in CO_2 und den gesättigten Kohlenwasserstoff zerfällt. So ergab Benzoesäureäthylester (30 g) nach Erhitzen mit $ZnCl_2$ während 2 Stunden Benzoesäure (7,5 g), Benzol (3 g), Äthylen (als Äthylbromid 2 g) und CO_2 . Entsprechend verhält sich Benzoesäuremethylester. Nicht angegriffen wurden Methyl- und Äthyl-m-nitrobenzoat.

Ist die aromatische Säure zweibasisch, so wird ein Anhydrid gebildet. Phthalsäureanhydrid wurde beispielsweise bei der Zersetzung des Phthalsäurediäthylesters und des Dimethyl- und n-Amylesters erhalten.

Alle, sowohl die aliphatischen wie die aromatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe erleiden Polymerisation, die mit wachsender Zahl der C-Atome im Molekül ansteigt.

Während Salicylsäuremethylester o-Kresol und CO_2 ergab, wird beim Salicylsäureäthylester außer o-Äthylphenol und CO_2 auch noch Phenol und Äthylen gebildet.

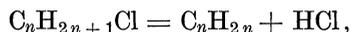
Von der großen Zahl der durch $ZnCl_2$ von H. W. UNDERWOOD jr. und O. L. BARIL gespaltenen Estern seien noch nachstehende genannt. Es zerfielen nach dem Schema 1 Benzylacetat, -butyrat und -benzoat, nach 1 und 2 iso-Propylbenzoat, Di-n-butylphthalat, nach 2 Dibutylcarbonat, Isoamylsalicylat, Methylmalonsäurediäthylester, nach 2 und 3 Chlorameisensäureäthyl- und -propylester und nach 3 Anthranilsäuremethyl- und äthylester.

Betreffs des Zerfalls des Diacetats des Acetaldehydhydrats, $CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$, in Aldehyd und Essigsäureanhydrid vgl. Abschnitt KLAGES, S. 342.

IV. Abspaltung von verschiedenen Atomen oder Molekülen.

a) Halogenwasserstoff.

Die Abspaltung von Halogenwasserstoff, die manche Ähnlichkeit mit der Dehydratation zeigt, kann entweder aus einem Alkylchlorid zu einem Äthylenkohlenwasserstoff führen:



oder aber es werden zwei Moleküle miteinander verknüpft.

Als Katalysatoren sind hauptsächlich die wasserfreien Metallhalogenide¹, wie $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlJ_3 ², $FeCl_2$, $FeCl_3$, $SbCl_3$, und die Chloride von Ba, Ni, Co, Pb,

¹ P. SABATIER, A. MAILHE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **141**, 238 (1905).

² Vgl. C. KEREZ: Liebigs Ann. Chem. **231**, 285 (1885).

Zn und Cd geeignet. Die katalytische Wirksamkeit verschiedener **Metalle**, wie Al, Ni¹, Cu, Au, Zn, und von **Metalloxyden**, insbesondere von Al₂O₃², ist auf eine primäre Bildung der entsprechenden Metallhalogenide zurückzuführen. Auch unglasiertes **Porzellan** läßt sich verwenden³.

Primäre *Alkylchloride* zerfallen schon bei Temperaturen von 260—300° bei Gegenwart eines Katalysators unter Bildung von Äthylenkohlenwasserstoffen; bei den sekundären und tertiären Alkoholen genügt eine noch niedrigere Temperatur. Die Bromide und Jodide erfordern eine etwas höhere Temperatur⁴, bis etwa 320°. Bei der praktischen Ausführung dieser Spaltungsreaktion muß, um eine weitgehende Wiedervereinigung des gebildeten Äthylenkohlenwasserstoffs mit der Halogenwasserstoffsäure zu vermeiden⁵, letztere in möglichster Nähe des mit dem Metallchlorid beschickten Rohres durch Waschen mit Wasser entfernt werden. Bei HBr und HJ ist die Neigung zur Wiedervereinigung eine noch viel größere als beim Vorliegen von HCl.

Von J.-B. SENDERENS⁶ ist die Spaltung verschiedener aliphatischer *Bromide* über Thoriumoxyd, Aluminiumoxyd und Kaolin eingehend untersucht worden. Isobutylbromid gibt über ThO₂ bei etwa 260° Isobutylene; die Rückbildung des Bromids erfolgt leicht. Das gleiche ist bei n-Butylbromid festzustellen, das sich schon in der Kälte aus Butylen und HBr zu bilden vermag. Weniger leichte Zurückbildung wird beim Äthylbromid, Propylbromid und iso-Propylbromid beobachtet. Auch aus diesen Versuchen von SENDERENS folgt, daß die Zerfallstemperatur bei den Bromiden höher liegt als bei den Chloriden. Die HBr-Abspaltung aus iso-Butylenbromid über **Metallen** (Ni, Zn, Al und Cu) hat N. I. MATUSSEWITSCH⁷ untersucht.

Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Stabilität der aliphatischen Monochlorkohlenwasserstoffe, wie W. F. FARAGHER und F. H. GARNER⁸ zeigen, bis zu Verbindungen mit 7 C-Atomen in der Kette ab. Dichlorverbindungen spalten ihr Chlor langsamer ab und zersetzen sich eher. Um eine Wiedervereinigung des Halogenwasserstoffs mit dem gebildeten Diolefin zu vermeiden, empfiehlt die Badische Anilin- und Soda-Fabrik⁹ das Arbeiten unter vermindertem Druck und Absorption des HCl aus den aus dem Kontakturm entweichenden Dämpfen mit Lauge und dergleichen. Es wird die Herstellung von Divinyl aus 2,3-Dibrombutan, CH₃ · CHBr · CHBr · CH₃, von 1-Methyl-1,3-butadien aus Dichlor-n-pentan und von Isopren aus Trimethylenbromid und -chlorid, aus 2,4-Dibrom-2-methylbutan und anderen Bromderivaten beschrieben.

Monochlororderivate des Cyclopentans und Cyclohexans geben Cyclopenten und Cyclohexen. Cyclohexanderivate spalten Cl leichter ab als nichtcyclische, aliphatische Verbindungen und diese wieder leichter als aromatische¹⁰.

Der Zerfall des Fluorocyclohexans in Cyclohexen und HF kann durch konzentrierte H₂SO₄, P₂O₅ und zahlreiche andere Stoffe katalytisch beschleunigt werden¹¹. Die Spaltung ist noch ausgeprägter als bei den sekundären aliphatischen Fluoriden.

¹ P. SABATIER, A. MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **138**, 407 (1904).

² J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **146**, 1211 (1908); Bull. Soc. chim. France (4) **3**, 823 (1908), S. 827.

³ W. F. FARAGHER, F. H. GARNER: J. Amer. chem. Soc. **43**, 1715 (1921).

⁴ P. SABATIER, A. MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **141**, 238 (1905).

⁵ Was in einzelnen Fällen auch zur Bildung von Isomeren des ursprünglichen Alkylchlorides führen kann.

⁶ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**, 2137 (1935).

⁷ Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] **7** (69), 1909 (1937).

⁸ J. Amer. chem. Soc. **43**, 1715 (1921).

⁹ DRP. 255 519 (1911).

¹⁰ W. F. FARAGHER, F. H. GARNER: J. Amer. chem. Soc. **43**, 1715 (1921).

¹¹ F. SWARTS: Bull. Acad. Roy. Belgique, Cl. Sci. (5) **22**, 105 (1936).

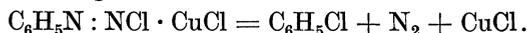
Acetylentetrachlorid gibt mit Chloriden der zweiwertigen Metalle, beispielsweise **Bariumchlorid** bei 300° reines Trichloräthylen¹; über ThO₂ erfolgt Zerfall bei etwa 390°². Bei der katalytischen Zersetzung des Heptachlorpropans³, CCl₃ · CCl₂ · CCl₂H, bildet sich bei 190—250° neben C₃Cl₆ noch C₂Cl₄ und CHCl₃. **Kupferchlorür** erweist sich bei dieser Reaktion als bedeutend aktiver als ZnCl₂ und BaCl₂.

Aus Benzylchlorid wird durch **Ferrichlorid** oder anderen wasserfreien Metallchloriden beim Erwärmen stürmisch HCl entwickelt unter Bildung einer harzigen Masse der Bruttoformel (C₆H₅ · CH)_n⁴. Entsprechend verhalten sich p-Br- und p-Cl-Benzylchlorid⁵.

Nicht unerwähnt darf die Rolle tertiärer Basen zur HCl-Abspaltung bleiben, wenn auch deren katalytische Wirkung durch ihre Rolle zur Bindung des HCl oder ganz allgemein von Halogenwasserstoffsäure überdeckt wird. So ist es in einer Reihe von Fällen gelungen⁶, HCl bzw. HBr durch Erhitzen, eventuell unter Druck, mit **Anilin**, **Pyridin**, **Chinolin** usw. abzuspalten.

b) Stickstoff.

Diazoniumsalze. Die Diazoniumsalze, Ar · N^V · N^{III} · X, ermöglichen durch Abspaltung eines Stickstoffmoleküls N₂ sehr wichtige Reaktionen. Ar bedeutet ein aromatisches oder heterocyclisches Radikal, X einen anorganischen Rest. Die N₂-Abspaltung wird durch **Cuprosalze** oder **Kupferpulver** in hervorragendem Maße beschleunigt. Das Benzoldiazoniumhydrat C₆H₅N:NOH in wässriger Lösung zeigt nach A. HANTZSCH⁷ schon bei 0° nach Zugabe von etwas Cu-Pulver lebhaft Stickstoffentwicklung unter Bildung von Phenol. Die große Bedeutung der Diazoniumverbindungen liegt aber in der bei Gegenwart von Cu-Pulver leichten und in der verschiedensten Weise möglichen Austauschbarkeit des Diazoniumrestes unter N₂-Abspaltung gegen andere Gruppen und Elemente. Man kann ausgehend von den aromatischen Aminen über die Diazoniumsalze zu den verschiedensten Substitutionsprodukten gelangen, indem die mit bestimmten anorganischen Resten hergestellten Diazoniumsalze in wässriger Lösung gespalten werden. So gibt Diazoniumchlorid in salzsaurer Lösung, wie T. SANDMEYER⁸ fand, mit einer Cu-Verbindung, am besten CuCl, versetzt, beim Erhitzen in glatter Reaktion Chlorbenzol. Hierbei ist die intermediäre Bildung einer Additionsverbindung anzunehmen, die bei höherer Temperatur zerfällt.



Diese nach SANDMEYER benannte Reaktion ist in der Folgezeit von ihm selbst und anderen Forschern in zahlreichen Fällen zur Anwendung gebracht worden.

Bei der praktischen Ausführung der Reaktion wird im allgemeinen so verfahren, daß die frisch bereitete Diazoniumsalzlösung in eine, je nach der vorliegenden Diazoniumverbindung, kochende oder kalte⁹, 10% Kupferchlorür¹⁰

¹ Chemische Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 263 457 (1912).

² Chemische Fabrik Buckau: DRP. 274 782 (1912).

³ J. BÖESEKEN, J. VAN DER SCHEER, J. G. DE VOOGT: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **34**, 78 (1914).

⁴ Vgl. u. a. Badische Anilin- und Soda-Fabrik: DRP. 280 595 (1913).

⁵ J. BÖESEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **23**, 98 (1904).

⁶ Vgl. z. B. O. WALLACH: Liebigs Ann. Chem. **245**, 191 (1888), S. 196. — A. KLAGES, S. HEILMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1447 (1904), S. 1453. — A. W. CROSSLEY: J. chem. Soc. [London] **58**, 1403 (1904).

⁷ A. HANTZSCH: Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 340 (1898).

⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 1633 (1884); vgl. weiterhin ebenda **17**, 2650 (1884); **18**, 1492 (1885); **22**, 2178 (1889); **23**, 1880 (1890).

⁹ H. ERDMANN: Liebigs Ann. Chem. **272**, 141 (1892).

¹⁰ S. FEITLER: Z. physik. Chem., Abt. A **4**, 66 (1889).

enthaltende wässrige HCl-Lösung gegossen wird. Entsprechend geben die Diazoniumbromide mit Bromwasserstoffsäure Brombenzole. Diese können nach SANDMEYER auch erhalten werden bei Ersatz des CuCl durch CuBr und von HCl durch H₂SO₄. Im Falle der Darstellung von Chlor- und Brombenzol wie auch in einigen anderen Fällen läßt sich, wie A. KORCZYŃSKI, W. MROZIŃSKI und W. VIELAU¹ zeigen, das CuCl durch die Halogenide des Ni und Co ersetzen. Wird eine wässrige Lösung von Benzoldiazoniumsulfat in Jodwasserstoffsäure eingetragen, so findet lebhaftes N₂-Entwicklung unter Bildung von Jodbenzol statt².

L. GATTERMANN³ konnte zeigen, daß bei den Diazoniumsalzen die N₂-Abspaltung und der Austausch der Diazoniumgruppen bei Gegenwart von Cu-Pulver des öfteren schon in der Kälte vor sich geht. Statt Cu-Pulver wird häufig Kupferbronze verwendet.

Je nach den vorliegenden Verhältnissen kann nach SANDMEYER oder nach GATTERMANN gearbeitet werden, um die Diazoniumgruppe oder die Amino-Gruppe durch einen anderen Rest auszutauschen. So läßt sich die CN-Gruppe durch Verwendung von *Kaliumkupfercyanür* (siehe Arbeit Hasse S. 493) nach SANDMEYER⁴ in den Benzolkern einführen. Aber auch Cu-Pulver nach GATTERMANN läßt sich hierzu verwenden⁵, wie auch zur Einführung des Isocyanäurerestes —N:C:O⁶. Rhodan, —S·CN, wird unter Verwendung von Cu⁷ oder noch besser mit Hilfe von Co⁸ eingeführt. Um die Aminogruppe durch die Nitrogruppe zu ersetzen, wird das Amin in verdünnter HNO₃ oder H₂SO₄ gelöst, unter Kühlung NaNO₂-Lösung hinzugefügt und das Gemisch auf aufgeschlämmtes Cu₂O gegossen⁹. Auch erhält man Nitroverbindungen in sehr guter Ausbeute durch Kochen der Doppelverbindung von Benzoldiazoniumnitrat und Quecksilbernitrat mit Cu-Pulver¹⁰. Der Sulfinsäurerest, —SO₂H, kann unter Verwendung von Cu-Pulver oder Cu-Salz¹¹, die Sulfogruppe, —SO₃H, durch Eintragen von Benzoldiazoniumsulfat in eine erwärmte Suspension von frisch gefälltem Cuprohydroxyd in viel wässriger schwefliger Säure¹² in den Benzolkern eingeführt werden.

Aliphatische Diazoverbindungen. Auch die Abspaltung von N₂ aus aliphatischen Diazoverbindungen wird in einigen Fällen, wie bei den Diazoniumsalzen, durch Cu¹³ erleichtert. So fand A. LOOSE¹⁴, daß Kupferbronze aus Diazoessigester N₂ zu entwickeln vermag. Arbeitet man mit trockener Ligroinlösung, so wird die Reaktion bei 60—70° lebhaft und führt in guter Ausbeute zum Fumarsäureester (siehe Abschnitt Hasse, S. 493):



¹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **171**, 182 (1920).

² P. GRIESS: Liebig's Ann. Chem. **137**, 76 (1866).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 1218 (1890).

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 2650 (1884); **18**, 1492 (1885).

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 1218 (1890).

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 1218 (1890). — L. GATTERMANN, A. CANTZLER: Ebenda **25**, 1086 (1892).

⁷ L. GATTERMANN, W. HAUSSKNECHT: Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 738 (1890).

⁸ A. KORCZYŃSKI, W. MROZIŃSKI, W. VIELAU: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **171**, 182 (1920).

⁹ T. SANDMEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 1494 (1887).

¹⁰ A. HANTZSCH, J. W. BLAGDEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 2544 (1900).

¹¹ L. GATTERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1136 (1899). — Baseler Chemische Fabrik: DRP. 130119 (1900).

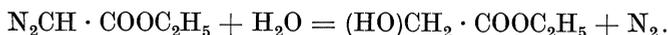
¹² L. LANDSBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 1454 (1890).

¹³ Vgl. u. a. J. BREDT, W. HOLZ: J. prakt. Chem. (2) **95**, 133 (1917). — T. CURTIUS, FR. SCHMIDT: Ebenda (2) **105**, 177 (1922).

¹⁴ J. prakt. Chem. (2) **79**, 505 (1909).

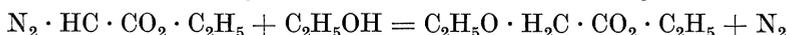
Die Zersetzung verschiedener Diazoessigesterderivate bei Gegenwart von **Platin** zur Erleichterung der N_2 -Abspaltung haben H. STAUDINGER und H. HIRZEL¹ untersucht.

Aber auch schon bei Gegenwart von verdünnten Säuren zerfällt der Diazoester sehr leicht unter Bildung von Glykolsäure²:



G. BREDIG³ und Mitarbeiter konnten zeigen, daß es sich hierbei um eine sehr empfindliche, durch **H-Ionen** katalysierte Reaktion erster Ordnung handelt. Bei konstanter Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffionenkonzentration proportional, wie an einer großen Zahl starker und schwacher, anorganischer und organischer, ein- und zweibasischer, gesättigter und ungesättigter Säuren nachgewiesen wurde. Es ist $k = k_H \cdot [H^+]$, wobei k_H ein von der Reaktion, von der Temperatur und dem Medium unabhängiger Proportionalitätsfaktor ist. In den untersuchten Konzentrationsgebieten, für starke Säuren der Konzentration 0,00182—0,000364 Mol/l und für schwache Säuren der Konzentration 0,0182—0,00364 Mol/l, ist $k_H = 38,5$. Bei sehr verdünnten Lösungen von Benzoe-, Salicyl-, Bernstein-, Malon-, Wein-, Fumar- und Maleinsäure, bei 0,00025—0,00099 Mol/l, finden jedoch M. DUBOUX und P. MATAVULJ⁴, daß k_H mit abnehmender Säurekonzentration kleiner wird. Neutralsalze stören den regelmäßigen Reaktionsverlauf und bewirken Nebenreaktionen; Alkohol übt einen verzögernden Einfluß aus. Im absolut alkoholischen System sind bereits sehr geringe Mengen Wasser von stark verzögerndem Einfluß⁵. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Reaktion ergab, daß bei Erhöhung der Temperatur um 10^0 die Reaktionsgeschwindigkeit um ungefähr das 2,5fache steigt. Die Untersuchung der durch Protonen und **Deutonen** katalysierten Zersetzung des Diazoessigesters durch PH. GROSS, H. STEINER und F. KRAUSS⁶ ergab in reinem D_2O eine dreimal so große Hydrolysegeschwindigkeit wie in reinem Wasser. Die Geschwindigkeitszunahme rührt im wesentlichen von einer kleineren Nullpunktenergie des reagierenden Komplexes im D_2O her.

Die Diazoesterzersetzung in absolut alkoholischer Lösung:



wird gleichfalls durch Säure katalysiert, wobei anzunehmen ist⁷, daß hierbei nicht nur H-Ionen oder H-Komplexionen als Katalysatoren wirksam sind, sondern auch undissoziierte Säuremoleküle bzw. ihre Alkoholkomplexe. Beispielsweise wirkt ein Molekül undissoziierter Salzsäure zweimal so stark katalytisch als ein H-Ion. Die katalytische Zersetzung des Diazoacetations in wässriger Lösung, die zu Glykolation und N_2 führt, wird, wie C. V. KING und E. D. BOLINGER⁸ zeigen, außerordentlich stark durch **H-Ionen** katalysiert. Die

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 2522 (1916).

² Vgl. TH. CURTIUS: Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2230 (1883); J. prakt. Chem. (2) **38**, 396 (1888).

³ G. BREDIG, W. FRAENKEL: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **11**, 525 (1905). — W. FRAENKEL: Z. physik. Chem., Abt. A **60**, 202 (1907).

⁴ Helv. chim. Acta **17**, 245 (1934).

⁵ G. BREDIG, W. FRAENKEL: Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1756 (1906). — W. S. MILLAR: Z. physik. Chem., Abt. A **85**, 129 (1913). — H. BRAUNE: Ebenda **85**, 170 (1913).

⁶ Trans. Faraday Soc. **32**, 877 (1936); **34**, 351 (1938). — In Mikrochim. Acta [Wien] **1**, 87 (1937) wird eine Mikromethode zur Messung der Zerfallsgeschwindigkeit des Diazoessigesters angegeben.

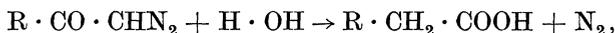
⁷ G. BREDIG: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **18**, 535 (1912). — H. C. S. SNETHLAGE: Ebenda **18**, 539 (1912).

⁸ J. Amer. chem. Soc. **58**, 1533 (1936).

molare Katalysenkonstante des $[\text{H}_3\text{O}]^+$, $3,57 \cdot 10^8$, ist die höchste, welche für irgendeine Reaktion bekannt geworden ist. Vergleichsweise beträgt die Katalysenkonstante des neutralen Diazoessigestertermoleküls nur 13,6. Bei der Katalyse durch **Phenol**, **Ammoniumion**, **Piperidiniumion**, **sekundäres Phosphation** und **Essigsäure** zeigen sich Anomalien. Die molaren Katalysenkonstanten nehmen mit wachsender Basenkonzentration, aber auch mit wachsender Säurekonzentration zu.

H. STAUDINGER und A. GAULE¹ stellen bei der Untersuchung der N_2 -Abspaltung aus verschiedenen aliphatischen Diazoverbindungen gleichfalls einen starken Einfluß der Säurestärke auf die Zerfallsgeschwindigkeit fest. Hierbei zeigte es sich, daß Diazoverbindungen, die kein Carbonyl der Diazogruppe benachbart enthalten, Säuren gegenüber am unbeständigsten, solche mit einer Carbonylgruppe beständiger und solche mit zwei Carbonylen am beständigsten sind.

Diazoketone, die durch F. ARNDT und Mitarbeiter leicht zugänglich geworden sind, lassen sich bei Gegenwart von fein verteiltem **Silber** (insbesondere kolloidem Ag), **Platin** oder **Kupfer** leicht spalten:



wobei Wanderung des Radikals R und Anlagerung der jeweils vorliegenden Spaltstücke des H_2O , Alkohols, Ammoniaks usw., je nachdem ob die Bildung der nächsthöheren Säure, deren Ester oder Amid gewünscht wird, erfolgt².

Triphenylmethanazobenzol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ fängt bei 110° an, N_2 abzuspalten unter Bildung von Tetraphenylmethan. Wie M. GOMBERG³ fand, kann bei Zugabe von wenig **Kupferbronze** die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur ausgeführt werden und verläuft dann bei 105° schon sehr stürmisch. **Platinmohr** wirkt ähnlich.

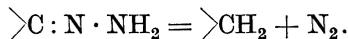
Auch die Zersetzung von Triazenen, beispielsweise von Dimethyltriazen, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, kann durch Metalle, wie fein verteiltes **Pt**, beschleunigt werden⁴.

Phenylhydrazin wird bei Gegenwart von **Kupfer-(I)-halogeniden** unter Entwicklung von N_2 und NH_3 gespalten⁵. Hierbei wirkt CuCl stärker als CuBr , und dieses ist wieder stärker als CuJ .

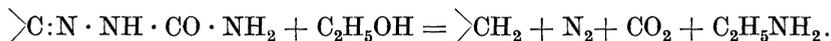


In allen Fällen scheinen Zwischenprodukte zu entstehen, wie solche auch erhalten worden sind bei der Spaltung des Phenylhydrazin mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und auch CuCN ⁶.

Die Zersetzung von Hydrazonen der Aldehyde und Ketone wird durch **Natriumäthylat**, dessen anzuwendende Menge unwichtig ist, katalytisch beschleunigt.



Zur Umsetzung genügt im allgemeinen 6—8stündiges Erhitzen der Hydrazone, wobei ihre Isolierung nicht einmal notwendig ist, auf 160° . Entsprechend zerfallen auch die Aldehyd- oder Ketonsemicarbazone beim Erhitzen mit Natriumäthylat, wobei die Hydrazone als Zwischenprodukte auftreten.



¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1898 (1917).

² F. ARNDT, B. EISTERT: Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 200 (1935). — Vgl. auch L. WOLFF: Liebigs Ann. Chem. **394**, 23 (1912).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 2043 (1897).

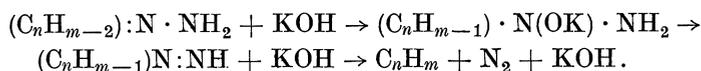
⁴ O. DIMROTH: Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 3905 (1906).

⁵ A. E. ARBUSOW, W. M. TICHWINSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2295 (1910); J. russ. physik.-chem. Ges. **45**, 69 (1913).

⁶ R. DE JERSEY FLEMING STRUTHERS: Proc. Chem. Soc. **21**, 95 (1905).

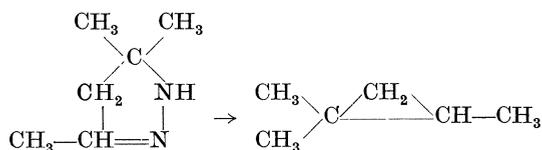
Diese zum Ersatz des Sauerstoffatoms in Ketonen und Aldehyden durch Wasserstoff ausgearbeitete Verfahren sind, wie L. WOLFF¹ zeigen konnte, bei aliphatischen und aromatischen, überhaupt cyclischen Ketonen und Aldehyden, ferner bei Ketonensäuren anwendbar.

Die Umwandlung der Hydrazone von Aldehyden und Ketonen unter N₂-Abspaltung in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe kann nach N. KISHNER² auch durch Erhitzen mit wenig gepulvertem Ätzkali, eventuell unter Zusatz von platinieren Tonstückchen, erreicht werden. Man erhält immer den durch Ersatz des CO des Ketons durch CH₂ gebildeten Kohlenwasserstoff. Die Reaktion ist einer sehr großen Anwendbarkeit fähig. Sie ist von N. KISHNER in einer großen Zahl von Fällen durchgeführt worden; aber auch andere Forscher³ haben sich mehrfach dieser Reaktion bedient. So lassen sich nach N. KISHNER⁴ Hydrazone durch Kochen mit festem KOH in Kohlenwasserstoffe und N₂ spalten, wobei als Reaktionsmechanismus nachstehender Weg angenommen werden kann:



Beispielsweise gibt das Hydrazone des Pinakolins Trimethyläthylmethan⁵, Acetylcyclobutan über die Hydrazinverbindung Äthylcyclobutan⁶. Weiterhin wird erhalten aus 1,3-Methylcyclohexanonhydrazon in einer Ausbeute von 54% Methylcyclohexan, aus Thujonhydrazon Thujan, aus Campherhydrazon Camphan, aus Fenchonhydrazon Fenchan und aus Cyclohexanonhydrazon Cyclohexan. Aus Ionon läßt sich über die Hydrazinverbindung das α -Ionan⁷ gewinnen, wie auch aus dem Pseudoionen das Pseudoionan⁷ oder aus dem Caron das Caran⁸.

Als Beispiel der Spaltung eines Hydrazons mit einer Seitenkette sei Furfurol erwähnt. Furfurol kann über das Hydrazone in das α -Methylfuran⁹ übergeführt werden. Pyrazoline, die als cyclische Hydrazone betrachtet werden können, lassen sich durch Erhitzen mit KOH in Gegenwart von Pt-Asbest im Rohr in Cyclopropanderivate überführen¹⁰. So geht beispielsweise Trimethylpyrazolin in 1,1,2-Trimethylcyclopropan über:



¹ Liebigs Ann. Chem. **394**, 86 (1912). — Siehe weiterhin L. WOLFF, E. THIELEPAPE: Ebenda **420**, 275 (1920). — E. THIELEPAPE: Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 136 (1922). — E. THIELEPAPE, O. SPRECKELSEN: Ebenda **55**, 2929 (1922). — F. EISENLOHR, R. POLENSKE: Ebenda **57**, 1639 (1924).

² J. russ. physik.-chem. Ges. **42**, 1198 (1910).

³ Vgl. u. a. P. RABE, E. JANTZEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 925 (1921). — E. P. KOHLER, L. L. STEELE: J. Amer. chem. Soc. **41**, 1093 (1919).

⁴ J. russ. physik.-chem. Ges. **43**, 582 (1911). — Vgl. auch A. A. BALANDIN, D. N. WASSKEWITSCH: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **6** (68), 1878 (1936).

⁵ N. KISHNER: J. russ. physik.-chem. Ges. **47**, 1111 (1915).

⁶ N. KISHNER: J. russ. physik.-chem. Ges. **45**, 973 (1913).

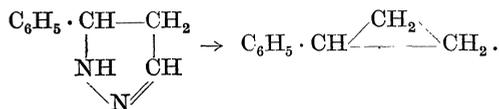
⁷ N. KISHNER: J. russ. physik.-chem. Ges. **43**, 1398 (1911).

⁸ N. KISHNER: J. russ. physik.-chem. Ges. **43**, 1554 (1911).

⁹ N. KISHNER: J. russ. physik.-chem. Ges. **43**, 1563 (1911); Zersetzung weiterer Hydrazone vgl. ebenda **44**, 1754 (1912); **45**, 1779 (1913).

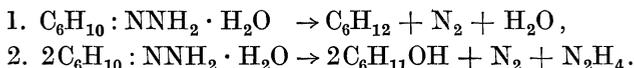
¹⁰ N. KISHNER: J. russ. physik.-chem. Ges. **44**, 165, 849 (1912). — Vgl. auch KOHLER, STEELE: J. Amer. chem. Soc. **41**, 1093 (1916).

oder das aus Zimtaldehyd und Hydrazinhydrat erhaltene Phenylpyrazolin in Phenylcyclopropan¹:



Ebenso führt das durch Einwirkung von Hydrazin auf Benzalacetophenon erhaltene 3,5-Diphenylpyrazolin zu 1,2-Diphenylcyclopropan².

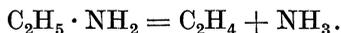
Um einen Einblick in die Kinetik der katalytischen Zersetzung der Hydrazone, wie sie von L. WOLFF und N. KISHNER durchgeführt wird, zu erhalten, untersuchten A. A. BALANDIN und D. N. WASSKEWITSCH³ den Fall der Zersetzung von Cyclohexylidenhydrazinhydrat in Dekalin als Verdünnungsmittel und die Bildung von Cyclohexanol. Summarisch geht die Reaktion nach:



Die Zersetzung erfolgt über eine Zwischenverbindung, ein Diimin, dessen Halbwertszeit 34,5 Sekunden beträgt. Die errechneten Aktivierungswärmen der Zersetzung des Cyclohexylidenhydrazinhydrates betragen bei Gegenwart von reinen Katalysatoren oder deren Gemische für Pt 43500 cal, für KOH 20200 cal, für Pt + KOH (1 : 10) 18300 cal und für Pt + KOH (1 : 50) 12400 cal. Bei Abwesenheit des Katalysators geht das Cyclohexylidenhydrazinhydrat langsam in Dicyclohexyldiazin über.

c) Ammoniak und Anilin.

Aus primären, sekundären und tertiären Aminen vermag Nickel unter Bildung ungesättigter Verbindungen öfters NH_3 abzuspalten. So konnten P. SABATIER und G. GAUDION⁴ zeigen, daß Äthylamin über Ni Äthylen gibt.



Fast stets treten mehr oder weniger weitere Zersetzungsprodukte auf. So zerfällt auch das Äthylen über Ni bei 300° weiter in C, Methan, H_2 und Äthan. Wird Äthylamindampf bei 500° über Kaolin geleitet, so findet nach F. W. UPSON und L. SANDS⁵ Zersetzung zu NH_3 , HCN, C_2H_2 und wahrscheinlich auch CH_3CN neben kleinen Mengen H_2 und N_2 statt. Bei 700° entsteht mehr C_2H_2 , weniger C und kein HCN. Propylamin liefert bei 700° hauptsächlich Nitril, NH_3 , C und Kohlenwasserstoffe neben kleinen Mengen von HCN und der Elemente. Niedrigere aliphatische Amine werden über Ni gleichzeitig zu Nitrilen dehydriert. Das gleiche ist beim Benzylamin zu beobachten. Dieses zerfällt bei 300—350° zum Teil in Toluol und Ammoniak, während ein anderer Teil Nitril liefert⁶.



Isoamylamin gibt über Ni bei 300° neben NH_3 Isovaleriansäurenitril und Iso-pentan. Diisoamylamin bei 320—330° über fein verteiltes Ni geleitet gibt Isoamylen, Isovaleronitril und Triisoamylamin bei gleichzeitiger NH_3 -Abspaltung⁷.

¹ N. KISHNER: J. russ. physik.-chem. Ges. **45**, 949 (1913); vgl. weiter ebenda **45**, 957, 987 (1913); **47**, 1819 (1915); **50**, 1 (1918).

² N. KISHNER: J. russ. physik.-chem. Ges. **47**, 1102 (1915).

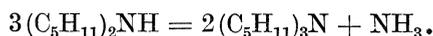
³ Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **6** (68), 1878 (1936).

⁴ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **165**, 309 (1917).

⁵ J. Amer. chem. Soc. **44**, 2306 (1922).

⁶ P. SABATIER, G. GAUDION: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **165**, 224 (1917).

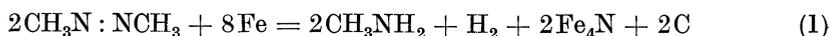
⁷ A. MAILHE, F. DE GODON: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **165**, 557 (1917); Bull. Soc. chim. France (4) **21**, 288 (1917).



Diese Reaktion der Bildung von Nitril derselben Kohlenstoffzahl, wie das Amin sie besitzt, läßt sich ganz allgemein bei sekundären und tertiären aliphatischen Aminen durchführen¹.

Aromatische Amine, wie Anilin und Toluidin, sind bis 350° in Gegenwart von Ni noch beständig. Erst gegen 500° tritt NH₃-Entwicklung ein bei gleichzeitiger vollständiger Zerstörung des Moleküls².

In einigen Fällen läßt sich eine NH₃-Abspaltung durch Eisen-Katalysatoren beschleunigen. So zeigen P. H. EMMETT und R. W. HARKNESS³, daß die Zersetzung von Azomethan durch Ag und Pt nicht beeinflußt wird, dagegen wirkte ein Fe-Katalysator bei 280° beschleunigend. Die Zersetzungsgase bestehen aus NH₃ und H₂ neben kleinen Mengen von CH₄, C₂H₆ und N₂. Der Reaktionsverlauf kann durch nachstehende Gleichungen wiedergegeben werden:

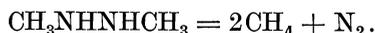


Reaktion (1) läuft im Gegensatz zu (2) und (3) sehr rasch ab. Die katalytische Zersetzung des Monomethylamins erfolgt bei Gegenwart des Fe-Katalysators bei 250° im Sinne der Gleichung (2). Ohne Katalysator ist das Amin noch bis 350° beständig.

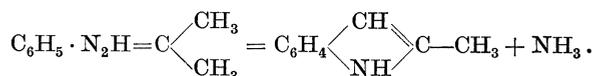
Die katalytische Zersetzung von Dimethylhydrazin ähnelt der von CH₃N : NCH₃. Als Primärreaktion nehmen P. H. EMMETT und R. W. HARKNESS an:



Die rein thermische Zersetzung bei 320—350°, die als homogene Reaktion erster Ordnung abläuft, verläuft zu 60% nach:



Eine Reaktion weiterer Anwendbarkeit ist die von E. FISCHER⁴ aufgefundene Bildung von Indolderivaten aus *Phenylhydrazonen* unter Abspaltung von NH₃ durch Schmelzen derselben mit ZnCl₂. Die Methode ist brauchbar für die primären und sekundären aromatischen Hydrazine, ferner für alle gesättigten Ketone und Ketonsäuren, welche neben dem Carbonyl ein Methyl oder Methylen enthalten, und endlich für die Mehrzahl der Aldehyde:



Entsprechend wird aus Phenylhydrazonen anderer aliphatischen Aldehyde und Ketone mit niedrigem C-Gehalt über CuCl, CuBr oder auch PtCl₂ und ZnCl₂ NH₃ abgespalten unter Bildung substituierter Indole⁵. So liefert das Methyläthylketon im Laufe von 2—3 Stunden bei 180—230° bei Gegenwart von etwas CuCl (0,1 g auf 50 g Hydrazon) unter NH₃-Entwicklung 2,3-Dimethylindol; Aus-

¹ A. MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **166**, 996 (1918).

² P. SABATIER, G. GAUDION: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **165**, 309 (1917).

³ J. Amer. chem. Soc. **54**, 538 (1932).

⁴ E. FISCHER, FR. JOURDAN: Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 559 (1884). — E. FISCHER: Ebenda **19**, 1563 (1886); Liebigs Ann. Chem. **236**, 116, 126 (1886).

⁵ A. ARBUSOW, W. TICHWINSKI: J. russ. physik.-chem. Ges. **45**, 69, 70 (1913). — A. ARBUSOW, A. FRÜHAUF: Ebenda **45**, 694 (1913). — A. ARBUSOW, P. WAGNER: Ebenda **45**, 697 (1913). — A. ARBUSOW, N. CHRUTZKI: Ebenda **45**, 699 (1913).

beute 60%. Tabelle 8 bringt eine Reihe von Spaltungsreaktionen verschiedener Phenylhydrazone.

Tabelle 11. Spaltung von Phenylhydrazonen.

Phenylhydrazon des	Temperatur °C	Spaltungsprodukt
Methyläthylketon	180—230	2,3-Dimethylindol
Propionaldehyd	180	3-Methylindol
Methylpropylketon	185—210	Propylindol
Dipropylketon	159—160	Äthylpropylindol
Acetylaceton (Bisphenylhydrazon)	180—190	1-Anilino, 2,3-dimethyl pyrrol. + Anilin

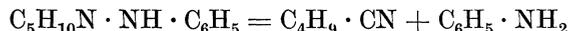
Das p-Tolyldiazon des Propionsäurealdehyds gibt bei 170—180° im Laufe von 2—3 Stunden 3,5-Dimethylindol.

Von H. INOUE und K. ISHIMURA¹ ist die Wirkung japanischer saurer Erde auf Cyclohexylamin und dessen Derivate untersucht worden. Bei 350° wird aus dem Amin bzw. seinem Methylderivat zunächst ein Molekül NH₃ abgespalten unter Bildung von Cyclohexen, bzw. des Methylderivates. Aus ersterem bildet sich unter Isomerisation zum Fünfring Methylcyclopentan, aus den Methylcyclohexenen Dimethyl- und Äthylcyclopentan, welches teilweise weiter zum Methylcyclopentan abgebaut wird. Die japanische Erde wirkte also auch in anderen hydrierend.

Säureamide aliphatischer und aromatischer Amine, deren katalytischer Zerfall von A. MAILHE untersucht worden ist, geben gleichfalls NH₃ neben CO und anderen Zersetzungsprodukten².

In gleicher Weise wie aus aliphatischen Aminen durch Ni Ammoniak abgespalten wird, kann aus alkylierten Anilinen das Anilin durch Nickel abgespalten werden. So erhielten P. SABATIER und G. GAUDION³ aus Methylanilin und Dimethylanilin über Ni bei 350° Anilin, Methan und Kohle, aus Äthylanilin Anilin, Äthan, Methan, Kohle und H₂. Das im letzteren Falle zu erwartende Äthylen wird unter der Einwirkung des Ni vollständig zerstört. Diäthylanilin verhält sich ebenso.

Unter Anilinabspaltung verläuft auch die Bildung von Nitrilen aus den Phenylhydrazonen der höheren aliphatischen Aldehyde bei Gegenwart von Salzen, wie CuCl, PtCl₂, ZnCl₂ u. a. Wie ARBUSOW⁴ fand, gibt die nach



verlaufende Reaktion bei den niederen Fettderivaten nur geringe Ausbeuten, sehr gute Ausbeuten hingegen bei den höheren. Beispielsweise liefert das Hydrazon des Önanthol mit etwas CuCl (0,1 g auf 19 g Hydrazon) bei 180—210° neben Anilin Önanthensäurenitril in einer Ausbeute von 60%. Weniger gut war die Ausbeute bei der katalytischen Gewinnung von Isovaleriansäurenitril und von Isobuttersäurenitril. Die gleichzeitige Indolbildung ist gering.

d) Schwefelwasserstoff.

In entsprechender Weise, wie es möglich ist, aus primären Alkoholen Wasser unter Bildung von Äthern und Äthylenkohlenwasserstoffen abzuspalten, gelingt es, Mercaptane katalytisch zu zersetzen. P. SABATIER und A. MAILHE⁵ konnten

¹ Bull. chem. Soc. Japan 9, 423 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 1225.

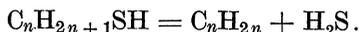
² Vgl. die Abspaltung von CO S. 212.

³ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 165, 309 (1917).

⁴ J. russ. physik.-chem. Ges. 45, 74 (1913).

⁵ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 150, 1569 (1910).

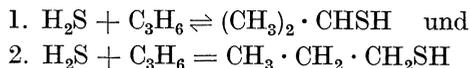
zeigen, daß Mercaptane, beispielsweise über **Cadmiumsulfid**, bei niederer Temperatur unter Kondensation zweier Mercaptanmoleküle alkylierte Sulfide geben, bei höherer Temperatur jedoch in Äthylenkohlenwasserstoff und H_2S zerfallen.



Während bei 320° aus Äthylmercaptan Äthylsulfid gebildet wird, tritt bei 380° vollständige Spaltung in Äthylen und H_2S ein. Als Zwischenprodukte sind unbeständige Cadmiumthiolate anzunehmen, welche in Abhängigkeit von der Temperatur in Alkylsulfide oder Äthylenkohlenwasserstoffe unter Rückbildung des CdS zerfallen. Die Bildung von Cadmiumthiolaten läßt sich an der Farbänderung des CdS erkennen.

Sekundäre Mercaptane liefern ebenfalls Alkylsulfide; ihre Tendenz zur Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist ausgeprägter. Isoamylmercaptan gibt bei 360 — 380° über CdS Isoamylsulfid und H_2S , bei höherer Temperatur als 400° entsteht bei der Zersetzung hauptsächlich Amylen. Aus Cyclohexylmercaptan, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SH}$, bildet sich gegen 300° 12—15% Cyclohexylsulfid und H_2S ; bei höherer Temperatur entsteht ausschließlich Cyclohexen.

Von FR. T. BARR und D. B. KEYES¹ sind die Gleichgewichte im System Schwefelwasserstoff-Propylen-Isopropylmercaptan-n-Propylmercaptan untersucht worden. Es wurden bei 250, 275 und 300° über **Nickelsulfid** auf Kieselgur als Katalysator im strömenden System die Gleichgewichte



von der H_2S -Seite her bestimmt.

Nickelkatalysatoren haben vielfach technisches Interesse zur Entfernung von S aus schwefelhaltigen Verbindungen in Form von H_2S gefunden. Von diesem Gesichtspunkt aus untersucht J. C. ELGIN² die Wirkung von Ni auf reine Schwefelverbindungen in Kohlenwasserstofflösungen. Es wurde das Verhalten von Butylmercaptan, Isobutylmercaptan, Propylsulfid, Isobutylsulfid und Thiophen in ihren Lösungen in Naphtha gegenüber Ni-Katalysatoren geprüft. Der verwandte Ni-Katalysator befand sich in einem sogenannten stationären Zustande, d. h. er hatte schon eine bestimmte Menge S aufgenommen, wodurch er wohl an Wirksamkeit verliert, jedoch in der Folgezeit konstant bleibt. Es zeigt sich, daß Mercaptane und Sulfide bei Gegenwart von Ni unter Freiwerden von H_2S reagieren, nicht dagegen Thiophen. Bei den eingehaltenen Bedingungen wurden Mercaptane leichter als Sulfide entfernt. Thiophen wurde erst nach Zuführen von H_2 angegriffen. Thiophen-S wird zwar durch einen schwefelfreien Katalysator zu Anfang entfernt, doch verliert der Katalysator seine Wirkung sehr schnell. Fe erwies sich viel weniger wirksam als Ni. **Eisensulfid** mit einem Zusatz von Oxyden und Sulfiden der Metalle der 3. und 6. Gruppe des Periodischen Systems ist für die Überführung organischer S-Verbindungen in H_2S bei Temperaturen von vorzugsweise 370 — 480° von der Standard Oil Development Co.³ patentiert worden.

e) Sauerstoff.

Aus verschiedenen organischen Peroxyden und Hydroperoxyden kann katalytisch Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden. Derartige Reaktionen sind von

¹ Ind. Engng. Chem. **26**, 1111 (1934).

² J. C. ELGIN, G. H. WILDER, H. S. TAYLOR: Ind. Engng. Chem. **22**, 1284 (1930). — J. C. ELGIN: Ebenda **22**, 1290 (1930).

³ F. P. 741372 (1932). — Vgl. auch I. J. POSTOWSKI, W. G. PLJUSNIN: Neftjanoe Chosjaistwo **19**, 561 (1930).

F. I. BERESOWSKAJA und O. N. SSEMICHTOWA¹ untersucht worden. Es zeigte sich, daß die Katalyse organischer Peroxyde über platinierem **Platin** oder **Braunstein** entweder unter O₂-Abspaltung verläuft oder auch ohne eine solche Abspaltung, wobei dann höher oxydierte Produkte entstehen. Der ersten Reaktionsweise folgt die katalytische Zersetzung von Benzoylperoxyd durch Pt in wässrig-ätherischer Lösung. MnO₂ ist hier unwirksam². Gegenwart von Wasser ist notwendig. Es bildet sich Benzoesäure:

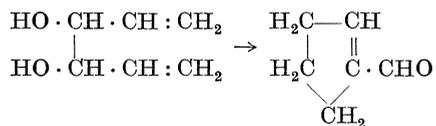


Der Zerfall von Acetylbenzoylperoxyd wird dagegen sowohl durch Pt in ätherisch-wässriger und in absolut ätherischer Lösung als auch durch MnO₂ in ätherisch-wässriger Lösung katalysiert. Aceton- und Benzaldehydperoxyde entwickeln bei der katalytischen Zersetzung kein O₂. Die katalytische Wirkung von MnO₂ kann durch Zusatz von Elektrolyten, wie HCl, H₂SO₄, Na₂SO₄ und NaOH, stark gesteigert werden, Pt wird nur wenig beeinflußt. Bestrahlung mit der Quarzlampe wirkt hemmend auf die Katalyse.

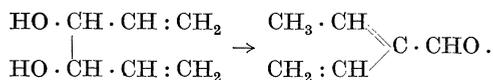
B. Zerfallsreaktionen unter Umlagerung des C-Gerüsts.

I. Einfache Glykole und Hydrobenzoino.

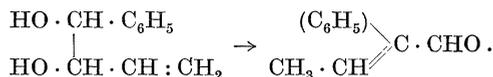
Verschiedene Glykole zeigen bei der katalytischen Wasserabspaltung Änderungen im Bau des C-Skeletes. Beispielsweise geht, wie E. URION³ findet, Divinylglykol in Dampfform bei etwa 280° über Al₂O₃ geleitet, in 1-Methylalicyclopenten (Cyclopentenylformaldehyd) über; Ausbeute 60%.



Arbeitet man bei niederer Temperatur, unter 200°, so bildet sich α -Vinylcrotonaldehyd⁴.



Die gleiche Umlagerung war vorher M. TIFFENEAU und P. WEILL⁵ durch Behandeln des Divinylglykols mit 50proz. H₂SO₄ bei 100—120° gelungen. Dieser Umlagerung mit Wanderung des Radikals Vinyl entspricht der mit einer Umlagerung verbundenen Dehydratisierung des Phenyläthylglykols unter Wanderung des Äthenyls. M. TIFFENEAU und P. WEILL⁶ führten diese Reaktion, die zum α -Phenylcrotonaldehyd führt, durch 5 Minuten langes Kochen des Phenyläthylglykols mit reiner Ameisensäure oder 50proz. H₂SO₄ aus.



¹ Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. **6**, 114 (1935); **7**, 939, 952 (1936); Iswestija Akademii Nauk SSSR. (7) **1934**, 1583.

² Das gleiche MnO₂-Pulver ist gegenüber H₂O₂ aktiv.

³ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **190**, 1512 (1930).

⁴ E. URION, E. BAUM: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **209**, 595 (1937).

⁵ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**, 590 (1937).

⁶ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**, 1217 (1935). — Vgl. auch M. TIFFENEAU, J. LÉVY: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **190**, 1510 (1930).

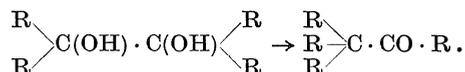
Es handelt sich hier um Reaktionen, die der sogenannten „Hydrobenzoinumlagerung“ entsprechen. Hydrobenzoin spaltet bei Gegenwart von **H-Ionen** H_2O ab unter Bildung von Diphenylacetaldehyd:



Diese von **TH. ZINCKE** und **BREUER**¹ aufgefundene Reaktion ist allgemeiner Anwendbarkeit fähig. Ersatz einer oder beider Arylgruppen durch Alkylgruppen bewirkt in verschiedenen Fällen Umlagerung im Sinne der „Vinyldehydratation“, wie insbesondere von **M. TIFFENEAU** und Mitarbeitern² gezeigt worden ist.

II. Die Pinakolinumlagerung.

Aliphatische Pinakone. Die Verbindungen der Gruppe der ditertiären α -Glykole, die nach dem einfachsten Produkt dieser Stoffklasse dem Tetramethyläthylenglykol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, dem Pinakon, ganz allgemein als Pinakone bezeichnet werden, zeigen unter der Einwirkung von Säuren und anderen Stoffen bei gleichzeitigem Austritt von H_2O Änderungen in der Struktur des Kohlenstoffgerüsts. Diese Umlagerung, die zu Ketonen führt, deren Carbonyl einerseits an ein tertiäres Alkyl gebunden ist, führt im Falle des Pinakons zum Pinakolin und wird als Pinakolinumlagerung bezeichnet:



Diese Pinakoline, auch β -Pinakoline genannt, sind oft nicht das einzige Reaktionsprodukt beim Austritt von einem Molekül Wasser aus dem Pinakon. Es können sich auch ohne Radikalwanderung Derivate des Äthylenoxydes bilden, die als α -Pinakoline bezeichnet werden³.

Der Pinakolinumlagerung kommt auch noch insoweit eine besondere Bedeutung zu, als im Gebiet der Terpene vollkommen analog verlaufende Umwandlungen beobachtet werden.

Die Überführung des Pinakons in das Pinakolin kann auf verschiedenem Wege erfolgen, am besten mit Hilfe von H_2SO_4 . Aber auch mannigfaltige andere Stoffe, die wasserentziehende Eigenschaften aufweisen, sind vorgeschlagen worden. So arbeiten **W. THÖRNER** und **TH. ZINCKE**⁴ mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid und mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure bei 170–180° oder erhitzen mit konzentrierter HCl auf 200° oder mit Eisessig auf 180–200°. Schon früher hatte **C. FRIEDEL**⁵ Pinakon mit Hilfe von HCl in Pinakolin umgewandelt. Auch PCl_5 oder $\text{Zn} + \text{HCl}$ kann verwandt werden oder auch eine alkoholische ZnCl_2 -Lösung. **D. VORLÄNDER**⁶ gibt an 12stündiges Erhitzen von z. B. 5 g Pinakon mit 10 cem Wasser und 0,5 g Oxalsäure oder 3–4stündiges Kochen mit 50proz. Lösungen von Weinsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure. Nach **A. H. RICHARD** und **P. LANGLAIS**⁷ wird bei 3stündigem Erhitzen von Pinakonhydrat mit der dreifachen Menge 30proz. H_2SO_4 im Autoklaven auf 150° Pinakolin in einer Ausbeute von 90% erhalten; beim Destillieren gleicher Mengen

¹ **TH. ZINCKE**: Ber. dtsh. chem. Ges. **9**, 1761 (1876), S. 1769.

² Vgl. die Zusammenfassung von **M. TIFFENEAU**: Helv. chim. Acta **21**, 404 (1938).

³ Vgl. u. a. **W. THÖRNER**, **TH. ZINCKE**: Ber. dtsh. chem. Ges. **11**, 65, 1396 (1878).

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 1473 (1877).

⁵ Liebig's Ann. Chem. **124**, 324 (1862). — Über die Einwirkung von HBr vgl. **G. W. AYERS**: J. Amer. chem. Soc. **60**, 2957 (1938).

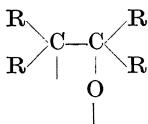
⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 2261 (1897), S. 2266.

⁷ Bull. Soc. chim. France (4) **7**, 459 (1910).

von Pinakonhydrat und krystallisierter Oxalsäure im CaCl_2 -Bade ergaben sich Ausbeuten von 75%.

Aus Versuchen über die quantitative Ausführung der Pinakolinumlagerung schließt M. DELACRE¹, daß das ursprüngliche Verfahren von BOUVEAULT, Arbeiten mit konzentrierter H_2SO_4 unter Druck oder mit Oxalsäure, keinen Vorteil vor dem Arbeiten mit verdünnter H_2SO_4 nach FRIEDEL mit sich bringt. Auch ist vorgeschlagen worden, wasserfreies Pinakon bei 0° mit konzentrierter H_2SO_4 zu behandeln².

Was den Mechanismus der Pinakolinumlagerung anbelangt, so sei auf den Abschnitt H'- und OH'-Ionenkatalyse von SCHMID (I. Hälfte, S. 1) verwiesen. Am geeignetsten erscheint es bei der formelmäßigen Darstellung der Pinakolinumlagerung das von M. TIFFENEAU als Reaktionsstufe vorgeschlagene Formelbild zu benutzen, für das auch H. MEERWEIN auf Grund seiner ausgedehnten Untersuchungen eingetreten ist:

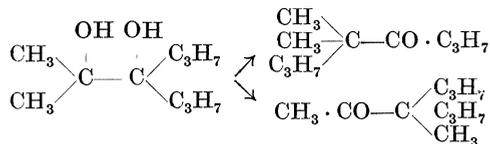


Von den Homologen des Tetramethylpinakons verhält sich das symmetrische Dimethyl-diäthyl-glykol analog, indem es unter Wanderung einer Methylgruppe das betreffende Pinakolin gibt³. Die Darstellung des Pinakolins geschieht nach B. BRAUN und H. KITTEL⁴ durch 4stündiges Erhitzen des Pinakons mit der 3—4fachen Menge 10proz. H_2SO_4 am Rückfluß.



Das as-Dimethyldiäthylglykol geht bei der Pinakolinumlagerung ebenfalls in das Äthyltertiäralkylketon über. H. MEERWEIN und R. SPLITTEGARB⁵ führen die Umlagerung durch, indem sie 70 g des Glykols unter kräftigem Turbinieren in 560 g auf 0° abgekühlte konzentrierte H_2SO_4 eintropfen ließen. Man läßt die Lösung noch etwa 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, gießt dann auf Eis und destilliert das gebildete Pinakolin mit Wasserdampf ab. Auf gleiche Art und Weise ließ sich das Trimethyläthylglykol umlagern, man gelangt zum Methyltertiäralkylketon.

Das as-Dimethyldi-n-propylglykol liefert bei der Wasserabspaltung durch Eintropfenlassen in kalte konzentrierte H_2SO_4 ein Gemisch beider theoretisch möglichen Pinakoline⁶, das Propyl-tertiärhexylketon und das 1,1,1-Methyldipropylaceton in einem Mengenverhältnis von 10 : 8. Auch das as-Dimethyldi-n-butylglykol gibt 2 Isomere⁶, Butyl-tertiärheptylketon und 1,1,1-Methyldibutylaceton. Das Mengenverhältnis beträgt hier 2 : 1.



¹ Bull. Soc. chim. France (4) 9, 240 (1911).

² R. SCHOLL, SCHIBIG bei R. SCHOLL, G. BORN: Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 1361 (1895), S. 1364 Anm. 1.

³ G. LAWRIKOWITSCH: Liebigs Ann. Chem. 185, 123 (1877). — P. HERSCHMANN: Mh. Chem. 14, 233 (1893).

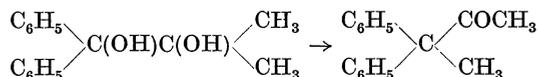
⁴ Mh. Chem. 27, 803 (1906).

⁵ Liebigs Ann. Chem. 396, 200 (1913), S. 250.

⁶ H. MEERWEIN, A. SCHWEINHEIM: Liebigs Ann. Chem. 419, 121 (1919), S. 136.

Während A. LIEBEN¹ und Mitarbeiter bei methylfreien Pinakonen (untersucht wurden Propionpinakon, Butyronpinakon u. a.) nach der H₂SO₄-Behandlung kein Pinakolin, sondern nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe und alkylenoxydartige Verbindungen nachweisen konnten, zeigen H. MEERWEIN und A. SCHWEINHEIM², daß das Tetraäthylglykol in das Äthyl-tertiärheptyl-keton (3,3-Diäthyl-4-ketohexan) übergeht, Ausbeute etwa 38%.

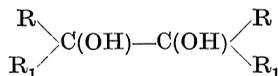
Auch verschiedene Pinakone, die den Phenylrest enthalten, sind untersucht worden. Glatt läßt sich das *as*-Dimethyldiphenylglykol durch Eintragen in kalte konzentrierte H₂SO₄ umlagern unter Bildung von 1,1,1-Diphenylmethylaceton³.



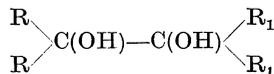
Dieses Diphenylmethylaceton ist schon früher von W. THÖRNER und Th. ZINCKE⁴ durch Umlagerung des *sym*-Dimethyl-diphenylglykols erhalten worden. Das 1,1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykol gibt 1,1,1-Diphenyläthylaceton².

Das Tetraphenylglykol ist schon von ED. LINNEMANN⁵ in das entsprechende Pinakolin übergeführt worden. Die Umwandlung wird von W. THÖRNER und Th. ZINCKE⁶ wiederholt und auch das Tolyphenylpinakon in das entsprechende Pinakolin übergeführt. Das symmetrische Dimethoxybenzpinakon gibt nach M. TIFFENEAU und A. ORECHOW⁷ mit 50proz. H₂SO₄ oder Acetylchlorid 1,1-Dip-anisyl-1,2-diphenyläthanon. Die Umlagerungsverhältnisse einer ganzen Reihe weiterer aromatischer Pinakone ist von W. E. BACHMANN und Mitarbeitern⁸ untersucht worden.

Nach H. MEERWEIN⁹ wird der Verlauf der Pinakolinumlagerung je nach dem Bau der Pinakone von verschiedenen Faktoren bestimmt. Derselbe hängt bei den symmetrischen Pinakonen vom allgemeinen Typus



ausschließlich ab von der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der Radikale R und R₁. Bei den unsymmetrisch gebauten Pinakonen der Formel



ist der Reaktionsverlauf dagegen bedingt durch die verschiedene Haftfestigkeit der beiden Hydroxylgruppen. Die Reaktionsfähigkeit der OH-Gruppen ist aber wiederum in erster Linie bedingt durch die verschiedenartige Beeinflussung der Basizität des C-Atoms durch die mit ihm verbundenen Radikale. H. MEERWEIN stellt fest, daß mit wachsender Kohlenstoffzahl die Valenzbeanspruchung

¹ Mh. Chem. **26**, 35 (1905). — K. ZUMPF: Ebenda **25**, 124 (1904). — S. KOHN: Ebenda **26**, 111 (1905). — F. GOLDBERGER, R. TANDLER: Ebenda **26**, 1473 (1905). — M. SAMEC: Ebenda **28**, 739 (1907).

² Siehe Anm. 6, S. 200.

³ Siehe Anm. 5, S. 200.

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **11**, 1988 (1878).

⁵ Liebigs Ann. Chem. **133**, 1 (1865).

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 1472 (1877); **11**, 65 (1878).

⁷ Bull. Soc. chim. France (4) **37**, 430 (1925); vgl. auch ebenda (4) **35**, 1639 (1924).

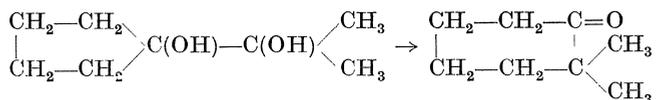
⁸ W. E. BACHMANN, F. H. MOSER: J. Amer. chem. Soc. **54**, 1124, 1969 (1932). — W. E. BACHMANN, H. R. STERNBERGER: Ebenda **55**, 3819 (1933); **56**, 170 (1934). — W. E. BACHMANN, J. W. FERGUSON: Ebenda **56**, 5081 (1934). — W. E. BACHMANN, E. JU-HWA CHU: Ebenda **58**, 1118 (1936). — Vgl. auch O. NEUNHOFFER, F. NERDEL: Liebigs Ann. Chem. **526**, 47 (1936).

⁹ Liebigs Ann. Chem. **396**, 200 (1913); **419**, 121 (1919).

der normalen Alkyle abnimmt; diese Abnahme ist jedoch keine kontinuierliche, sondern eine periodisch wechselnde, in dem Sinne, daß den Alkylen mit ungerader Kohlenstoffatomzahl eine größere Affinitätsbeanspruchung zukommt, als denjenigen mit gerader Kohlenstoffatomzahl¹.

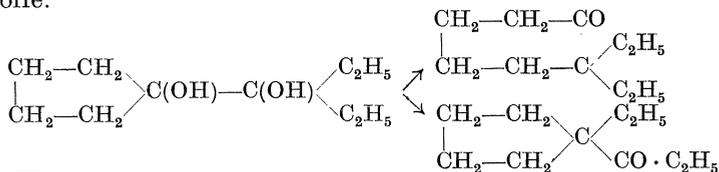
Cyclische Pinakone. Das Verhalten der cyclischen Pinakone bei Operationen, die die normale Pinakolinumlagerung hervorrufen, ist insofern von Interesse, als hier Zusammenhänge existieren dürften mit Umlagerungserscheinungen, wie sie bei den Terpenen häufig beobachtet werden. Daß es sich hier um völlig analog verlaufende Reaktionen handelt, ist von E. E. BLAISE und G. BLANC² begründend gezeigt worden. Bei dem komplizierten Bau der meisten Terpene und Campher kann bei diesen Stoffen nicht mit übersichtlichen Verhältnissen gerechnet werden. Es war daher von Wichtigkeit, daß von H. MEERWEIN und Mitarbeitern Pinakone untersucht worden sind, die, wie das normale Pinakon, zwei Methylgruppen enthalten, bei denen jedoch die beiden anderen Methylgruppen durch einen Ring ersetzt sind.

Von Pinakonen der Cyclopentanreihe wurde das Isopropylcyclopentanpinakon, d. h. das *as*-Dimethyltetramethylenglykol und das *as*-Diäthyl- und das *as*-Diphenyltetramethylenglykol, in bezug auf die Pinakolinumlagerung untersucht. Schon durch 1—2proz. H₂SO₄ gelingt es, das *as*-Dimethyltetramethylenglykol unter Bildung von 2,2-Dimethylcyclohexanon umzulagern³.



Bessere Ausbeuten werden jedoch erhalten beim Destillieren im Ölbad von 20 g Pinakon mit 20 g Oxalsäure in 200 ccm Wasser. Diese Umwandlung des fünfgliedrigen Ringes in den sechsgliedrigen Ring hatte seinerzeit auch W. MEISER⁴ bei der Umlagerung des Dicyclopentylpinakons in das 1,1-Tetramethylcyclohexanon-2 mittels verdünnter H₂SO₄ gefunden.

Das *as*-Diäthyltetramethylenglykol zeigt bei der Pinakolinumlagerung ein von der Dimethylverbindung abweichendes Verhalten, als hier nebeneinander die beiden theoretisch möglichen isomeren Pinakone, das 2,2-Diäthylcyclohexanon und das 1,1-Äthylpropionylcyclopentan, entstehen⁵. Die Pinakolinumlagerung wurde ausgeführt durch Eintropfenlassen von 90 g vorher verflüssigtes Glykol unter Turbinieren in 720 g auf —10° abgekühlte konzentrierte H₂SO₄. Beim Arbeiten mit verdünnten Säuren bilden sich in überwiegender Menge durch Abspaltung von 2 Molekülen H₂O zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoffe.



¹ Vgl. auch M. TIFFENEAU, A. ORECHOW: Bull. Soc. chim. France (4) **35**, 1639 (1924) und H. MEERWEIN, R. WORTMANN: Liebigs Ann. Chem. **435**, 190 (1924). — Vgl. hierzu W. MADELUNG, M. OBERWEGNER: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 2469 (1927), S. 2478. — Zum Reaktionsmechanismus vgl. auch E. BERGMANN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **58**, 863 (1939).

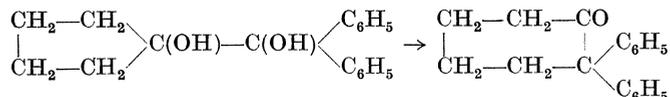
² Bull. Soc. chim. France (3) **23**, 164 (1900), S. 167 u. G. BLANC: Ebenda (3) **25**, 73 (1901).

³ H. MEERWEIN, W. UNKEL: Liebigs Ann. Chem. **376**, 152 (1910).

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 2049 (1899).

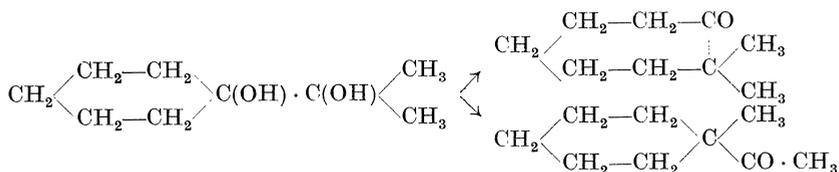
⁵ H. MEERWEIN, H. PROBST: Liebigs Ann. Chem. **396**, 200 (1913), S. 225.

as-Di-n-propyltetramethylenglykol gibt zu 64 % unter Ringerweiterung das 2,2-Dipropylcyclohexanon und zu 10 % unter Wanderung einer C_3H_7 -Gruppe das 1,1-Propylbutyrylcyclopentan¹. Beim as-Diphenyltetramethylenglykol entsteht in fast theoretischer Ausbeute unter Ringerweiterung zum Sechsring das 2,2-Diphenylcyclohexanon.



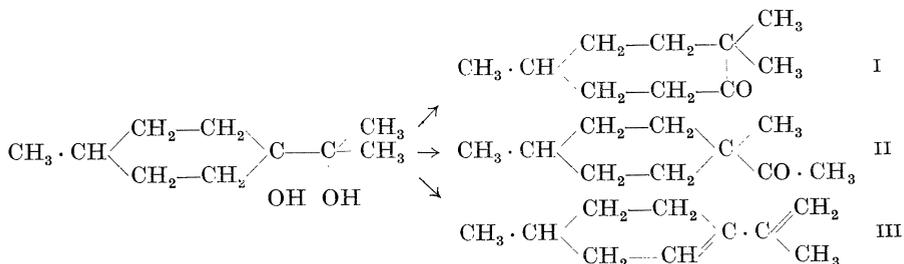
Die Umlagerung kann entweder durch Lösen des Pinakons in heißem Eisessig und tropfenweisem Hinzufügen von rauchender HCl oder konzentrierter H_2SO_4 zur siedenden Lösung vollzogen werden, oder es wird fein gepulvertes Glykol in die zehnfache Menge kalter konzentrierter H_2SO_4 eingetragen.

Von den Pinakonen der Cyclohexanreihe ist durch P. J. TARBOURIECH², wie auch durch H. MEERWEIN und F. KREMERS³, das as-Dimethyl-pentamethylenglykol auf seine Fähigkeit zur Pinakolinumlagerung untersucht worden. Übereinstimmend wird gefunden, daß aus dem Glykol auch hier ein Gemisch beider möglichen Pinakoline gebildet wird.



Es entsteht sowohl das 1,1-Methylacetylcyclohexan wie auch das 2,2-Dimethylcycloheptanon. Das Mengenverhältnis, in dem beide Verbindungen sich bilden, hängt von den Versuchsbedingungen ab.

Von M. GODCHOT und G. CAUQUIL⁴ ist das [4-Methylcyclo-hexyl]-isopropylpinakon durch Erhitzen mit Oxalsäure in wässriger Lösung auf 100° dehydriert worden.



Von III wurden 60 %, von I und II 40 % erhalten, wobei die Menge von I recht gering ist.

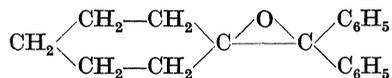
¹ H. MEERWEIN, F. KREMERS: Liebigs Ann. Chem. **419**, 121 (1919), S. 159.

² C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **149**, 604, 862 (1909); **150**, 1606 (1910); **156**, 75 (1913).

³ Liebigs Ann. Chem. **396**, 200 (1913), S. 233. — H. MEERWEIN, J. SCHÄFER: J. prakt. Chem. **104**, 289 (1922).

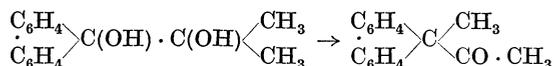
⁴ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **204**, 733 (1937).

Das as-Diäthylpentamethylenglykol liefert ausschließlich 1,1-Äthylpropionylcyclohexan¹. Versuche, das as-Diphenylpentamethylenglykol umzulagern, führten nur zu einem α -Pinakolin, dem as-Diphenylpentamethylenäthylenoxyd:



Erst Destillation des α -Pinakolins mit ZnCl_2 führt zum β -Pinakolin, dem 1,1-Phenylbenzoylcyclohexan².

Von den Pinakonen der Fluorenenreihe lassen sich nach H. MEERWEIN, F. KREMERS und R. SPLITTEGARB³ das as-Dimethyldiphenylenglykol und das as-Diäthyldiphenylenglykol bei glatt verlaufender Umwandlung durch Eintragen in die zehnfache Menge kalter konzentrierter H_2SO_4 in die entsprechenden Pinakoline, das 9,9-Methylacetyl- und 9,9-Äthylpropionylfluorene überführen.



Dagegen entsteht bei der Umlagerung des as-Diphenylendiphenylglykols unter Erweiterung des fünfgliedrigen Ringes zum sechsgliedrigen, d. h. unter Umwandlung des Fluorenringes in den Phenantrenring, das 9,9-Diphenylphenanthron.

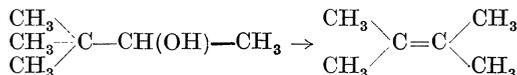
Auch bei dem 1-Methyl- und 1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-1,2 läßt sich die Pinakolinumlagerung durchführen⁴.

Cyclische Pinakone, die ein N im Ring enthalten, wie die Pinakone der Piperidinreihe, zeigen nach L. ORTHNER⁵ bei der H_2O -Abspaltung keine Pinakolinumlagerung.

Zur Geschwindigkeit der Umlagerung cis-trans-isomerer Pinakone vgl. P. D. BARTLETT und A. BARLEY⁶ und R. CRIEGEE⁷.

III. Die Retropinakolinumlagerung.

Unter Retropinakolinumlagerung wird nach M. TIFFENEAU⁸ die mit einer Wasserabspaltung aus den Pinakolinalkoholen, d. h. aus den den Pinakolinen entsprechenden sekundären Alkoholen, verbundene Wanderung einer Gruppe bezeichnet. Sie hat insofern ganz besonderes Interesse, als, wie es schon G. WAGNER⁹ tat, der Übergang von Borneol in Camphen mit der Umwandlung des Pinakolinalkohols in das Tetramethyläthylen in Parallele gesetzt werden kann.



Der einfachste Pinakolinalkohol, das 2,2-Dimethylbutanol-(3), geht, wie schon N. ZELINSKY und J. ZELIKOW¹⁰ zeigen konnten, durch Erhitzen mit Oxalsäure (es kann auch wasserhaltige verwandt werden) unter Umlagerung des C-Gerüsts in den Äthylenkohlenwasserstoff über. Von N. ZELINSKY und

¹ H. MEERWEIN, F. KREMERS: Liebigs Ann. Chem. **419**, 121 (1919), S. 159.

² H. MEERWEIN, F. KREMERS: Liebigs Ann. Chem. **396**, 200 (1913), S. 233. — H. MEERWEIN, J. SCHÄFER: J. prakt. Chem. **104**, 289 (1922).

³ Liebigs Ann. Chem. **396**, 200 (1913), S. 241.

⁴ P. D. BARTLETT, I. PÖCKEL: J. Amer. chem. Soc. **59**, 820 (1937). — H. MEERWEIN: Liebigs Ann. Chem. **542**, 123 (1939).

⁵ Liebigs Ann. Chem. **459**, 217 (1927).

⁶ J. Amer. chem. Soc. **60**, 2416 (1938).

⁷ R. CRIEGEE, K.-H. PLATE: Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 178 (1939). — Ferner P. D. BARTLETT, R. F. BROWN: J. Amer. chem. Soc. **62**, 2927 (1940).

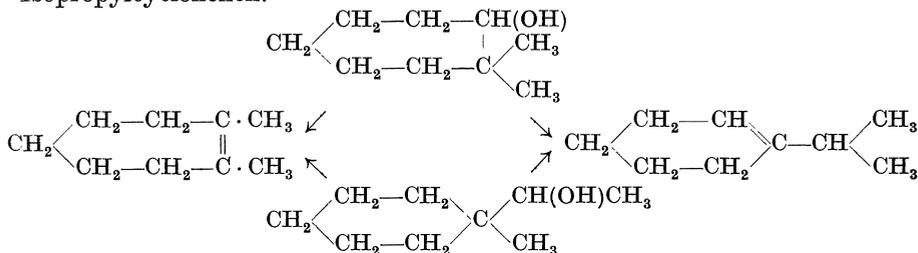
⁸ Rev. gén. Sci. pures appl. **18**, 583 (1907).

⁹ J. russ. physik.-chem. Ges. **31**, 680 (1899).

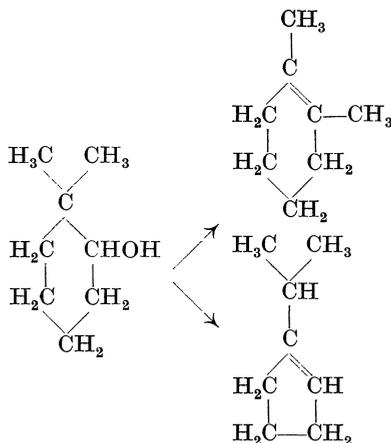
¹⁰ Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 3249 (1901).

J. ZELIKOW ist auch durch Erhitzen von Borneol mit einem Überschuß von kristallisierter Oxalsäure auf ungefähr 120—130° Camphen erhalten worden. Man hat überhaupt in der Oxalsäure ein vorteilhaftes Mittel, um aus Terpenalkoholen Wasser abzuspalten.

In gleicher Weise von H. MEERWEIN und J. SCHÄFER¹ durchgeführte Wasserabspaltung aus den Alkoholen 2,2-Dimethylcycloheptanol und 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan ergab nebeneinander 1,2-Dimethyl- Δ^1 -cyclohepten und Δ^1 -Isopropylcyclohexen.



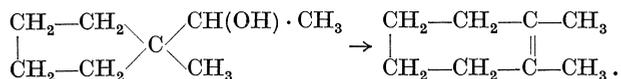
Insbesondere im Hinblick auf die Struktur des Borneols ist von H. MEERWEIN, H. PROBST und C. FLEISCHHAUER² die Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 und dem 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclopentan untersucht worden. Die Umwandlung des Cyclohexanols führt, ganz gleich, ob sie mit KHSO_4 , wässriger oder wasserfreier Oxalsäure, Al_2O_3 oder am besten mit ZnCl_2 vorgenommen wurde, zu einem Gemisch von etwa 75% 1,2-Dimethyl- Δ^1 -cyclohexen und etwa 25% Δ^1 -Isopropylcyclopenten und nicht zu normalen Dehydrationsprodukten. Im ersten Fall ist neben der H_2O -Abspaltung eine CH_3 -Gruppe gewandert, im zweiten Fall ist der sechsgliedrige Ring in den fünfgliedrigen übergegangen. Zur Ausführung der Reaktion wird das Cyclohexanol mit der doppelten Menge gepulvertem ZnCl_2 am Rückflußkühler im Paraffinbade auf etwa 190° erhitzt, kurze Zeit im Sieden erhalten und dann über frisch zugegebenem ZnCl_2 abdestilliert. Ausbeute an Gemisch etwa 85% der Theorie.



Die Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl- α -oxäthylcyclopentan mit Hilfe von ZnCl_2 führte ausschließlich unter Übergang des Fünfrings in den Sechsring zum 1,2-Dimethyl- Δ^1 -cyclohexen.

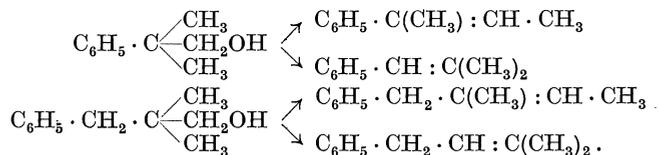
¹ J. prakt. Chem. (2) **104**, 289 (1922).

² Vgl. H. MEERWEIN: Liebigs Ann. Chem. **405**, 129 (1914), S. 142; **417**, 255 (1918), S. 263.



Weiterhin wurde auch aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl- α -oxäthyl-cyclopentan und dem 1,2,2,3-Tetramethyl-1, α -oxäthylcyclopentan 1 Molekül H_2O abgespalten. Es wird nicht das normale Dehydratationsprodukt erhalten, sondern zwei Verbindungen, die teils unter Ringerweiterung, teils unter Wanderung eines Methyls gebildet worden sind.

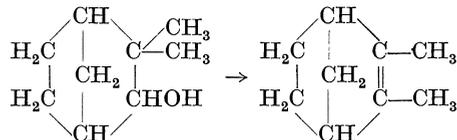
Unter der Einwirkung von Katalysatoren erleiden auch verschiedene primäre α,α -disubstituierte Phenyläthylalkohole unter Wasserabspaltung molekulare Umwandlungen. A. HALLER und P. RAMART¹ untersuchten die Wasserabspaltung aus 2-Methyl-2-phenylpropanol und 2-Dimethyl-3-phenylpropanol; erstens durch Leiten der Alkoholdämpfe über Infusorienerde bei 300—400°, zweitens durch Einwirkenlassen von SOCl_2 mit und ohne Pyridin und drittens durch Erhitzen der entsprechenden Chloride mit Pyridin auf 120°. In allen Fällen wurden Gemische der isomeren Phenylbutene bzw. Phenylpentene erhalten.



Auch andere Alkohole der allgemeinen Form $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CR}_1\text{R}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ergeben bei der Dehydratation den Kohlenwasserstoff $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{R}_1\text{R}_2$ und in kleinen Mengen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CR}_1 : \text{CH} \cdot \text{R}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CR}_2 : \text{CH} \cdot \text{R}_1$. Untersucht wurden² 2-Phenyl-2-methyl-1-butanol, 2-Phenyl-2-äthyl-1-butanol und 2-Phenyl-2-benzyl-1-butanol.

IV. Terpenverbindungen.

Interessante Umlagerungen bei häufig gleichzeitiger Wasserabspaltung sind vielfach in der Gruppe der polycyclischen Terpene beobachtet worden. Diese Umlagerungen wurden der exakten Bearbeitung zugänglich, als einerseits G. WAGNER³ und andererseits E. E. BLAISE und G. BLANC⁴ auf die Ähnlichkeit vieler dieser Reaktionen mit Reaktionen der Gruppe der Pinakoline aufmerksam machten. Der Retropinakolinumlagerung entspricht beispielsweise die Umwandlung der Verbindungen der α -Campholensäurereihe unter der Einwirkung von konzentrierten Säuren in solche der β -Campholensäurereihe oder der Übergang von α - in β -Campholytsäure. Hierher gehört auch der Übergang von Camphenilol in Santen oder die Bildung von Bornylechlorid aus Pinen über das Pinenhydrochlorid oder von Isobornylechlorid aus Camphen über das Camphenhydrochlorid.



Eine andere Gruppe von Umlagerungen entspricht der Pinakolinumlagerung.

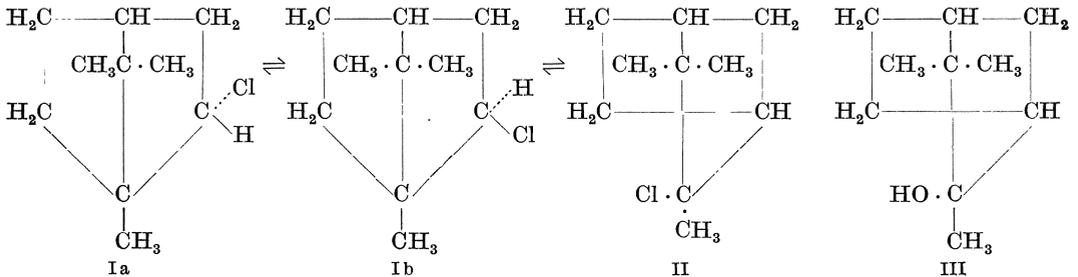
¹ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **174**, 1211 (1922).

² P. RAMART, J. BLONDEAU: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **176**, 1320 (1923).

³ J. russ. physik.-chem. Ges. **31**, 680 (1899). — G. WAGNER, K. SLAWINSKI: Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 2064 (1899), S. 2082.

⁴ G. BLANC: Bull. Soc. chim. France (3) **19**, 350 (1898). — E. E. BLAISE, G. BLANC: Ebenda (3) **23**, 164 (1900). — G. BLANC: Ebenda (3) **25**, 70 (1901).

In ausgedehnten Untersuchungen über die intramolekularen Atomverschiebungen in der Campherreihe konnten von H. MEERWEIN und Mitarbeitern¹ für die drei isomeren Chloride: Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat das Bestehen einer Gleichgewichts-isomerie in Lösung und im Schmelzfluß nachgewiesen werden. Wie die Ester der Chlorwasserstoffsäuren verhalten sich auch die Ester der Bromwasserstoffsäuren oder aromatischen Sulfonsäuren, der Trichloressigsäure und m-Nitrobenzoesäure. Es bestehen keine prinzipiellen, sondern nur graduelle Unterschiede.



Bornylchlorid und Isobornylchlorid (I) gehen bei der Behandlung mit wässrigen Alkalien, d. h. unter Bedingungen, welche eine Wiederanlagerung von HCl und eine H₂O-Anlagerung an Camphen ausschließen, in das tertiäre Camphenhydrat (III) über. Diese Reaktion kann nur durch eine primäre Umlagerung der beiden sekundären Chloride in das tertiäre Camphenchlorhydrat (II) und darauf folgende Hydrolyse erklärt werden. Zusammenfassend ergibt sich nach H. MEERWEIN: „Zwischen den Estern des Borneols, Isorneols und Camphenhydrats besteht Gleichgewichts-isomerie. Der Umlagerungsvorgang wird durch die Ionisation der Säureester ausgelöst. Die Ionisationsneigung und damit die Umlagerungsgeschwindigkeit wächst mit der Stärke der veresterten Säure. Als Katalysatoren wirken alle diejenigen Stoffe, welche durch Komplexbildung die Stärke der veresterten Säure vergrößern. Die Fähigkeit zur Ionenbildung kann außerdem durch Lösungsmittel von hoher Dielektrizitätskonstante gesteigert werden.“

Als Katalysatoren für die Umwandlungen in der Terpenreihe sind hauptsächlich alle gebräuchlichen wasserabspaltenden Mittel angewandt worden. Erhitzen von Terpeneolen und Terpinen mit sauren wasserabspaltenden Katalysatoren auf Temperaturen unter 500° in flüssigem Medium oder in Dampfform zur Gewinnung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie Dipenten u. a., empfiehlt die Badische Anilin- und Soda-Fabrik². Zur Umwandlung von Terpenen geeignete Katalysatoren sind auch Wo-, Mo-, Va-Phosphorwolframsäuren bei Zugabe bestimmter Mengen einer Base. Beispielsweise sollen eine Wolframsäure, die nur 1—1,5% NH₃ gebunden enthält, oder eine aus Natriumwolframat bereitete Wolframsäure mit 0,3% Na hochaktive Katalysatoren darstellen³.

Durch Erhitzen mit japanischer saurer Erde auf etwa 200° läßt sich nach K. ONO⁴ Terpinhydrat in Dipenten und etwas α-Terpineol überführen; flüssiges

¹ H. MEERWEIN, K. VAN EMSTER: Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1815 (1920); **55**, 2500 (1922). — H. MEERWEIN und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **435**, 174 (1924); **453**, 16 (1927).

² DRP. 254665 (1911), vgl. auch DRP. 256717 (1912).

³ Schering-Kahlbaum AG. (Erfinder H. MEERWEIN): DRP. 570957 (1931); F. P. 739770 (1932).

⁴ Bull. chem. Soc. Japan **1**, 248 (1926). — Vgl. weiterhin K. ONO, Z. TAKEDA: Ebenda **2**, 16 (1927). — K. ONO, S. MIYAZAKI: Ebenda **2**, 207 (1927).

Terpineol geht ebenfalls in Dipenten über, l-Menthol in l-Menthen, d-Borneol in d-Camphen.

Beim Überleiten von Pinenhydrochlorid über auf 220° erhitztes CuO wird Camphen gebildet¹; desgleichen beim Überleiten von Isoborneol über reduziertes Cu bei 135—140° neben 10—15% Campher². Erhöhung der Temperatur bewirkt Zurückgehen der Camphermenge, bei 210—220° wird ausschließlich Camphen erhalten.

Die Einwirkung von aktiver Kohle auf Terpene und verwandte Verbindungen ist von S. KIMURA³ eingehend untersucht worden. Beispielsweise geht d- α -Terpineol bei 200° in 5 Stunden fast vollständig in Dipenten über. Auf 100 g Terpeneol werden 20 g Kohle genommen. d-Borneol mit gleichen Teilen aktiver Kohle erhitzt gibt größtenteils Camphen. Aus den Versuchen ergibt sich, daß die Dehydratisierungsfähigkeit von aktiver Kohle der von saurer Erde ähnlich, wenn auch schwächer in der Wirkung ist. Bei acyclischen Terpenalkoholen wie auch Aldehyden besitzt aktive Kohle die Fähigkeit zur Dehydratisierung, Ringschließung und Polymerisation. Bei anderen Terpenen wird Auftreten von Wasserstoff und Demethylierung beobachtet.

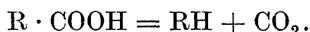
C. Zerfallsreaktionen unter Verkleinerung des C-Skelets.

I. Spaltung von Carbonsäuren.

1. Spaltung mit anorganischen Katalysatoren.

a) Einbasische aliphatische und aromatische Säuren. Abspaltung von CO₂ bzw. CO₂ und H₂O.

Der bei höherer Temperatur sich vollziehende Zerfall von Carbonsäuren in Kohlenwasserstoff und CO₂ unter Verkleinerung des ursprünglichen C-Skeletes läßt sich durch Gegenwart fein verteilter Metalle schon bei niedriger Temperatur einleiten, so daß die sich bildenden Kohlenwasserstoffe geschont werden und keiner weiteren Zersetzung anheimfallen.



Fast stets tritt aber gleichzeitig auch eine Spaltung der Säuren in anderer Richtung ein, indem 2 Säuremoleküle gleichzeitig CO₂ und H₂O unter Bildung symmetrischer Ketone abgeben. Von A. MAILHE⁴ und J.-B. SENDERENS⁵ sind diese Fälle mit einer großen Zahl von Katalysatoren unter Verwendung der verschiedensten Säuren untersucht worden. Vgl. den Abschnitt über Kondensation von HASSE (S. 493).

Aus der Gruppe der Metalle gehört fein verteiltes Nickel zu den energischsten Katalysatoren. Ameisensäure wird über Ni bei 100° in CO₂ und H₂ gespalten. Essigsäure bei 300° in CO₂ und Methan. Entsprechend gibt Propionsäure über auf 250° erhitztes Ni geleitet CO₂ und Äthan. Gleichzeitig wird aber auf dem Katalysator C abgeschieden, auch etwas Aldehyd ist nachzuweisen, was zeigt, daß der Propionsäurezerfall ein komplizierter sein muß. Es ist anzunehmen, daß das Ni die Säure zuerst zu Aldehyd reduziert, von dem eine kleine Menge

¹ B. MASUMOTO: Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., Ser. A 10, 175 (1927).

² T. IKEDA: Sci. Pap. physic. chem. Res. 7 (1927). — Vgl. auch T. HIRAIKAZUMI: Ebenda 10, 255 (1927).

³ Bull. chem. Soc. Japan 10, 330 (1935).

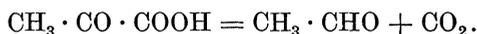
⁴ Chemiker-Ztg. 33, 242, 253 (1909); Bull. Soc. chim. France (4) 5, 616 (1909).

⁵ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 146, 1211 (1908); 148, 927 (1909); 149, 213 (1909).

der weiteren Reaktion entgeht, während ein anderer Teil zu CO und Äthan zersetzt wird. Das Kohlenoxyd gibt dann CO₂ und C. Das Verhalten der Buttersäure bei 270—280° gleicht dem der Propionsäure. Von B. M. MARKS und H. C. HOWARD jr.¹ ist eingehend die Wirkung von Ni auf Ölsäuren in einem Temperaturgebiet von 200—490° untersucht worden. Als Zersetzungsprodukte treten neben Kohlenwasserstoffen CO₂, CO und H₂O auf, dabei beträgt die Menge des gebildeten CO immer ein Vielfaches von der des CO₂ im Gegensatz zur Zersetzung ohne Ni. **Kupfer** ist, wie auch in anderen Fällen, von geringerer Wirkung auf die einbasischen Säuren als Ni. So sind zur Zersetzung der Essigsäure Temperaturen von 390—400° notwendig, außerdem wird auch Aceton gebildet.

Zu einer anderen Gruppe von Katalysatoren gehört **Zink**, mit dessen Hilfe schon V. N. IPATEW und G. SCHULMANN² Aceton erhielten und **Cadmium**. Zn gibt bei einer 250° nicht überschreitenden Temperatur bei den aliphatischen Säuren zu drei verschiedenen Reaktionen Veranlassung; es wird ein Zinksalz der Säure gebildet, ein Aldehyd mit der gleichen Anzahl von C-Atomen wie die Säure und ein Keton durch teilweise Zersetzung des Zinksalzes. Da das Zn selbst während der Reaktion in ZnO übergeht, schließt A. MAILHE, daß es sich hier nicht um katalytische Reaktionen handelt. Dagegen wirkt **ZnO** bei 430° katalytisch auf die Zersetzung von Essigsäure, indem unter CO₂- und H₂O-Abspaltung Aceton gebildet wird. J.-B. SENDERENS gibt 340° an. Cd verhält sich ähnlich wie Zn und ZnO, jedoch bildet es nur Aldehyd und Keton³, auch **Fe**, **Al** und **Pb** gehören hierher⁴. **FeO** und **Fe₂O₃** katalysieren am besten bei 430—490° unter Bildung von Keton⁵.

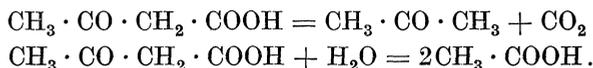
Von Interesse ist das Verhalten einiger Ketosäuren. E. MÜLLER und FR. MÜLLER⁶ fanden, daß Brenztraubensäure in wässriger Lösung unter der Einwirkung hochdisperser **Platinmetalle** unter Aldehydbildung CO₂ abspaltet.



Es genügt, die wässrige Lösung nach Zugabe von **Os**, **Pd** oder **Ru** im Sieden zu halten, nach 7 Stunden ist etwa 20% der Säure zerfallen. Pulverisierte Ton-scherben haben geringere Wirkung. Acetessigsäure zerfällt leicht in Aceton und CO₂, während ihre Salze viel stabiler sind.

Entsprechend verhalten sich auch die übrigen β -Ketocarbonsäuren. Durch geeignete Wahl der Ausgangsstoffe gelingt es, mit Hilfe dieser Reaktion jedes beliebige Keton zu gewinnen. Beständiger als die freien β -Ketocarbonsäuren sind ihre Salze und vor allen Dingen ihre Ester. Man bewirkt die „Ketonspaltung“ der alkylierten Acetessigeste im allgemeinen durch Erwärmen mit verdünnter **Kalilauge**, **Barytwasser** sowie verdünnter **H₂SO₄** oder **HCl**.

Die Spaltung der Säure wie auch der Salze wird sowohl in saurer wie auch in alkalischer Lösung katalysiert. Die Aciditätsfunktion dieser Spaltung unterscheidet sich von derjenigen der Ester in wesentlichen Punkten; sie ist von H. v. EULER und A. ÖLANDER⁷ einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden. In saurer wie in extrem alkalischer Lösung nimmt die Spaltung einen verschiedenen Verlauf.



¹ J. phys. Chem. **32**, 1040 (1928).

² J. russ. physik.-chem. Ges. **36**, 764 (1904).

³ Vgl. auch A. MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4) **13**, 666 (1913).

⁴ A. MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4) **5**, 616 (1909).

⁵ A. MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **157**, 219 (1913).

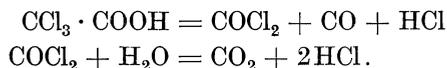
⁶ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **31**, 45 (1925).

⁷ Z. anorg. allg. Chem. **147**, 295 (1925).

Ferner stellt die Spaltung der Acetessigsäure insofern einen Sondertypus katalytischer Reaktionen dar, als in weiten Aciditätsgebieten die Spaltungsgeschwindigkeit von der Wasserstoffionen- bzw. Hydroxylionen-Konzentration unabhängig oder jedenfalls mit ihr nicht proportional ist.

Nach W. E. BACHMANN, W. COLE und A. L. WILDS¹ läßt sich aus verschiedenen Glyoxysäurederivaten durch **Glaspulver** leicht CO abspalten und dadurch zu der um CO ärmeren Säure gelangen.

Die Beeinflussung der Zersetzung der verschiedenen dreifach halogenierten Essigsäuren im gasförmigen² wie im flüssigen System³ durch Katalysatoren ist von J.-B. SENDERENS eingehend untersucht worden. Chloressigsäure wird über **ThO₂** von 220° an in CO₂, CO, C und HCl zersetzt. Trichloressigsäure zerfällt über ThO₂ oberhalb 210° in Tetrachloräthylen, Hexachloräthan, Chloroform, CO₂, CO und HCl; über **Tierkohle** fast ausschließlich in Chloroform und CO₂⁴. Im flüssigen System (es gelangten jeweils auf 60 g Säure 10 g Katalysator zur Anwendung) ergab **Bimstein** bei etwa 180° Zerfall nach:



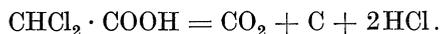
Über **ThO₂** erhält man bei 160—165° ebenfalls fast gleiche Teile CO₂ und CO. Ein Gemisch von **Bimsstein** und **ThO₂** zersetzt schon bei 145°, **Ca₃P₂O₈** zersetzt gegen 135°. Über aktiver Kohle erhält man gegen 135° ziemlich glatt⁵ in Chloroform und CO₂.



Analog zersetzt sich **Tribromessigsäure** gegen 136° zu **CHBr₃**, CO₂ und wenig Br; bei Gegenwart von **Tierkohle** erhält man ein Gemisch von 86% CO₂ und 14% CO. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt nicht als Katalysator, sondern als chemisches Agens.

Von H. W. UNDERWOOD jr. und O. L. BARIL⁶ ist die Zersetzung der Trichloressigsäure durch **ZnCl₂** untersucht worden. Erhalten wurden unter CO-Entwicklung Phosgen und HCl. Monochloressigsäure ergab Formaldehyd, CO und HCl.

Dichloressigsäure wird im flüssigen System von **ThO₂** auch bei Siedetemperatur nicht angegriffen, dagegen über einem Gemisch von **Bimsstein** und **ThO₂** bei 175° in ein Gemisch von 71% CO₂ und 29% CO zersetzt. Aktive Kohle spaltet gegen 135° nach



Aromatische Säuren werden unter der Einwirkung fein verteilter Metalle leicht in Kohlenwasserstoff und CO₂ zerlegt. Von P. SABATIER und A. MAILHE⁷ ist die Wirkung einer größeren Zahl von Metallen und Oxyden bei etwa 550° auf **Benzoessäure** untersucht worden. **Benzoessäure** wird leicht von **Cu**, **Cd**, **CdO**, **TiO₂** und **ZnO** in Benzol und CO₂ gespalten, ebenso durch **MnO**⁸. In gleichem Sinne, aber viel langsamer, verläuft die Spaltung durch **Thorerde**, **Cr₂O₃** und **Al₂O₃**. Entsprechend verhalten sich auch andere substituierte aromatische

¹ J. Amer. chem. Soc. **62**, 824 (1940).

² J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **172**, 155 (1921).

³ J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**, 209 (1937).

⁴ Chloral zerfällt unter den gleichen Bedingungen nicht in Chloroform und CO.

⁵ Chloressigsäure wird von aktiver Kohle auch bei Siedetemperatur nicht angegriffen.

⁶ J. Amer. chem. Soc. **57**, 2729 (1935).

⁷ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **159**, 217 (1914).

⁸ P. SABATIER, A. MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **158**, 830 (1914).

Säuren, bei denen die Carboxylgruppe am Kern sitzt, beispielsweise die Tolyssäuren. Auch aus den Naphthoesäuren wird CO_2 abgespalten. Anders liegen die Verhältnisse, wenn es sich um aromatische Säuren mit dem Carboxyl in der Seitenkette handelt, wie Phenylelessigsäure, Phenylpropionsäure; hier bilden sich bei 430—470° die entsprechenden symmetrischen Ketone¹. Die Oxyde des Ce und Zr, blaues Wolframoxyd, blaues Molybdänoxyd und BaO sind gegenüber aromatischen Säuren wirkungslos.

Unter der Einwirkung von Li_2CO_3 , CaCO_3 und Mangan(II)-oxyd bei 550° wird aus Benzoessäure neben der Spaltung in Benzol und CO_2 als Hauptreaktion die Bildung von Benzophenon neben CO_2 und H_2O beobachtet. Ni, NiO, Cu, Fe, Fe_2O_3 wirken ebenso, zerstören aber außerdem den Benzolkern. Bei Gegenwart von Fe wird auch Diphenyl beobachtet. In einzelnen Fällen kann aber auch Fe die CO_2 -Abspaltung ohne weitere Zerstörung des Moleküls katalysieren. E. HEUSER und A. WINSVOLD² zeigen, daß die CO_2 -Abspaltung aus der Protocatechusäure während der Kalischmelze, die zum Brenzcatechin führt, durch Gegenwart von Fe um das Sechsfache gesteigert wird.

Eine Decarboxylierungsmethode weiterer Anwendbarkeit ist von H. GILMANN und M. B. LOUSINIAN³ aufgefunden worden. Danach gelingt die pyrolytische CO_2 -Abspaltung bei der Furansäure bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (170—220°), wenn die Säure in einem basischen Medium (z. B. über 250° siedende Rohbasen) mit CuSO_4 oder CuO erhitzt wird. Ebenso gibt 2-Furylfuran-3-carbonsäure in Chinolin bei Gegenwart von Cu-chromit bei 160—200° Difuryl⁴. Das Cu-chromit, eigentlich ein Hydrierungskatalysator, läßt sich durch thermische Zersetzung von Cupriammoniumchromat gewinnen⁵. Aus α -Äthylcrotonsäure wird über Cu-chromit in Chinolin bei 210—230° die cis-Form des Penten-(2) erhalten⁶.

Bemerkenswert ist die von M. GOMBERG⁷ aufgefundene Abspaltung von CO_2 aus Triphenylmethylcarbonat beim Erhitzen mit Cu auf 140°, es wird Triphenylmethoxyd erhalten.

Auch aus Säureanhydriden kann vermittels geeigneter Katalysatoren CO_2 abgespalten werden, es hinterbleiben Ketone (vgl. den Abschnitt über Kondensation von HASSE, S. 493).

b) Säurechloride und Säureamide.

Verschiedene Säurechloride sind von A. MAILHE⁸ auf ihr Verhalten gegenüber schwach aktivem Nickel bei 420° untersucht worden. Dabei wurde bei den aliphatischen Säurechloriden in dem die Zerfallsprodukte enthaltenden Gas stets (außer beim Acetylchlorid) reichlich HCl gefunden, außerdem etwa 1% CO_2 , 40—50% CO, 36% C_nH_{2n} , 10—17% CH_4 und 3—4% H_2 . An Olefinen lieferte i-Valerylchlorid hauptsächlich i-Butylen, daneben wenig Propylen; i-Butyrylchlorid nur Propylen; Propionylchlorid nur Äthylen. Acetylchlorid ergab ein aus 62% CO und 32% H_2 bestehendes Gasgemisch. Beim Benzoylchlorid enthielt das Gasgemisch 97% CO, 1% CO_2 und 2% H_2 . Die kondensierte Flüssigkeit bestand aus 50% Chlorbenzol, 40% unverändertes Säure-

¹ Vgl. auch J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **150**, 702 (1909).

² Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 902 (1923).

³ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52** (4), 156 (1933).

⁴ T. REICHSTEIN, A. GRÜSSNER, H. ZSCHOKKE: Helv. chim. Acta **15**, 1066 (1932).—Vgl. auch I. J. RINKES: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57** (4), 390 (1938), S. 393.

⁵ H. ADKINS, R. CONNOR: J. Amer. chem. Soc. **53**, 1091 (1931), S. 1092.

⁶ M. L. SHERRILL, E. S. MATLACK: J. Amer. chem. Soc. **59**, 2134 (1937).

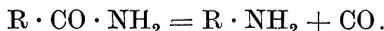
⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 225 (1913).

⁸ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **180**, 1111 (1925).

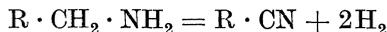
chlorid und geringen Mengen von Benzol und Benzil. Die Säurechloride verhalten sich demnach bei der Zersetzung wie die Aldehyde, wo auch nur die aromatischen das Cl nicht als HCl verlieren. Wasserfreies AlCl_3 spaltet Säurechloride gleichfalls auf, so erhält man nach J. BÖESEKEN¹ beispielsweise aus Dichloracetylchlorid, Chloroform und CO:



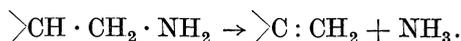
Säureamide werden, wie die Untersuchungen von A. MAILHE² zeigen, unter dem Einfluß von metallischen Katalysatoren, beispielsweise Nickel, bei höherer Temperatur analog wie die Säurechloride gespalten:



Auch im Fall der Säureamide bleibt die Reaktion jedoch nur dann bei dieser Stufe stehen, wenn R = Aryl ist. Es erfolgt ein Abbau des Säureamids zum nächstniederen Amin. Ist dagegen R = Alkyl, so findet im Falle der Bildung eines primärenamins weiterer Abbau im Sinne der Reaktion



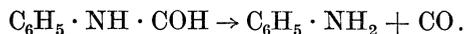
statt. Ein kleiner Teil des primärenamins erleidet Zerfall nach



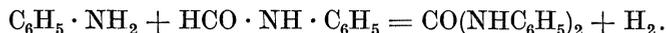
Höhere Olefine zerfallen dabei weiter nach C, H_2 und einfache Olefine. Benzamid ergab bei 420° viel Anilin, und im Gasgemisch fanden sich 30% CO_2 , 25% CO und 35% H_2 . Acetamid gab im Gasgemisch, bei 440° über den Katalysator geleitet, NH_3 , 5% CO_2 und 15% CO und in der Flüssigkeit größere Mengen $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, außerdem war hier HCN nachweisbar. Weiterhin wurden noch Propioamid und l-Valeramid bei 430° über Ni zersetzt.

c) Formamide und Anilide.

Aromatische Formamide werden, wie A. MAILHE³ zeigt, durch dehydratisierende Katalysatoren unter Rückbildung desamins und Abspaltung von CO zersetzt, während sich gleichzeitig ein wenig Nitril bildet. So zerfällt Formanilid über Al_2O_3 bei 400° nach



Das gleichzeitig gebildete Benzonitril, wie auch unzersetztes Formanilid, geben mit dem abgespaltenen Wasser weiteres Anilin. Über Nickel entwickelten sich bei 340—350° CO, bei 400—410° jedoch ein Gemisch von 26% CO_2 , 48% CO und 26% H_2 , gleichzeitig wird Anilin und s-Diphenylharnstoff gebildet. Die Bildung des letzteren erfolgt nach:



Die Formamide der 3 Toluidine verhalten sich völlig analog, man erhält die s-Ditolylharnstoffe. Nach dem gleichen Verfahren stellt A. MAILHE⁴ s-Di-oxylylharnstoff, Dimethylphenylharnstoff (bei 380—400° über Ni) und Dimethyläthylphenylharnstoff her. Tetrasubstituierte Harnstoffe lassen sich gewinnen, wenn von den Formamiden sekundärer aromatischer Amine ausgegangen wird.

¹ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **29**, 85 (1910). — Vgl. auch H. J. PRINS: J. prak. Chem. **89**, 414 (1914).

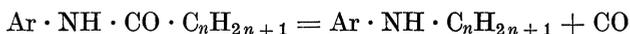
² Bull. Soc. chim. France (4) **37**, 1394 (1925).

³ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **176**, 689 (1923).

⁴ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **176**, 903 (1923).

Die Formamide der aliphatischen Amine verhalten sich Al_2O_3 gegenüber ganz wie die aromatischen, dagegen werden sie durch Ni bei 360° weitgehend gespalten, wie A. MAILHE¹ am Beispiel des Isoamylformamids zeigt. Die höheren Homologen des Formamids werden durch Ni unter H_2O -Abspaltung in die Nitrile verwandelt².

Die höheren Anilide lassen sich nach den Untersuchungen von A. MAILHE³ durch Katalysatoren zunächst auch nach



spalten, das sekundäre Amin zerfällt jedoch in ArNH_2 und C_nH_{2n} , so daß als Endprodukt das primäre Amin erhalten wird. Versuche mit Acetanilid über Ni bei 400° und dem sich ähnlich verhaltenden Kupfer lieferten in der Hauptsache Anilin, daneben ein Gas, enthaltend 14% CO_2 , 36% CO , 3% CH_4 , 47% H_2 und etwas NH_3 . Auch bei Verwendung von Aluminium als Katalysator wurde kein Methylanilin erhalten. Die homologen Anilide: o-Acettoluid (über Ni), m-Acettoluid (über Cu) und o-Propiitoluid (über Ni) verhalten sich entsprechend.

Zu erwähnen ist noch die Beobachtung von A. MAILHE und F. DE GODON⁴, daß bei der Dehydratation von *Ketoximen* über Tonerde oder ThO_2 bei 350 bis 380° Aufspaltung des Moleküls unter Bildung eines C-ärmeren Nitrils stattfindet, gleichzeitig werden Olefine, NH_3 und weitere Zersetzungsprodukte gefunden. So wurde aus Diisopropylketoxim neben Propylen Isobuttersäurenitril erhalten, ferner $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ aus $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : (\text{NOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 : (\text{CH}_3)_2$.

d) Zweibasische Säuren.

Wird Oxalsäure⁵ mit Tonerde versetzt, so entweicht beim Erhitzen ein Gasgemisch von CO_2 , CO und H_2O . In Glycerin eingebrachte krystallisierte Oxalsäure liefert beim Erhitzen auf 100 — 110° einen CO_2 -Strom unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure⁶. Bei dieser Reaktion wirkt das Glycerin wie ein Katalysator, indem sich zuerst ein Monooxalat des Glycerins bildet, das bei höherer Temperatur unter Bildung des Monoformiates CO_2 verliert. Dieses erleidet durch das vorhandene Wasser Verseifung, wodurch das Glycerin zurückgebildet wird.

2. Spaltung mit organischen Basen als Katalysatoren.

Bei einer ganzen Reihe von *Ketocarbonsäuren* kann die CO_2 -Abspaltung durch geringe Mengen organischer Basen katalytisch eingeleitet werden. So kann, wie A. WOHL⁷ fand, aus der Oxalessigsäure, und zwar aus ihren beiden Formen, die in alkoholischer Lösung ohne Zersetzung fast bis zum Siedepunkt erhitzt werden kann, durch Zusatz von Anilin schon bei 10° CO_2 abgespalten werden. Entsprechend kann aus der Oxalessiganilsäure CO_2 durch Anilin entwickelt werden; Pyridin wirkt ebenso.

Acetondicarbonsäure gibt mit einem Tropfen Anilin unter starkem Aufbrausen Aceton⁸:



¹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **176**, 1159 (1923).

² A. MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4) **35**, 363 (1924).

³ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **176**, 1716 (1923).

⁴ J. Pharm. et Chim. (7) **16**, 367 (1917); Bull. Soc. chim. France (4) **23**, 18 (1917).

⁵ J.-B. SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **146**, 1211 (1908); Bull. Soc. chim. France (4) **3**, 823 (1908).

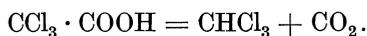
⁶ P. SABATIER: Die Katalyse in der organischen Chemie, S. 258. Leipzig 1927.

⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2282 (1907).

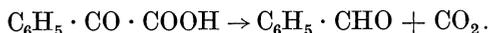
⁸ R. WILLSTÄTTER, A. PFANNENSTIEL: Liebigs Ann. Chem. **422**, 1 (1921).

Ebenso verhält sich Succinyldiessigsäure, die unter CO_2 -Entwicklung Acetonyl-aceton gibt. Die Spaltung der Acetondicarbonsäure ist von E. O. WIGG¹ in verschiedenen Lösungsmitteln, hauptsächlich Alkoholen, mit verschiedenen Katalysatoren näher untersucht worden. Die Reaktion ist monomolekular. Verwendung einer Reihe von organischen N-Basen in wässriger oder alkoholischer Lösung ließ keine Beziehungen zwischen der Stärke der Base und ihrer katalytischen Wirksamkeit erkennen. Von Salzen wirken nur solche katalytisch, die alkalische Reaktion hervorrufen. Von Kolloiden wirken nur die Proteine, vermutlich infolge ihrer Aminogruppen. Was den Reaktionsmechanismus der Spaltung betrifft, so wird die Bildung einer Additionsverbindung zwischen Säure und Katalysator angenommen.

Trichloressigsäure spaltet mit Anilin oder anderen Basen erhitzt ebenfalls CO_2 ab²:



Phenylglyoxylsäure, die sich gegen 200° in Benzaldehyd und CO_2 oder Benzoesäure und CO zersetzt, kann, wie W. LANGENBECK und R. HUTSCHENREUTER³ zeigen, bei Gegenwart von primären Aminen und Aminosäuren schon bei 137° katalytisch in Benzaldehyd und CO_2 gespalten werden. Als Zwischenstoffe entstehen dabei Iminoderivate der Phenylglyoxylsäure:



In gleicher Weise und mit annähernd der gleichen Geschwindigkeit wird Brenztraubensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, durch Aminosäuren decarboxyliert. Es wird ein Ansteigen der Katalysatoraktivität in nachstehender Reihenfolge festgestellt: Äthylamin, Anilin, β -Aminobuttersäure, Sarcosin, α -Aminoisobuttersäure, Glycin, Alanin und Phenylaminoessigsäure. Von weiter untersuchten Stoffen⁴ erwies sich die Phenylaminoessigsäure am aktivsten, insbesondere das o-Aminoderivat bzw. sein inneres Anhydrid, das β -Aminooxindol. Hiervon spalten schon $5 \cdot 10^{-6}$ Mole bei 100° in 15 Minuten die 100fach molare Menge von Phenylglyoxylsäure. Zu erwähnen ist der Befund von G. LJUNGEN⁵, daß der Acetessigsäurezerfall ebenfalls durch Aminoverbindungen katalytisch beschleunigt werden kann.

p-Oxyphenylalanin (Tyrosin) spaltet leicht CO_2 beim Erhitzen auf 210 bis 230° mit Diphenylamin oder Chinolin ab. Man erhält in guter Ausbeute p-Oxyphenyläthylamin (Tyramin)⁶.

Zu erwähnen ist noch die von T. ENKVIST⁷ behandelte Abspaltung von CO aus Formamid durch Salze solcher Basen, die den Pyridinring enthalten, Chinolinium- und Isochinoliniumgruppe mitgerechnet: $\text{HCO} \cdot \text{NH}_2 = \text{CO} + \text{NH}_3$.

Daß auch aus Phenolcarbonsäuren beim Erhitzen in Anilin CO_2 abgespalten werden kann, ist schon von CAZENEUVE⁸ gezeigt worden. Ergänzt werden diese Befunde durch Untersuchungen von F. v. HEMMELMAYR⁹ über die beschleunigende

¹ J. physic. Chem. **32**, 961 (1928).

² H. SILBERSTEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 2664 (1884). — H. GOLDSCHMIDT, R. BRÄUER: Ebenda **39**, 109 (1906). — R. STOLLÉ: Ber. dtsh. pharm. Ges. **20**, 371 (1910).

³ Z. anorg. allg. Chem. **188**, 1 (1930).

⁴ W. LANGENBECK, R. HUTSCHENREUTER, R. JÜTTEMANN: Liebigs Ann. Chem. **485**, 53 (1931).

⁵ XII. Internat. Physiologenkongreß in Stockholm 1936, 97.

⁶ G. ZEMPLÉN: DRP. 389881 (1922).

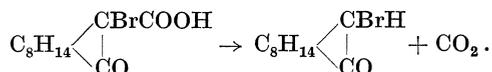
⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 878 (1939).

⁸ Bull. Soc. chim. France (3) **7**, 550 (1892); **15**, 72 (1896).

⁹ Mh. Chem. **34**, 365 (1913).

Wirkung des **Anilins** auf die CO_2 -Abspaltung an einer großen Zahl von substituierten Phenolcarbonsäuren. Weiterhin zeigte L. CLAISEN¹, daß ganz allgemein Kochen mit tertiären Basen, wie **Pyridin**, **Chinolin** und insbesondere mit **Dimethylanilin**, ein vorzügliches Mittel ist, um aus allylierten und nichtallylierten Phenolcarbonsäuren (mit Ausnahme der sehr beständigen m-Oxybenzoesäure) glatt CO_2 abzuspalten. In gleicher Weise ist auch die Carboxylgruppe aus 1-Oxy-4-chlor-2-naphthoesäure nach Suspendierung der Säure in Naphthalin oder Nitrobenzol nach Zusatz einer kleinen Menge Anilin bei 170—180° abgespalten worden².

K. FAJANS³ zeigte, daß verhältnismäßig geringe Mengen organischer Basen, beispielsweise auch verschiedener **Alkaloide**, zu einer Lösung von Bromcamphocarbonsäure in organischen Lösungsmitteln zugesetzt, den Zerfall derselben in Bromcampher und CO_2 außerordentlich zu beschleunigen vermögen⁴:



Bei der Camphocarbonsäure selbst ist die Wirkung nicht annähernd so stark.

Die katalytische Beschleunigung durch Basen hängt mit der Bildung von Zwischenverbindungen zusammen, die viel weniger beständig sind als die Säure selbst und die leicht in CO_2 , Bromcampher und freie Base wieder zerfällt.

Von größtem Interesse war der Befund, daß die katalytische Wirkung einer optisch aktiven Base auf die beiden Antipoden der Säure verschieden stark ist. Es liegt hier eine Analogie zur Spezifität der Enzyme vor. Es wurden Unterschiede in der Zersetzungsgeschwindigkeit der Antipoden bis zu 30—50% beobachtet. Somit gelingt es, durch rechtzeitig unterbrochene Katalyse sowohl optisch aktive Säure als auch optisch aktiven Campher zu erhalten. Die hier vorliegenden Verhältnisse sind von H. J. CREIGHTON⁵ und G. BREDIG und R. A. JOYNER⁶ einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden. Dabei sind beispielsweise als Katalysatoren bei 40° in Acetophenonlösung verwandt worden: **Anilin**, **Chinaldin**, **Chinin**, **Chinidin**, **Nicotin**, **Benzylamin**, **Tributylamin**, **Diisobutylamin**, **Isoamylamin**, **Tripropylamin**, **Coniin** und **Piperidin**. Weiterhin wurden geprüft: **Chinolin**, α -**Picolin**, **s-Kollidin**, **Pyridin**, **Dimethylanilin**, **Tribenzylamin**, **Diäthylbenzylamin**, **Allylamin**, **Triisobutylamin** und **Diäthylamin**. Bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel, wie Acetophenon, o-Nitrotoluol, m-Xylol, Wasser und Alkohol, für die Spaltung der Camphocarbonsäure durch Basen zeigte es sich, daß Spaltung nur in denjenigen Lösungsmitteln möglich ist, in welchen Bildung saurer Salzkomplexe zwischen den Basen und der Camphocarbonsäure stattfindet.

Nach Untersuchungen von W. PASTANOGOFF⁷ erfolgt die Reaktion der Zersetzung der Camphocarbonsäure wie ihres Br-Derivates bei Abwesenheit überschüssiger Säure in Gegenwart schwacher oder starker Basen streng nach dem Gesetz erster Ordnung. Nur bei einem Überschuß vorhandener Säure tritt während der Reaktion eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit auf.

¹ Liebigs Ann. Chem. 418, 69 (1919).

² A. REISSERT: Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 865 (1911).

³ Z. physik. Chem., Abt. A 73, 25 (1910), S. 54.

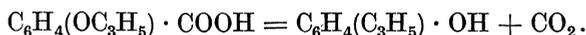
⁴ Vgl. G. BREDIG, R. W. BALCOM: Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 740 (1908). — G. BREDIG, K. FAJANS: Ebenda 41, 752 (1908). — G. BREDIG, P. S. FISKE: Biochem. Z. 46, 7 (1912).

⁵ Z. physik. Chem., Abt. A 81, 543 (1913).

⁶ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 24, 285 (1918).

⁷ Z. physik. Chem., Abt. A 112, 448 (1924).

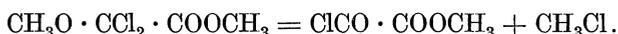
Es sind auch einige Fälle bekannt, wo unter dem Einfluß von Katalysatoren CO_2 -Abspaltung erfolgt unter gleichzeitiger Umlagerung des C-Gerüsts. So erhielt L. CLAISEN¹ aus Allyläthersalicylsäure beim Kochen mit tertiären Basen unter Abspaltung von CO_2 etwa 50% der Theorie an Allylphenol:



II. Weitere Spaltungsreaktionen.

1. Abspaltung von Chloralkyl.

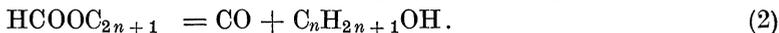
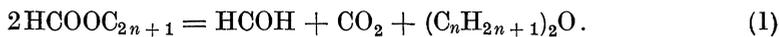
Zu erwähnen ist die katalytische Abspaltbarkeit von Chloralkyl aus chlorierten Glykolsäureestern. Während zur Abspaltung von CH_3Cl aus Methylchlorglykolsäuremethylester 15stündiges Erhitzen im Rohr bei 220—230° notwendig ist, gelingt es nach R. SCHOLL und W. EGGERER², durch Zugabe einer geringen Menge von **Pt-Mohr** die Abspaltung schon beim Siedepunkt des Esters bei etwa 180° in wenigen Stunden durchzuführen.



Nach H. MEERWEIN³ besitzt AlCl_3 die gleiche Eigenschaft.

2. Die Ameisensäureester,

An sich sind die Ester der Ameisensäure gegen Temperaturerhöhung recht beständig, so beginnt Äthylformiat im Dampfzustand sich erst gegen 400° zu zersetzen. Bei Gegenwart von Katalysatoren jedoch tritt Zersetzung leicht ein, und zwar nach P. SABATIER und A. MAILHE⁴ nach zwei Richtungen hin.



Die erste Reaktion entspricht der Spaltung auch der übrigen Fettsäureester, die zweite ist die stets vorherrschende. Der gebildete Alkohol wird je nach dem Katalysator oder der Höhe der Temperatur mehr oder weniger zum Aldehyd dehydriert und weiter zersetzt. Über fein verteiltem Ni werden die Ameisensäureester oberhalb 220°, über Pt oberhalb 270° und über Cu oberhalb 350° nach Gleichung (2) gespalten. So gibt beispielsweise Isoamylformiat in Gegenwart von Ni bei 240° Amylen, Isoamylalkohol, Formaldehyd, Isovaleraldehyd, CO, CO_2 , H_2 , Methan und Methankohlenwasserstoffe. Letztere bilden sich durch Zersetzung des Aldehyds, während CH_4 durch teilweise Hydrierung des CO entsteht.

Von oxydischen Katalysatoren leitet TiO_2 die Spaltung fast ganz nach Reaktion 2. Methylformiat liefert Methylalkohol und CO, daneben Methyläther als Dehydratationsprodukt des Alkohols. ZnO entspricht dem TiO_2 , abgespaltenes Wasser kann Ameisensäure frei machen, die bei Gegenwart von ZnO in CO_2 und H_2 zerfällt. ThO_2 katalysiert beide Reaktionen, Methylformiat zersetzt sich bei 300°, Äthylformiat bei 290°. Die Zersetzung des Ameisensäuremethylesters im Platinrohr bei etwa 1500° ergibt nach Versuchen von J. A. MÜLLER und E. PEYTRAL⁵ im Kondensat hauptsächlich $\text{H} \cdot \text{CHO}$ und wenig CH_3OH , im Gas 1,8 Vol.-% CO_2 , 0,6% $\text{H} \cdot \text{CHO}$, 53,0% CO, 43,1% H_2 und 1,5% CH_4 .

¹ Liebigs Ann. Chem. **418**, 69 (1919), S. 76.

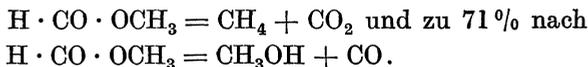
² Liebigs Ann. Chem. **397**, 301 (1913), S. 327.

³ In J. HOUBEN: Die Methoden der organischen Chemie Bd. 2, S. 571. Leipzig 1925.

⁴ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **154**, 49 (1912).

⁵ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **179**, 831 (1924). — E. PEYTRAL: Bull. Soc. chim. France (4) **37**, 562 (1925).

Nicht unerwähnt darf ein Befund von S. BEIRSTOW und C. N. HINSHELWOOD¹ bleiben, wonach Jod einen starken katalytischen Einfluß auf die Zersetzung auch von Methylformiat im Gaszustande ausübt. So zerfällt Methylformiat bei Gegenwart von J bei 451° zu 29% nach

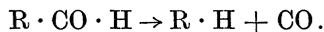


Der Methylalkohol wird weiter zu CH₄, CO, H₂O und H₂ gespalten.

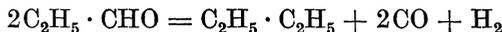
Chlorkohlensäureester wird durch ZnCl₂ stürmisch in Chloräthyl und CO₂ gespalten².

3. Spaltung von Aldehyden und Ketonen.

Aldehyde werden, wie auch die Ketone beim Überleiten bei höherer Temperatur, über fein verteilte Metalle oder über verschiedene Oxyde mehr oder weniger weitgehend gespalten³.



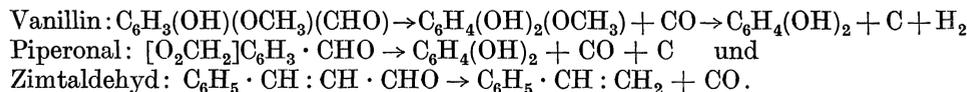
Von den Metallen wirkt Ni am energischsten, Cu am schwächsten. Propionaldehyd zerfällt über Ni bei oberhalb 200°, über Cu erst bei 350° in Äthan und CO. Bei Gegenwart von Pt-Schwamm tritt zwischen 225—275° auch teilweise Spaltung nach



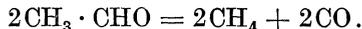
ein.

Untersuchungen von N. S. EBERT⁴ über die katalytische Zersetzung von Acetaldehyd über Ni, Cu, Fe und Co ergaben als besten Katalysator ein Ni-Präparat, das durch Fällen von Ni-Nitrat mit überschüssiger NaOH und anschließender Reduktion bei 400° gewonnen worden war.

Benzaldehyd zerfällt über Ni in Benzol und CO⁵; Furfurol gibt Furan⁵. Von komplizierter gebauten Aldehyden sind von A. MAILHE⁶ über fein verteiltem Ni bei 370—390° zersetzt worden:



Die Spaltung des Acetaldehyds an elektrisch geheizten Drähten aus Pt, Au, Pt-Rh-Legierung und W ergab nach P. C. ALLEN und C. N. HINSHELWOOD⁷, daß die Oberflächenzersetzung bei Anfangsdrücken über 150 mm Hg bimolekular verläuft:



Infolge Sättigung der Oberfläche der Metalldrähte mit adsorbierten Molekülen wird die Reaktion bei mehr als 150 mm Anfangsdruck unimolekular. Zersetzung von Propionaldehyd⁸ an einem auf 820—935° erhitzten Pt-Draht ergab für die monomolekular verlaufende Reaktion eine Aktivierungswärme von 96500 cal, ein Wert, der fast doppelt so groß ist wie bei der homogenen Reaktion: 55000 cal.

¹ J. chem. Soc. [London] 1933, 1147.

² K. ULSCH: Liebigs Ann. Chem. 226, 281 (1884).

³ P. SABATIER, J.-B. SENDERENS: Ann. Chim. physique (8) 4, 433 (1905).

⁴ J. phys. Chem. 39, 421 (1935).

⁵ M. PADOA, U. PONT: Atti R. Accad. Lincei [Roma] (5) 15 II, 610 (1906).

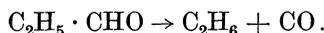
⁶ Bull. Soc. chim. France (4) 39, 922 (1926).

⁷ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 121, 141 (1928).

⁸ E. W. R. STEACIE, R. MORTON: Canad. J. Res. 4, 582 (1931).

Bemerkenswert ist, daß die thermische Zersetzung des Acetaldehyds bei 477° bei Gegenwart von $\frac{0}{100}$ O₂ um rund 10% gesteigert wird. Auch von der Gefäßwandbehandlung hängt die Reaktion stark ab¹. Einen beschleunigenden Einfluß von Äthylenoxyd auf die Acetaldehydzersetzung ist von C. J. M. FLETCHER² nachgewiesen worden.

Wie der Zerfall der Äther wird auch derjenige der Aldehyde durch Jod katalytisch beschleunigt. Für die korrigierte Aktivierungswärme des Aldehyds geben C. N. HINSHELWOOD, K. CLUSIUS und G. HADMANN³ 32500 cal an. Proponaldehyd zerfällt bei Gegenwart von J glatt nach



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Katalysatorkonzentration proportional⁴.

Um einen näheren Einblick in die Aktivierungsarten der Aldehydmoleküle bei Zersetzungsreaktionen zu erhalten, vergleichen C. N. HINSHELWOOD und Mitarbeiter⁵ die Zersetzung von HCHO, CH₃ · CHO, C₂H₅ · CHO und CCl₃ · CHO. In Abb. 11 sind die reziproken Halbwertzeiten der unimolekularen Zersetzung

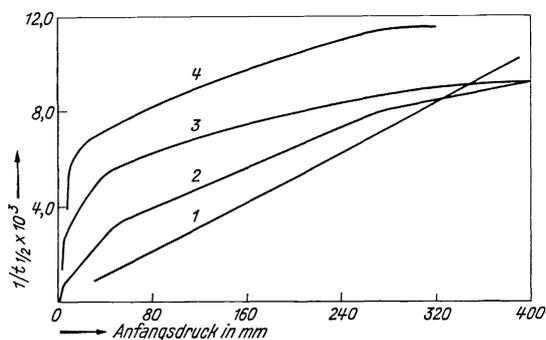


Abb. 11. Durch J katalysierte Zersetzung: 1 = HCHO, 2 = CH₃ · CHO, 3 = C₂H₅ · CHO, 4 = CCl₃ · CHO (bei niedriger Temperatur).

dieser Verbindungen als Funktion des Anfangsdruckes aufgetragen. Der Verlauf der Kurven zeigt, daß die Reaktionen kinetisch zusammengesetzt sind. Der unterste Teil der Aldehydkurve wird der Aktivierung der Alkylgruppe, der oberste Teil wird der Aktivierung des maßgeblichen Teiles des Moleküls zugeordnet. Aber wie H. FROMHERZ⁶ zeigt, wird der Aldehydzerfall nicht nur durch J, sondern auch durch Br, schwächer durch HCl und H₂S katalysiert. Als unwirksam erwiesen

sich NH₃, Pyridin, CN, HCN und SO₂. Gegen die Ansicht, daß Br als Katalysator anzusprechen ist, haben sich W. BRENSCHEDE und H.-J. SCHUMACHER⁷ auf Grund ihrer Versuche mit Acetaldehyd bei Temperaturen zwischen 320 und 350° gewandt.

Acrolein zerfällt nach H. W. THOMPSON und J. J. FREWING⁸ bei 530° entsprechend anderen Aldehyden in CH₄, CO, H₂, Äthan, Äthylen und Butylen. Bei niederen Drucken ist der Gehalt an CH₄, Äthan und H₂ größer als bei höheren Drucken. Bei Gegenwart von J verläuft die Zersetzungsreaktion des Acroleins

¹ M. LETORT: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **197**, 1042 (1933); **200**, 312 (1935); J. Chim. physique **34**, 428 (1937). — Vgl. auch F. H. VERHOEK: Trans. Faraday Soc. **31**, 1527, 1533 (1935). — Auch NO soll katalytisch wirksam sein, dagegen wird von L. A. STAVELEY und C. N. HINSHELWOOD (J. chem. Soc. [London] **1936**, 812) ein hemmender Einfluß des NO festgestellt. — Vgl. auch P. F. GAY, M. W. TRAVERS: Nature **138**, 546 (1936).

² J. Amer. chem. Soc. **58**, 534 (1936).

³ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **142**, 77 (1933).

⁴ S. BEIRSTOW, C. N. HINSHELWOOD: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **142**, 77 (1933).

⁵ C. N. HINSHELWOOD, C. J. M. FLETCHER, F. H. VERHOEK, C. A. WINKLER: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **146**, 327 (1934).

⁶ Z. physik. Chem., Abt. B **25**, 301 (1904).

⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 452 (1937).

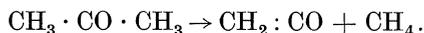
⁸ J. chem. Soc. [London] **1935**, 1443.

bei etwa 100° niedriger als ohne J¹. Es handelt sich annähernd um eine Reaktion erster Ordnung. Die Zersetzungsprodukte und deren Mengenverhältnisse sind im wesentlichen dieselben wie bei der unkatalysierten Reaktion.

Zu erwähnen ist noch, daß Chloral unter der Einwirkung von Alkalien leicht in Chloroform und Ameisensäure zerfällt.

Die *Ketone* zeigen naturgemäß viel Ähnlichkeit in ihren Zersetzungsreaktionen mit den Aldehyden. Über Ni beginnt der Zerfall des Acetons bei 240°, er verläuft schnell bei 270°². Neben CO läßt sich CH₄, C₂H₄, C₂H₆, H₂ und C nachweisen. Cu zersetzt erst über 400°.

Wird Aceton durch glühende Glasrohre geleitet, die mit Tonstücken gefüllt sind, so bildet sich, wie J. SCHMIDLIN und M. BERGMANN³ finden, in einer Ausbeute von 10—14% Keten:



Erhitzt man zu hoch, so zerfällt das Keten nach



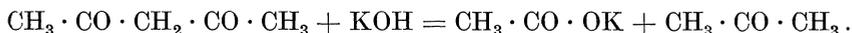
Nach CH. D. HURD und W. H. TALLYN⁴ werden die besten Ketenausbeuten, durchschnittlich 35%, bei 695—705° erhalten. Ersetzt man das Glasrohr durch ein Fe-Rohr, so tritt stets auch C-Abscheidung auf. Acetylaceton gibt gleichfalls Keten neben Methan, aus Diacetyl erhält man Keten⁵ in einer Ausbeute von 10—15%.



Metallsulfate, insbesondere Al₂(SO₄)₃, zersetzen bei etwa 635° Aceton unter Bildung von Keten⁶. Auch bei der Zersetzung des Acetons durch einen glühenden Pt-Draht bildet sich Keten⁷. Es muß aber dahingestellt bleiben, ob glühendes Pt als Katalysator wirkt oder nur als Wärmequelle⁸.

Auch durch Jod wird der Zerfall des Acetons beschleunigt⁹.

In eine besondere Gruppe gehören die β-Diketone, die wie auch andere Verbindungen, welche ein Methylen zwischen zwei Carbonylen enthalten (vgl. die β-Ketocarbonsäuren), leicht in Keton und Säure zerfallen.



Schon Kochen mit verdünnten Alkalien genügt, um die Spaltung zu bewirken. Auch die hydrolytische Spaltung der ungesättigten α, β-Ketone gehört hierher.

4. Der Crackprozeß.

Höhere Kohlenwasserstoffe, wie Paraffine, schwere Öle und dergleichen, lassen sich durch Erhitzen auf höhere Temperaturen zu leichter siedenden Produkten aufspalten bzw. abbauen. Bei diesen als Crackverfahren bezeichneten Prozessen sucht man Kohlenwasserstoffe mit langer Kohlenstoffkette in solche mit kürzerer zu spalten. Beispielsweise läßt sich aus einem Kohlen-

¹ H. W. THOMPSON, J. J. FREWING: Trans. Faraday Soc. **31**, 1660 (1935).

² P. SABATIER, J.-B. SENDERENS: Ann. Chim. physique (8) **4**, 433 (1905).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2821 (1910).

⁴ J. Amer. chem. Soc. **47**, 1427 (1925).

⁵ CH. D. HURD, W. H. TALLYN: J. Amer. chem. Soc. **47**, 1779 (1925).

⁶ Ketoid Co.: E. P. 237573 (1925), übertr. v. D. A. NIGHTINGALE.

⁷ N. T. M. WILSMORE: J. chem. Soc. [London] **91**, 1938 (1907). — N. T. M. WILSMORE, A. W. STEWART: Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1025 (1908).

⁸ Vgl. H. A. TAYLOR: J. phys. Chem. **33**, 1793 (1929).

⁹ G. M. GANTZ, W. D. WALTERS: J. Amer. chem. Soc. **62**, 996 (1940). — Vgl. dazu S. BEIRSTOW, C. N. HINSHELWOOD: J. chem. Soc. [London] **1933**, 1147.

wasserstoff $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$ ein Gemisch von $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ erhalten, wobei vorausgesetzt ist, daß die Spaltung in der Mitte des Moleküls erfolgt. Man erhält demnach neben dem gesättigten Kohlenwasserstoff auch ungesättigte Produkte. In der Praxis hat man aber in den seltensten Fällen übersichtliche Verhältnisse; stets treten auch sehr niedrigmolekulare Spaltprodukte auf, was bis zur Abscheidung von Kohlenstoff gehen kann.

Weiterhin ist zu beachten, daß es sich bei den Crackverfahren in der Regel jedoch nicht um reine Spaltungsreaktionen handelt, sondern es findet gleichzeitig Bildung von Polymerisations- und Kondensationsprodukten statt. Bei der großen Mannigfaltigkeit der Ausgangsmaterialien und den verschiedensten Zielen der einzelnen Crackverfahren und damit verschiedenen Arbeitsbedingungen ist ein übersichtlicher Vergleich der sich während der Durchführung der Prozesse abspielenden chemischen Reaktionen zur Zeit nicht möglich. Durch Zusatz geeigneter Katalysatoren gelingt es nun in einigen Fällen, nicht nur die Spaltung bei niedriger Temperatur durchzuführen, sondern auch den Gang des Gesamtprozesses günstig zu beeinflussen.

Die Crackverfahren können sowohl zur Gewinnung flüssiger Kohlenwasserstoffe (Crackdestillate) wie auch zur Gewinnung von Gasen (Ölgaserzeugung) herangezogen werden. Es ist hauptsächlich eine Funktion von Temperatur und Zeit, ob man mehr flüssige oder mehr gasförmige Produkte erhält. Die Crackung läßt sich sowohl in flüssiger Phase, bei Temperaturen von etwa 50° mit und ohne Druck, wie auch in der Gasphase bei etwa 600° ohne Druck durchführen. In beiden Fällen können Katalysatoren zur Erleichterung und Verbesserung der Prozesse mit herangezogen werden, wobei dieselben für die verschiedensten Funktionen innerhalb des Gesamtprozesses ausgewählt werden können. Dabei muß aber betont werden, daß die Anwendung von Katalysatoren in der Regel den Crackprozeß komplizieren, so daß die gebräuchlichen Verfahren meistens ohne Katalysatoren arbeiten. In der Praxis haben sich die einfachsten Verfahren als die rentabelsten erwiesen.

Eine Modellapparatur zur Untersuchung von höheren Kohlenwasserstoffen auf Spaltbarkeit ist von H. HERBST¹ beschrieben worden.

Zu den am frühesten angewandten Katalysatoren zur Spaltung von Erdölen dürfte das von FRIEDEL und CRAFTS² 1877 in Vorschlag gebrachte AlCl_3 gehören. Aber erst MCAFEE³ gelang es, dieses Crackverfahren, das von der *Gulf Rfg. Co.* durchgeführt wird, für den Großbetrieb auszubauen. Das zu spaltende Öl wird bis zu 48 Stunden bei $260-280^\circ$ mit 8—10% AlCl_3 in Rührwerkesseln behandelt. Auch die Verwendung anderer Metallchloride ist vorgeschlagen worden⁴.

Zur Begünstigung der Spaltung der höheren Kohlenwasserstoffe dienen vor allem Oxyde und aktivierte Erden, die öfters gleichzeitig dehydrierend wirken. Beim sogenannten *Gyro-Prozeß*⁵, nach welchem die *Pure Oil Co.* arbeitet, wird ein Gemisch von Öl- und Wasserdämpfen bei etwa 760° über Fe_2O_3 als Katalysator geleitet. Hierbei zersetzt sich auch das Wasser, und der sich bildende Wasserstoff verbindet sich mit den entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen. PORGES, STRANSKY und STRACHE⁶ spalten hochsiedende Kohlenwasser-

¹ Angew. Chem. **39**, 194 (1926). ² E. P. 4769 (1877).

³ Vgl. z. B. Amer. P. 1099096, 1127465, 1144304, 1202081, 1206874, 1217471 und folgende. — Gulf Rfg. Co.: DRP. 394443 (1914).

⁴ Gulf Rfg. Co.: Amer. P. 1381098 (1916).

⁵ A. S. RAMAGE, Gyro Process Corp: Amer. P. 1687890 (1925). — J. B. WEAVER, Gyro Process Corp: Amer. P. 1708247 (1925).

⁶ Ö. P. 76302.

stoffe in niedrigsiedende durch Überleiten der zu zerlegenden Öle mit Wasserdampf über Metalloxyde, wie Fe_2O_3 und Nickeloxyd bei Temperaturen unter 600° . Von H. HERBST¹ wird auf die gute katalytische Wirkung von Kohle aufmerksam gemacht. Crackversuche unter Verwendung von Hartparaffin ergaben erhebliche Ausbeuten an Leicht- und Schwerbenzin. Bemerkenswert ist, daß bei diesem Prozeß keinerlei Verkokung auftritt.

Wasserabspaltend wirken die wasserfreien Oxyde des Al, Th, Zr, W und Ti. Die Hydrierung der gewonnenen Spaltprodukte, wobei es in vielen Fällen nicht notwendig ist, Wasserstoff zuzuführen, läßt sich in flüssiger Phase durch Pt- oder Pd-Schwarz, Pt-Oxyd, Cu-Chromit oder Ni-Hydrid, in gasförmiger Phase durch reduziertes Ni, Co, Pt, Fe und Cu begünstigen. Von der I.G. Farbenindustrie AG. sind Verfahren der hydrierenden Crackung zur Überführung von Teer oder Erdölen in niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe unter gleichzeitiger Zuführung von H_2 bei Verwendung von Mo bzw. dessen Verbindungen² mit und ohne weitere Metalloxyde patentiert worden. Auch Wolfram und dessen Salze unter gleichzeitigem Zusatz von Cr_2O_3 ³ oder S-Verbindungen⁴ sollen wirksam sein. Von anderer Seite⁵ wird hydriertes Anthracen vorgeschlagen.

Das Verfahren von E. BLÜMER⁶ sucht ohne besondere Zuführung von H_2 auszukommen, indem der zur Bildung leicht siedender Produkte notwendige Wasserstoff aus den Ölen selbst entnommen wird. Das zu crackende Öl wird von unten in den Zersetzungsautoklaven eingespritzt und mit einer Metallschmelze (Pb) in innige Berührung gebracht. Wesentlich ist, daß das Öl mit einer großen wärmeübertragenden Oberfläche in Berührung kommt, so daß die Spaltung der einzelnen Moleküle ohne erheblichen Temperatursprung vor sich geht. Die Frage bleibt offen, ob es sich hier überhaupt um einen katalytischen Vorgang handelt. Noch eine ganze Reihe weiterer Verfahren arbeiten mit Metallschmelzen, z. B. mit Sn, Bi, so die Verfahren nach BARBET⁷ und MELAMID⁸. Außer Metallschmelzen (auch Legierungen sind vorgeschlagen worden) lassen sich auch Salzschmelzen verwenden⁹.

¹ Angew. Chem. **39**, 194 (1926).

² I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 247 586 (1925), 249 501 (1925), 272 830 (1925), 272 833 (1925), 274 401 (1925).

³ I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 251 264 (1925).

⁴ I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 247 584 (1925), 272 831 (1925).

⁵ M. HOFSSÄSS: Amer. P. 1 711 499 (1926). — Soc. Int. des Comb. Liqu.: F. P. 618 490 (1926).

⁶ DRP. 338 846, 340 991, 431 516, 439 044, 439 712; Amer. P. 1 573 370. — Vgl. auch W. FREY, A. FABER: Chemiker-Ztg. **46**, 377 (1922).

⁷ F. P. 399 722 (1908).

⁸ F. P. 539 715 (1921); Amer. P. 1 602 310 (1923); E. P. 221 559 (1923).

⁹ Vgl. u. a. FRASH: Amer. P. 1 212 620 (1915). — DANCKWART: Amer. P. 1 141 529 (1914), 1 594 666 (1924). — JANSEN: DRP. 456 312 (1927); E. P. 278 235 (1927); Amer. P. 1 672 459 (1925). — CLANCY: Amer. P. 1 658 116 (1922), 1 721 728 (1926).

Substitution.

Von

F. KLAGES, München.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	224
A. Die Einführung von Halogen	225
I. Durch Ersatz von organisch gebundenem Wasserstoff	225
1. Mit freiem Halogen	225
a) Allgemeines	225
b) Reaktionen ohne Katalysator	226
c) Physikalische Beeinflussung	228
d) Lösungsmittelkatalyse	229
e) Chemische Katalyse	230
α) Eisen, Aluminium und deren Halogenide	230
β) Andere Metallhalogenide	231
γ) Nichtmetallhalogenide	232
δ) Andere Katalysatoren	233
ε) Kontaktkatalyse	234
2. Mit unterhalogenigen Säuren	235
3. Mit Halogen-Stickstoff-Verbindungen	235
4. Mit andern Halogenierungsmitteln	236
II. Durch gegenseitigen Austausch von Halogen	238
1. Die Umsetzung von Halogenverbindungen mit Metall- und Nichtmetallhalogeniden	238
2. Durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren	239
III. Durch Ersatz von Sauerstoff	240
1. Aus Alkoholen (bzw. Äthern) und Halogenwasserstoffsäuren	240
a) Ohne Katalysator	240
b) Mit Katalysator	241
2. Aus Methylalkohol und freiem Halogen	242
3. Aus Sauerstoffverbindungen mit Halogenüberträgern	242
a) Phosphorpentachlorid	342
b) Schwefelhalogenide	243
c) Phosgen	243
d) Organische Chlorverbindungen	244
IV. Durch Ersatz der Aminogruppe	244
V. Sonstige Reaktionen	245
B. Die Einführung von Sauerstoff	246
I. Durch Ersatz von Halogen	246
1. Aliphatische Reihe	246
a) Einführung der alkoholischen Hydroxylgruppe	246
α) Mit alkalischen Verseifungsmitteln	247
β) Saure Katalyse	248

	Seite
γ) Neutralsalz-Katalyse	248
δ) Kontaktkatalyse	248
b) Einführung von Carbonylsauerstoff	248
c) Einführung von Carboxylsauerstoff	250
2. Aromatische Reihe	250
a) Die alkalische Verseifung	250
b) Saure Katalyse	251
c) Kontaktkatalyse	251
d) Reaktionsfähiges aromatisches Halogen	251
II. Durch Ersatz der Aminogruppe	252
1. Durch direkte Verseifung	252
a) Säureamide	252
b) Aromatische Nitro- und Nitroso-amine	253
c) Aromatische Polyamine	253
2. Durch Einwirkung von Sulfiten	254
3. Primäre Amine (oder Säure-amide) und salpetrige Säure	254
III. Durch Ersatz von organisch gebundenem Schwefel	254
1. Die Abspaltung der Sulfosäuregruppe	254
2. Die Abspaltung von zweiwertigem Schwefel	255
IV. Durch Ersatz anderer Gruppen	256
C. Die Einführung der Aminogruppe	256
I. Durch Ersatz von organisch gebundenem Wasserstoff	257
1. Mit Ammoniak	257
2. Mit Metallamiden	257
3. Mit Hydroxylamin	257
II. Durch Ersatz von Halogen	258
1. Die Alkylierung von Ammoniak und Aminen	258
a) Alkalische Kondensationsmittel	258
b) Andere Katalysatoren	259
c) Methylierungen mit Diazomethan	259
2. Die Arylierung von Ammoniak und Aminen	259
3. Die Acylierung von Ammoniak und Aminen	260
a) Mit Alkalizusatz	261
b) Saure Katalyse	261
c) Acylierungen mit Keten (und CO)	261
III. Durch Ersatz von Sauerstoff	261
1. Substitution der alkoholischen und phenolischen Hydroxylgruppe	262
a) Ohne Katalysator	262
b) Saure Katalyse	262
c) Metallhalogenide	263
d) Kontaktkatalyse	264
e) Schweflige Säure	265
2. Die ammonolytische Ätherspaltung	265
3. Die Bildung von Säure-amiden	265
a) Aus Carbonsäuren und Ammoniak	265
b) Die ammonolytische Esterspaltung	266
IV. Durch Ersatz von Stickstoff (Umaminierung)	266
1. Aliphatische Reihe	266
2. Aromatische Reihe	267
3. Säureamide	267
V. Andere Substitutionsreaktionen	267
D. Die Einführung der Nitrogruppe	268
I. Durch Ersatz von organisch gebundenem Wasserstoff	268
1. Mit freier Salpetersäure	268

	Seite
a) Anwendungsformen der Salpetersäure	269
α) Verdünnte Salpetersäure ($d = 1,0-1,4$)	269
β) Konzentrierte Salpetersäure ($d = 1,4-1,53$)	269
γ) Salpeter-Schwefel-Säure (Nitriersäure)	270
b) Lösungsmiteleinflüsse	272
c) Lenkung der eintretenden Nitrogruppe	273
2. Mit Salpetersäure-Derivaten	274
a) Mit Salpetersäureestern	274
b) Mit Tetranitromethan	275
c) Mit Acetyl- und Benzoylnitrat	275
3. Nitrierungen mit salpetriger Säure	275
4. Nitrierungen mit Stickoxyden	276
II. Durch Ersatz von Halogen	277
III. Sonstige Substitutionsreaktionen	278
E. Die Einführung von zweiwertigem Schwefel	279
I. Durch Ersatz von organisch gebundenem Wasserstoff	279
II. Durch Ersatz von Halogen (oder O-Acyl)	279
1. Die Alkylierung von Schwefelwasserstoff oder Mercaptanen	279
2. Mercaptale und Thioglykoside (Thioside)	280
3. Aromatische Reihe	280
III. Durch Ersatz von Sauerstoff	281
1. Die Substitution der alkoholischen Hydroxylgruppe	281
a) Saure Katalyse	281
b) Kontaktkatalyse	281
2. Die Substitution von Carbonylsauerstoff	282
IV. Durch Ersatz von Schwefel (Alkylaustausch)	282
V. Andere Reaktionen	282
F. Die Einführung der Sulfin säuregruppe	283
I. Durch Ersatz von organisch gebundenem Wasserstoff	283
II. Durch Ersatz der Aminogruppe	284
III. Durch Ersatz von organisch gebundenem Metall	284
G. Die Einführung der Sulfonsäuregruppe	284
I. Durch Ersatz von organisch gebundenem Wasserstoff	284
1. Mit Schwefelsäure	284
a) Aliphatische Reihe	285
b) Aromatische Reihe	285
α) Direkte Beeinflussung der Sulfonierung	285
β) Die katalytische Lenkung der eintretenden Sulfogruppe	286
2. Andere Sulfonierungsmittel	287
II. Durch Ersatz von Halogen	288
III. Sonstige Reaktionen	288

Einleitung.

Substitution bedeutet wörtlich den Austausch einer Gruppe gegen eine andere, umfaßt also mit Ausnahme der Additions- und Zerfallsreaktionen nahezu alle organisch-chemischen Umsetzungen. Unter Substitution im engeren Sinne versteht man im allgemeinen den Ersatz organisch gebundenen Wasserstoffs durch andere Reste. Keine der beiden Definitionen liegt dem vorliegenden Abschnitt zugrunde, sondern es wurden hier aus rein didaktischen Gründen die folgenden Reaktionen zusammengefaßt:

1. Die Substitution im engeren Sinne, also der Austausch organisch gebundenen Wasserstoffs durch andere Reste, jedoch mit Ausnahme der Einführung von Sauerstoff und von organischen Radikalen, die bei den Oxydations-¹ bzw. Kondensationsreaktionen² behandelt werden.

2. Die üblichen doppelten Umsetzungen bei den Alkylierungs- und Acylierungsreaktionen, also der Ersatz von am Halogen, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel gebundenen Wasserstoff durch organische Reste, bzw. der gegenseitige Austausch dieser Gruppen untereinander. Ausgenommen sind hier alle Reaktionen, die zu Verbindungen mit Brückensauerstoffatomen führen, also die Veresterung, Verätherung usw., die in einem gesonderten Abschnitt über Organo-oxyde zusammengefaßt sind³.

Da es dem Leser im allgemeinen weniger auf die Beschreibung eines bestimmten Reaktionstypus als auf die Zusammenfassung aller Möglichkeiten der Einführung von Halogen, Sauerstoff, Stickstoff usw. ankommt, wurde trotz des völlig verschiedenen Charakters der einzelnen Reaktionsarten die hier gegebene Einteilung des Gebiets fallen gelassen und der Stoff ausschließlich im Hinblick auf die einzuführende Gruppe geordnet.

Bei der leichten Durchführbarkeit der meisten dieser Reaktionen, vor allem der Alkylierungen und Acylierungen, spielen hier katalytische Vorgänge längst nicht in dem Maße eine Rolle, wie etwa bei der Bildung der Organo-oxyde. Infolgedessen mußte wegen des geringen zur Verfügung stehenden Raumes die vorliegende Darstellung vom methodischen Standpunkt unvollkommen bleiben und konnte nur hinsichtlich der katalytischen Beeinflussungsmöglichkeiten erschöpfend behandelt werden.

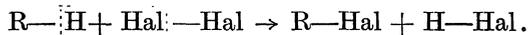
A. Die Einführung von Halogen.

I. Durch Ersatz von organisch gebundenem Wasserstoff.

1. Mit freiem Halogen.

a) Allgemeines.

Die direkte Halogenierung organisch gebundenen Wasserstoffs durch freies Halogen geht nach folgender Gleichung unter Bildung von Halogenwasserstoffsäure vor sich:



Sie ist die am besten durchgearbeitete Methode, da sie einerseits infolge der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien sehr billig arbeitet, und es andererseits infolge der Reaktionsträgheit des organisch gebundenen Wasserstoffs und der zahlreichen möglichen Eintrittsstellen des Halogens stets sorgfältiger Auswahl der Reaktionsbedingungen und Katalysatoren bedarf, um auch tatsächlich zu dem gewünschten Reaktionsprodukt zu gelangen.

Die Leichtigkeit der Halogenierung nimmt mit steigendem Molekulargewicht des Halogens ab. Praktisch werden hauptsächlich Chlorierungen und Bromierungen ausgeführt. Fluor zerstört im allgemeinen unter Feuererscheinung das ganze Molekül, und erst in neuerer Zeit ist es gelungen, geeignete Bedingungen für die direkte Fluorierung organischer Verbindungen aufzufinden. Doch entstehen auch dann noch meistens uneinheitliche Produkte. Jod ist auf der anderen Seite bereits ein so schwaches Oxydationsmittel, daß hier im allgemeinen die Gegenreaktion, die Reduktion von Jodverbindungen durch Jodwasserstoffsäure

¹ Vgl. S. 479.

² Vgl. S. 344.

³ Vgl. S. 290.

zu Kohlenwasserstoffen überwiegt. Erst wenn man durch zugesetzte Oxydationsmittel die gebildete Jodwasserstoffsäure sofort wieder zu Jod reoxydiert, sind auch zahlreiche Jodierungen möglich.

Weiterhin hängt die Halogenierbarkeit organischer Verbindungen weitgehend von konstitutionellen Einflüssen ab, auf die man bei der Auswahl der Reaktionsbedingungen und Katalysatoren Rücksicht nehmen muß. Im ganzen kann man etwa 5 Arten von Wasserstoff verschiedener Reaktionsfähigkeit unterscheiden:

1. *Paraffinwasserstoff* ist bei tiefer Temperatur relativ schwierig zu substituieren, so daß er bei den meisten Halogenierungen unangegriffen bleibt, auch in Gegenwart von Katalysatoren. Die unter schärferen Bedingungen erzwungene Halogenierung verläuft bei der Vielzahl der substituierbaren Wasserstoffatome meist uneinheitlich¹, so daß dieser Möglichkeit nur geringe präparative Bedeutung zukommt.

2. *Aliphatischer Wasserstoff in α -Stellung zu Benzolkernen oder Carboxylgruppen* wird bereits etwas leichter substituiert, besonders bei Belichtung und in der Wärme. Vor allem erfolgt die Halogenierung stufenweise, so daß auch partielle Substitutionsprodukte faßbar sind.

3. *Normaler aromatischer Wasserstoff* ist relativ leicht halogenierbar, jedoch nur in Gegenwart von Katalysatoren.

4. *Aktivierter aliphatischer Wasserstoff in α -Stellung zu Carbonylgruppen* reagiert häufig bereits ohne Katalysatoren, wird aber durch sie, und besonders durch Belichtung, noch erheblich reaktionsfähiger.

5. *Wasserstoff in o- und p-Stellung zu phenolischen und enolischen OH-Gruppen* sowie zu *Aminogruppen* reagiert bereits in der Kälte ohne Katalysator.

Durch Auswahl geeigneter Bedingungen ist es stets möglich, den Wasserstoff einer der höheren Gruppen unter Schonung des reaktionsträgeren Wasserstoffs zu substituieren. Dagegen gelingt es im allgemeinen nicht, umgekehrt die reaktionsträgere Gruppe unter Erhaltung des aktiven Wasserstoffs umzusetzen, also z. B. Acetophenon ausschließlich im Kern zu halogenieren. Eine Ausnahme machen lediglich Gruppe 2 und 3 in den gemischt aromatischen Verbindungen, die man nach Belieben entweder in Gegenwart von Halogenüberträgern im Dunkeln ausschließlich im Kern² oder ohne Katalysatoren im Sonnenlicht ausschließlich in der Seitenkette³ chlorieren kann.

Sind im Kern bereits Substituenten vorhanden, so dirigieren diese das eintretende Halogen im allgemeinen entsprechend den Substitutionsregeln von HOLLEMAN. Eine Beeinflussung ist kaum möglich, lediglich das Verhältnis von o- zu p-Substitution läßt sich innerhalb gewisser Grenzen verschieben, und zwar entstehen, entgegen den anderen Substitutionsreaktionen⁴, bei tiefen Temperaturen bevorzugt p-⁵ und bei höheren Temperaturen bevorzugt o-Verbindungen⁶.

b) Reaktionen ohne Katalysator.

Chlorierungen und Bromierungen verlaufen bei niedriger Temperatur nur selten völlig ohne katalytische Einwirkung, und zwar ausschließlich bei Wasserstoff der 4. und 5. Gruppe.

¹ HERZFELDER: Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2432 (1893). — KRONSTEIN: Ebenda **54**, 1 (1921). — WERYPOROCH: Ebenda **66**, 732 (1933).

² HENLE: Organisch-chemisches Praktikum, S. 45. Leipzig 1927.

³ GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 106, 211. Berlin 1940. — Vgl. auch weiter unten, Abschnitt e, γ .

⁴ Vgl. S. 273 u. 287. ⁵ Org. Synthesen, Sammelbd. S. 123.

⁶ MERCK: DRP. 76597, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, Ref. 957 (1894).

So wird z. B. Phenol bei bloßer Einwirkung von Bromwasser in der Kälte so glatt zum Tribromphenol bromiert¹, daß diese Reaktion ohne weiteres zur quantitativen Phenolbestimmung verwandt werden kann². Bei vorsichtigem Arbeiten entstehen die Monosubstitutionsprodukte, und zwar, wie oben angegeben, in der Kälte die reinen p- und in der Wärme die reinen o-Verbindungen. Ferner ist im Naphthalin der aromatische Charakter bereits so stark aufgelockert, daß hier eine α -Bromierung auch ohne Katalysator möglich ist³.

Aktivierter aliphatischer Wasserstoff wird zum Teil ebenfalls ohne Katalysator schon bei Zimmertemperatur angegriffen. So kann man Benzaldehyd durch Einleiten von Chlor zu Benzoylchlorid chlorieren⁴, doch erfolgt diese Reaktion bereits etwas langsamer als die Phenolhalogenierung, so daß z. B. p-Oxybenzaldehyd zunächst im Kern chloriert wird⁵. Wasserstoff in α -Stellung zu Carboxylgruppen wird durch Chlor sehr schnell substituiert, wie etwa die Darstellung der verschiedenen Chloracetone zeigt⁶. Brom reagiert bereits etwas langsamer, und Jodierungen dauern ohne Erwärmung schon mehrere Wochen⁷.

In Nachbarstellung zu Carboxylgruppen und aromatischen Ringen schließlich ist aliphatischer Wasserstoff, abgesehen von einer gewissen Abhängigkeit von der Konstitution des aromatischen Restes⁸, im allgemeinen bereits so reaktionsträge, daß er ohne katalytische Einwirkung auch in der Wärme nur sehr langsam angegriffen wird⁹. Eigenartigerweise lassen sich trotzdem einige Paraffine auch bei niedriger Temperatur ohne Katalysator chlorieren¹⁰.

Viele dieser Halogenierungen verlaufen nur scheinbar ohne Katalysator, werden jedoch durch geringfügige Verunreinigungen wesentlich beeinflußt. So entsteht z. B. aus Acetaldehyd nur in wässriger Lösung Dichloracetaldehyd und Chloralhydrat, bei völligem Wasserausschluß daneben auch Acetylchlorid¹¹. Ebenso zeigen sich bei der Chlorierung von Paraffinen¹² und Toluol¹³ Unterschiede in der Anwendung von feuchtem und trockenem Chlor. Weiterhin wird die Substitution des zur Carbonylgruppe α -ständigen Wasserstoffs durch die entstehende Halogenwasserstoffsäure autokatalytisch beschleunigt¹⁴, und schließlich wirkt bei der Seitenkettenbromierung von Toluol bereits der Luftsauerstoff katalytisch ein¹⁵.

*Fluorierungen*¹⁶ verlaufen gegenüber den Chlorierungen und Bromierungen im allgemeinen ohne Katalysator, ja man muß bei der Reaktionsfähigkeit des

¹ Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 242. Berlin 1940.

² HANS MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 6. Aufl., S. 380. Wien 1938.

³ Praktisches Beispiel: Org. Syntheses, Sammelbd. S. 116.

⁴ WÖHLER, LIEBIG: Liebigs Ann. Chem. **3**, 262 (1832). — Praktisches Beispiel: Org. Syntheses, Sammelbd. S. 148.

⁵ BILTZ: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4032 (1904).

⁶ FRITSCH: Liebigs Ann. Chem. **279**, 313 (1894). — Praktisches Beispiel: CONRAD WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 212. Leipzig 1938.

⁷ DAWSON, MARSHALL: J. chem. soc. [London] **105**, 386 (1914).

⁸ MOREHEAD und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **62**, 1839 (1940).

⁹ Vgl. z. B. GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 125. Berlin 1940.

¹⁰ Vgl. z. B. WERTYPOROCH: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 732 (1933).

¹¹ CONRAD WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 212. Leipzig 1938.

¹² WERTYPOROCH: a. a. O.; Liebigs Ann. Chem. **493**, 153 (1932).

¹³ KRESCHKOW: (russ.) Chem. Zbl. **1940 I**, 3242.

¹⁴ LAPWORTH: J. chem. soc. [London] **85**, 30 (1904). — ARNDT, MARTIUS: Liebigs Ann. Chem. **499**, 259 (1932). — REITZ, KOPP: Z. physik. Chem., Abt. A **184**, 429 (1939). — Vgl. auch EISTERT: Tautomerie und Mesomerie, S. 52. Stuttgart 1938.

¹⁵ HANNON, KENNER: J. chem. Soc. [London] **1934**, 138.

¹⁶ Zusammenfassende Darstellung vgl. BOCKEMÜLLER: Angew. Chem. **53**, 519 (1940).

Fluors und der großen Wärmetönung der Fluorierungsreaktion sogar unter besonderen Vorsichtsmaßregeln (Verdünnung des Fluors durch inerte Gase¹, Arbeiten bei tiefen Temperaturen in gegenüber freiem Fluor beständigen Lösungsmitteln² usw.) arbeiten, um einen explosiblen Verlauf der Reaktion auszuschließen.

Für die direkte Fluorierung eignet sich vor allem Paraffinwasserstoff, und zwar erfolgt am leichtesten die Substitution der letzten Wasserstoffatome in bereits hoch halogenierten Verbindungen, wie z. B. in Chloroform, Tetra- und Pentachlor-äthan usw.³. Aus Methan und anderen einfachen aliphatischen Verbindungen entstehen dagegen im allgemeinen sämtliche möglichen Fluorierungsprodukte nebeneinander⁴. Bei aromatischen Verbindungen tritt nicht Substitution, sondern unter Aufhebung des aromatischen Systems Addition von 6 Atomen Fluor ein⁵. Die üblichen aromatischen Halogenisierungskatalysatoren (J, Fe, FeF₃, AlCl₃ usw.) sind in diesem Fall ohne Einfluß.

Über weitere Fluorierungsreaktionen mit Katalysatoren vgl. S. 232.

Jodierungen verlaufen infolge der leichten Polarisierbarkeit des Jodmoleküls ebenfalls fast ohne Ausnahme⁶ ohne Katalysator, auch in der aromatischen Reihe. Lediglich die gebildete Jodwasserstoffsäure muß aus den oben bereits erwähnten Gründen aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden, was meistens durch Oxydationsmittel geschieht.

Als wichtigstes Oxydationsmittel dient Jodsäure. So kann man z. B. Benzol⁷ und besonders Alkylbenzole⁸ in wässriger oder Eisessiglösung nach Zusatz der berechneten Menge wässriger Jodsäure schon nach kurzem Erhitzen im Kern jodieren. Aktivierter aliphatischer Wasserstoff wird unter ähnlichen Umständen sogar schon bei Zimmertemperatur ersetzt⁹. Außer Jodsäure wurden als Oxydationsmittel vorgeschlagen: rauchende Schwefelsäure¹⁰, Persulfat¹¹ und Salpetersäure¹², doch treten bei letzterer leicht unerwünschte Nebenreaktionen ein.

Ein weiteres Mittel, die gebildete Jodwasserstoffsäure abzufangen, ist Silberperchlorat¹³, eventuell nach Zusatz von Calciumcarbonat zur Neutralisation der freien Perchlorsäure. Bei der Verwendung von basischen Reagentien zum Abfangen der Jodwasserstoffsäure entsteht bereits unterjodige Säure bzw. ihre Aminoderivate, so daß keine Jodierung mit freiem Halogen mehr vorliegt¹⁴.

c) Physikalische Beeinflussung.

Eine erste katalytische Beeinflussung der Halogenierung ist bereits durch physikalische Effekte möglich. So werden Chlorierungen und Bromierungen in der aliphatischen Reihe allgemein durch Bestrahlen mit ultravioletem Licht

¹ BOCKEMÜLLER: Liebigs Ann. Chem. **506**, 43ff. (1933).

² FREDENHAGEN, GADENBACH: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 928 (1934); F. P. 761946, Chem. Zbl. **1934 II**, 843. — Vgl. auch BOCKEMÜLLER a. a. O.

³ Vgl. z. B. MILLER: J. Amer. chem. Soc. **62**, 341 (1940).

⁴ BIGELOW und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **62**, 3302; **63**, 788 (1940—41).

⁵ BIGELOW: J. Amer. chem. Soc. **55**, 4614 (1933); **56**, 2773 (1934).

⁶ Vgl. S. 233.

⁷ KEKULÉ: Liebigs Ann. Chem. **137**, 162 (1866).

⁸ A. KLAGES und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. (2) **61**, 311 (1900); **65**, 568 (1902).

⁹ WILLSTÄTTER: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1377 (1902). — DAWSON, MARSHALL: J. chem. soc. [London] **105**, 386 (1914).

¹⁰ RUPP: Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 1629 (1896). — EDINGER, SCHUHMACHER: Ebenda **33**, 2887 (1900). — Praktische Beispiele: CONRAD WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 216. Leipzig 1938.

¹¹ ELBS, ZAROSLAWZEW: J. prakt. Chem. (2) **88**, 92 (1913).

¹² DATTA, CHATTERJEE: J. Amer. chem. Soc. **39**, 435 (1917); **41**, 292 (1919). — Praktisches Beispiel: Org. Syntheses, Sammelbd. S. 316.

¹³ BIRCKENBACH, GOUBEAU: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 395 (1932).

¹⁴ Vgl. S. 235, 236.

beschleunigt. Wahrscheinlich bildet sich intermediär eine aktive Form des Halogens (freie Chloratome, Cl_3^1 , oder erregte Brommoleküle²), die jedoch kurze Zeit beständig sein muß, da bestrahltes Chlor die gleiche Wirkung hat, als wenn der Reaktionskolben direkt belichtet wird. Sauerstoff wirkt unter Umständen stark hemmend auf die photosensibilisierte Chlorierung ein³, ebenso Wasser und Schwefel auf die Bromierung⁴.

Auch die obenerwähnten Halogenierungen von aktiviertem aliphatischem Wasserstoff werden, trotzdem sie an sich ohne Katalysator verlaufen, in der Praxis häufig noch durch Bestrahlung beschleunigt⁵, zum Teil sogar in der Technik⁶. In der Hauptsache wird die Belichtung dagegen angewandt, um den reaktionsträgeren Wasserstoff in Seitenketten oder in α -Stellung zu Carboxylgruppen in erträglichen Zeiten substituieren zu können⁷. Da durch Licht ausschließlich aliphatische Substitutionen beschleunigt werden, gelingt es auf diesem Wege, Seitenketten vollständig zu substituieren, ohne daß der Kern im mindesten angegriffen wird⁸. Auch bereits im Kern chlorierte Toluole können bei Belichtung nachträglich noch in der Seitenkette chloriert werden⁹.

Bei aromatischen Verbindungen wird durch Belichten nicht die Substitution, sondern die Addition von Halogen beschleunigt, allerdings erst unter schärferen Reaktionsbedingungen. Da die Zwischenprodukte infolge der Aufhebung des aromatischen Systems wesentlich schneller addieren als das Ausgangsmaterial, entsteht hierbei stets ein Gemisch der verschiedenen stereo-isomeren Hexachlor-cyclohexanderivate¹⁰. Die Addition erfolgt langsamer als die Seitenkettensubstitution, so daß man aus Toluol nur ein auch in der Seitenkette chloriertes Octachlor-methylcyclohexan erhält¹¹.

Außer durch Lichteinwirkung kann man auch durch elektrische Effekte das Chlor aktivieren. So wird z. B. die Chlorierung von Essigsäure durch Vorbehandlung des Chlors mit dunklen elektrischen Entladungen wesentlich beschleunigt¹², selbst in Gegenwart anderer Katalysatoren. Ferner erweist sich durch elektrolytische Zersetzung von Salzsäure erhaltenes Chlor als besonders wirksam und ist unter Umständen ohne weitere Katalysatoren direkt zur Substitution aromatischer Verbindungen geeignet¹³.

d) Lösungsmittelkatalyse.

Häufig übt schon das Lösungsmittel einen gewissen katalytischen Einfluß auf die Halogenierungsreaktion aus, was im allgemeinen zu wenig beachtet wird. So setzt sich z. B. Benzaldehyd mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff (unter gleichzeitiger Disproportionierung zu Brom-benzyl-benzoat) etwa 1000 mal rascher

¹ CUSTIS: Chem. Zbl. 1919 I, 208. — O. ASCHAN: Ebenda 1919 I, 221. — MUKERJEE, DHAR: Ebenda 1926 I, 2777.

² WOOD, RIDEAL: J. chem. Soc. [London] 1927, 2466.

³ SCHOTT, SCHUMACHER: Z. physik. Chem., Abt. B 49, 107 (1941).

⁴ SAMPEY, HICKS: J. Amer. chem. Soc. 63, 1098 (1941).

⁵ Vgl. z. B. WILLSTÄTTER: Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 1375 (1902).

⁶ J. MEYER: Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe, 3. Aufl., S. 272ff. Leipzig 1938.

⁷ Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 106, 125. Berlin 1940.

⁸ Beispiel für Chlorierung: BEILSTEIN, KUHLEBERG: Liebigs Ann. Chem. 146, 331 (1868). — Beispiel für Bromierung: THIELE, GÜNTHER: Liebigs Ann. chem. 347, 106 (1906).

⁹ Casella & Co.: DRP. 360414, Chem. Zbl. 1923 II, 406 u. a.

¹⁰ MATHEWS: J. chem. Soc. [London] 59, 165 (1891).

¹¹ PIEPER: Liebigs Ann. Chem. 142, 304 (1867).

¹² ISOMURA: Chem. Zbl. 1939 II, 3399.

¹³ FICHTER, GLANZSTEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 2473 (1916).

um als in Chloroform¹. Eigenartig verhält sich auch **Pyridin** als Lösungsmittel, das mit Brom unter Erwärmung eine Additionsverbindung bildet², die infolge ihres geringeren Energiegehaltes besonders milde bromiert, jedoch durch die katalytische Wirkung des Pyridins Kernbromierungen erlaubt, die sonst nur in Gegenwart von Halogenüberträgern möglich sind³.

e) Chemische Katalyse.

Die im folgenden beschriebenen chemischen Katalysatoren beschleunigen im allgemeinen sowohl aliphatische als auch aromatische Halogenierungen, jedoch mit wenigen Ausnahmen die aromatischen bedeutend stärker, so daß Verbindungen mit Seitenketten im Dunkeln ausschließlich kernsubstituiert werden. Sie stellen daher eine Art Gegenstück zur Lichteinwirkung dar und können für aliphatische Halogenierungen nur bei Abwesenheit von Benzolkernen mit herangezogen werden.

Weiterhin ist allgemein zu bemerken, daß nahezu sämtliche hier angeführten Katalysatoren ausschließlich die Chlorierung und Bromierung beschleunigen, während sie, wie oben bereits erwähnt, auf die Fluorierung und Jodierung keinerlei Einfluß ausüben.

α) *Eisen, Aluminium und deren Halogenide.* Aromatische Halogenierungen werden am häufigsten durch Zusätze von Eisen in Form von Drahtstücken, Eisenfeilspänen usw. beschleunigt⁴. Das Eisen wirkt nicht selbst katalytisch, sondern setzt sich unter den Reaktionsbedingungen zu den entsprechenden Halogeniden um, die dann die eigentliche Katalysatorwirkung ausüben. Man kann dementsprechend auch direkt wasserfreie **Eisenhalogenide** als Halogenüberträger verwenden⁵. Als ein besonders wirksamer Katalysator hat sich **Eisenjodid** erwiesen⁶. Ähnlich wie Eisen wirkt **Aluminium**⁷, eventuell in Form des Amalgams⁸, wasserfreie **Aluminiumhalogenide**⁹ und in etwas abgeschwächtem Maße das dem Aluminium sehr ähnliche **Beryllium**, sowie dessen Halogenide¹⁰. Dem ganzen Reaktionstypus nach handelt es sich in allen diesen Fällen um einen Spezialfall der FRIEDEL-CRAFTSchen Reaktion¹¹.

Die Geschwindigkeit der Halogenierung hängt außer vom Katalysator auch wesentlich von konstitutionellen Einflüssen ab. So ist z. B. Naphthalin, wie schon erwähnt,

¹ HERZ, DICK: Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 2645 (1908).

² GRÜTTNER: Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 1299 (1918). — KRAUSE: Ebenda **56**, 1801 (1923).

³ CROSS, COHEN: Proc. chem. soc. **24**, 15 (1908); Chem. Zbl. **1908 II**, 153.

⁴ *Chlorierungen*: RUPP: Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 1628 (1896). — POLLACK: Friedlaender **6**, 178. — Praktisches Beispiel: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 1093. Leipzig 1930. — *Bromierungen*: VORLÄNDER, SIEBERT: Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 283 (1919). — Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 110. Berlin 1940.

⁵ *Chlorierungen*: PAGE: Liebigs Ann. Chem. **225**, 199ff. (1884). — HOPE, RILEY: J. chem. Soc. [London] **121**, 2510 (1922). — Praktische Beispiele: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 1093, 1094. Leipzig 1930 — *Bromierungen*: V. MEYER, MÜLLER: J. prakt. Chem. (2) **46**, 171 (1892). — FeCl₃ läßt sich auch für Bromierungen verwenden: SCHEUFELLEN: Liebigs Ann. Chem. **231**, 164 (1885).

⁶ FIERZ-DAVID: Naturwiss. **17**, 13 (1929).

⁷ *Chlorierungen*: MEUNIER: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **170**, 1451 (1920). — *Bromierungen*: KONOWALOW: Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, Ref. 570 (1887).

⁸ COHEN, DUTT: J. chem. Soc. [London] **105**, 504ff. (1914).

⁹ OLIVIER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **39**, 411 (1920). — MOUNEYRAT, POURET: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **127**, 1025 (1898).

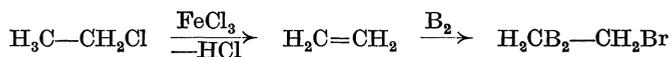
¹⁰ PAJEAU: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**, 1202 (1937); **207**, 1420 (1938).

¹¹ Vgl. Abschnitt Kondensationsreaktionen, S. 473.

wesentlich leichter zu halogenieren, als normale aromatische Verbindungen, so daß man es auch in Gegenwart von Eisen oder Eisenchlorid als Katalysator direkt in Benzol als Lösungsmittel chlorieren kann, ohne daß dieses dabei wesentlich angegriffen wird¹.

Auch rein aliphatische Halogenierungen werden durch Eisenzusatz beschleunigt bzw. in ihrem Reaktionstypus verändert. So setzt man der Chlorierung von Äthylalkohol zu Chloralhydrat am zweckmäßigsten etwas Eisen zu². Bei der weiteren Bromierung von Äthyl-³ oder Propylbromid⁴ wird zwar nur der Ort des Halogeneintritts geändert, doch läßt sich hier besonders leicht der Mechanismus der Eisenkatalyse erkennen:

Ohne Katalysator entsteht, wie bei den meisten aliphatischen Halogenierungen, 1,1-Dibrom-äthan bzw. -propan, mit Eisen dagegen Äthylen- bzw. Propylen-bromid. Dieser Unterschied kommt dadurch zustande, daß das Eisen in erster Linie die Abspaltung von Bromwasserstoff zum entsprechenden Olefin katalysiert, und anschließend einfache Bromaddition erfolgt. Dieser Auffassung entsprechend entsteht bei der Bromierung von Äthylchlorid ebenfalls Äthylenbromid, und es wird das sich bereits im Molekül befindliche Chlor als Chlorwasserstoff abgespalten.



Weitere interessante Untersuchungen über die Bromierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Eisensalzen wurden von MERESHKOWSKY⁵ angestellt.

β) Andere Metallhalogenide. Außer den beschriebenen Kondensationskatalysatoren können auch andere Metallhalogenide die aromatische Halogenierung beschleunigen. So läßt sich Benzol auch in Gegenwart der zweiwertigen Metallbromide: MgBr_2 , ZnBr_2 und CdBr_2 bromieren⁶, und zur Bromierung von Pyridinhydrochlorid verwendet man am besten Mercurichlorid⁷ bei 220°. Eigenartigerweise bleibt Mercurichlorid aber bei der Chlorierung von Pyridinhydrochlorid ohne Wirkung⁸. Für eine Reihe aliphatischer Chlorierungen wurde schließlich noch Nickelchlorid als Katalysator vorgeschlagen⁹.

Auf einem etwas andern Mechanismus beruht höchstwahrscheinlich die katalytische Wirkung einiger Halbmetallchloride, wie Antimon-3-chlorid¹⁰, die verschiedenen Molybdänchloride¹¹, Zinn-tetrachlorid¹² und ähnliche Verbindungen¹³. Sie schließen sich in ihrem Verhalten bereits eng an die im folgenden beschriebenen Nichtmetallhalogenide an, insbesondere dürfte auch in ihnen während der Chlorierung das zugrunde liegende Metall zwischen den verschiedenen Wertigkeits-

¹ Amer. P. 1784267, Chem. Zbl. 1931 I, 1970.

² A. PAGE: Liebigs Ann. Chem. 225, 209 (1884).

³ KRONSTEIN: Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 3 (1921).

⁴ V. MEYER, MÜLLER: J. prakt. Chem. (2) 46, 171 (1892). — Praktisches Beispiel: HOUBEN-WEYL: Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 3, S. 863. Leipzig 1923—25.

⁵ Liebigs Ann. Chem. 431, 113 (1923); Bull. Soc. chim. France (4) 37, 861 (1925).

⁶ PAJEAU: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 207, 1420 (1938).

⁷ MAIER-BODE: Ber. deutsch. chem. Ges. 69, 1534 (1936).

⁸ WIBAUT, NIKOLAI: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58, 709 (1939).

⁹ AKASI: Chem. Zbl. 1933 I, 3066.

¹⁰ BEILSTEIN, KURBATOW: Liebigs Ann. Chem. 182, 102 (1876).

¹¹ A. PAGE: Liebigs Ann. Chem. 225, 199 (1884). — ARONHEIM und Mitarbeiter: Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1400 (1875); 9, 1788 (1876). — SEELIG: Liebigs Ann. Chem. 237, 129 (1887).

¹² WIDMAN, WAHLBERG: Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 2066 (1911).

¹³ SCHROETER: DRP. 330642, Chem. Zbl. 1921 II, 447. — LUCELLIEZ, RAYNAUD: Bull. Soc. chim. France (4) 15, 737 (1914).

stufen wechseln, so daß letzten Endes die jeweils höchste Chlorierungsstufe das eigentliche chlorierende Agens darstellt¹.

In gemischt aromatischen Verbindungen wird durch diese Halbmethylchloride ebenfalls ausschließlich die Kernsubstitution katalysiert.

Mit **Antimontrifluorid**, **Antimonpentachlorid** oder den verschiedenen Antimonhalogenidfluoriden läßt sich auch die im allgemeinen ohne Katalysator verlaufende *Fluorierungsreaktion* wirksam beschleunigen². Ebenso dürften die von BIGELOW³ sowie von FREDENHAGEN⁴ beobachtete katalytische Wirkung von **Kupfer-** und **Silberdrahtnetzen** auf die Fluorierung auf einer Katalyse des oberflächlich gebildeten Metallfluorids beruhen.

γ) Nichtmetallhalogenide. Von erheblich größerer Bedeutung als die letztgenannten Verbindungen sind wieder die Halogenide der Nichtmetalle als Halogenierungskatalysatoren. Diese geben meistens mehrere Halogenverbindungen nebeneinander, und es ist anzunehmen, daß ihre katalytische Wirkung auf einem intermediären Wechsel der Halogenierungsstufen beruht. Wichtige Überträger dieser Art sind **Jod** und **Schwefel**, die meistens zu Chlorierungen verwandt werden und dabei zwischen den Stufen JCl und JCl₃ bzw. S₂Cl₂ und SCl₄ oszillieren. Beide lenken in gemischt aromatischen Verbindungen das Chlor ausschließlich in den Kern⁵, werden aber im allgemeinen mehr zur Beschleunigung aliphatischer Substitutionen, z. B. zur Chloressigsäure-Darstellung⁶, verwandt. Die katalytische Wirkung des Jods kann durch Verwendung von Chlorsulfonsäure als Lösungsmittel nochmals wesentlich gesteigert werden⁷. In derartigen sauren Medien übt Jod schließlich auch auf die direkte *Fluorierung* einen katalytischen Einfluß aus⁸.

Bei der Halogenierung von Carbonsäuren mit Schwefel als Katalysator entstehen je nach der Reaktionstemperatur verschiedene Chlorierungsprodukte⁹, und zwar bei Raumtemperatur vornehmlich das Säurechlorid und erst bei höherer Temperatur die α -Halogen-Fettsäuren.

Schließlich kann auch noch das schon sauerstoffhaltige **Sulfurylchlorid** als Halogenierungskatalysator verwandt werden, und zwar außer für Chlorierungen eigenartigerweise auch für *Bromierungen*¹⁰.

Ein weiterer wichtiger Katalysator für die Chlorierung¹¹ und hauptsächlich für die Bromierung¹² von Carbonsäuren in der α -Stellung ist roter **Phosphor**, der ebenfalls zunächst in die Halogenverbindung übergeht. Hier beruht die Wirkung auf einer intermediären Bildung der Säurehalogenid-gruppe, die entweder direkt oder nach Umwandlung in das Säureanhydrid eine stärker aktivierende Wirkung auf das α -ständige Wasserstoffatom ausübt als die Carboxylgruppe selbst. Man kann infolgedessen auch das Säureanhydrid direkt als Katalysator für diese

¹ Vgl. auch Abschnitt γ .

² F. P. 761946, Chem. Zbl. 1934 II, 843; Amer. P. 2013030, ebenda 1936 I, 2629.

³ BIGELOW und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. 59, 2072 (1937); 62, 267, 3302 (1940).

⁴ FREDENHAGEN, GADENBACH: Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 928 (1934).

⁵ BEILSTEIN, GEITNER: Liebigs Ann. Chem. 139, 333 (1866). — JUNGFLIECH: Ann. Chimie (4) 15, 212 (1868).

⁶ AUGER, BÉHAL: Bull. Soc. chim. France (3) 2, 145 (1889). — BRÜCKNER: Z. angew. Chem. 40, 973 (1927); 41, 226 (1928).

⁷ F. P. 688046, Chem. Zbl. 1931 I, 528.

⁸ F. P. 761946, Chem. Zbl. 1934 II, 843.

⁹ AUGER, BÉHAL: a. a. O.

¹⁰ Amer. P. 2180835, Chem. Zbl. 1940 II, 270.

¹¹ GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 125. Berlin 1940.

¹² HELL und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 1745 (1889); 24, 938, 2390 (1891). — AUWERS und Mitarbeiter: Ebenda 24, 2216, 2233 (1891). — E. FISCHER, ZEMPLÉN: Ebenda 42, 1024 (1909). — GABRIEL: Ebenda 40, 2647 (1907) u. a.

Reaktion verwenden¹. Bei Bromierungen wird häufig so viel Phosphor zugesetzt, daß das Säurebromid isoliert werden kann².

Als letzter Katalysator dieser Reihe ist schließlich noch **Phosphorpentachlorid** zu erwähnen, das sich insofern grundsätzlich anders verhält, als es als einzige bekannte Verbindung in gemischt aromatischen Verbindungen das Chlor ausschließlich in die Seitenkette lenkt³, so daß man für diese Reaktion außer der Belichtung auch eine rein chemische Katalyse zur Verfügung hat.

δ) *Andere Katalysatoren.* Außer den bisher beschriebenen wichtigsten Katalysatoren sind in neuerer Zeit noch eine Reihe weiterer katalytischer Effekte beschrieben worden, die jedoch nur in Spezialfällen von Interesse sind. So übt wie bereits kurz erwähnt, bei aliphatischen⁴ und Seitenkettenbromierungen⁵ vielfach schon **Luftsauerstoff** eine starke katalytische Wirkung aus (statt Sauerstoff kann man auch Wasser, Eisessig, Thiophenol und Brenzcatechin verwenden), während umgekehrt *Chlorierungen* durch anwesenden Sauerstoff unter Umständen gehemmt werden⁶. Allgemeiner anwendbar ist für aliphatische Halogenierungen die **Peroxyd-Katalyse**⁷, deren Wirkung zum Teil stärker ist als Belichtung und Temperaturerhöhung. Als Gegenkatalysatoren wirken hier Alkohole und Isoamylnitrit.

Für *Bromierungen* und als einzige bekannte katalytische Reaktion für *Jodierungen* erweist sich häufig ein stark saures Reaktionsmedium als wirksamer Katalysator. Um gleichzeitig die gebildete Halogenwasserstoffsäure zu reoxydieren, verwendet man für diese Reaktion nach VARMA⁸ am zweckmäßigsten Nitrosulfonsäure als Lösungsmittel und setzt darin die zu halogenierende Substanz direkt mit dem freien Halogen um. Auch ein Gemisch von Oleum, Kaliumbromid und Natriumnitrit wurde als Halogenierungsmittel verwandt. *Chlorierungen* werden ebenfalls zum Teil in rauchender Schwefelsäure ausgeführt⁹, wobei der entstehende Chlorwasserstoff durch das Schwefeltrioxyd als Chlorsulfonsäure gebunden wird. Die Anwesenheit eines Oxydationsmittels ist hier natürlich nicht mehr erforderlich.

Schließlich muß noch auf eine Reihe von Einzelbeobachtungen hingewiesen werden: So üben auch reine Oberflächenkatalysatoren häufig schon eine katalytische Wirkung aus, und man kann z. B. mit Brom beladene **Aktivkohle** direkt zur Bromierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase verwenden¹⁰, eine Reaktion, die bereits bei Chlorierungen und Jodierungen nicht mehr möglich ist. Weiterhin kann man aromatische Chlorierungen und auch andere Halogenierungen durch gleichzeitiges Einleiten von **Schwefeldioxyd** und Chlor in die zu halogenierende Verbindung erreichen¹¹. Hier ist das intermediär entstehende Sulfurylchlorid das wirksame Agens, das die eigentliche Chlorierung bewirkt.

¹ SHAW; J. chem. Soc. [London] **123**, 2233 (1923).

² GAL; Liebigs Ann. Chem. **129**, 53 (1864). — CLAISEN; Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 2474 (1881). — Praktisches Beispiel: CONRAD WEYGAND; Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 232. Leipzig 1938.

³ ERDMANN; Liebigs Ann. Chem. **272**, 150 (1892).

⁴ KHARASCH und Mitarbeiter; J. Amer. chem. Soc. **61**, 2139 (1939).

⁵ HANNON, KENNER; J. chem. Soc. [London] **1934**, 138.

⁶ DEANESLY; J. Amer. chem. Soc. **56**, 2501 (1934). — YUSTER, REYERSON; J. phys. Chem. **39**, 859 (1935).

⁷ KHARASCH und Mitarbeiter; J. Amer. chem. Soc. **59**, 1405 (1937); **61**, 2139 (1939).

⁸ VARMA und Mitarbeiter; J. Indian chem. Soc. **10**, 591, 593, 595 (1933); **11**, 293 (1934); **12**, 245, 343 (1935).

⁹ Amer. P. 1997226, Chem. Zbl. **1935 II**, 1449.

¹⁰ NIKOLAJEW; Chem. Zbl. **1933 I**, 1428.

¹¹ Amer. P. 2046090, Chem. Zbl. **1937 I**, 720.

In der aliphatischen Reihe haben sich eigenartigerweise auch geringe Mengen von **Olefinen** als wirksame Katalysatoren erwiesen¹, die selbst im Dunkeln Paraffinchlorierungen ermöglichen. Ebenso merkwürdig ist die Fähigkeit der Alkalisalze der Sauerstoffsäuren des Schwefels, z. B. **Natriumhydrosulfit, sulfit, -bisulfit, -metabisulfit, -thiosulfat** und **-sulfat**, in wässriger Lösung die Chlorierung von Fettsäuren zu katalysieren², anscheinend, ohne daß sie selbst dabei angegriffen werden.

Als letzte Gruppe von Verbindungen sind schließlich die **Pyridindibromid-bromhydrat-** bzw. **-sulfatkomplexe** sowie die entsprechenden Chinolinverbindungen zu erwähnen, die als Katalysatoren für Bromierungen in Frage kommen³. Sie ähneln in ihrer Wirkung der oben⁴ besprochenen Katalyse durch freies Pyridin, bei der ebenfalls ein intermediäres Bromadditionsprodukt an den Pyridinkern eine Rolle spielt.

ε) *Kontaktkatalyse*. Wegen der Billigkeit des Verfahrens wurde in neuerer Zeit auch für die Halogenierung von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase eine Reihe von katalytischen Verfahren entwickelt. Hier genügen häufig schon oberflächenaktive Stoffe, wie **Aktivkohle**⁵, die hauptsächlich für die Methanchlorierung angewandt wird, oder **Graphit**⁶ und **Bimsstein**⁷, um die Reaktion auszulösen. Die letzten beiden Substanzen katalysieren auch die Chlorierung aromatischer Kohlenwasserstoffe, wobei infolge der hohen Reaktionstemperatur (bis 600°), weitgehende Abweichungen von den HOLLEMANSchen Substitutionsregeln beobachtet wurden.

Schließlich lagern auch Olefine bei 300—600° das Halogen nicht mehr an der Doppelbindung an, sondern es findet ausschließlich Substitution statt⁸. Doch liegen die Verhältnisse hier sehr kompliziert⁹.

Eine weitere Gruppe von Katalysatoren bilden **Aluminium-** und **Schwermetallverbindungen**, bzw. deren Gemische¹⁰, in deren Gegenwart man am zweckmäßigsten Chlor in Gegenwart von Luftsauerstoff auf die Kohlenwasserstoffe einwirken läßt. Mit derartigen Schwermetallkatalysatoren ist es auch möglich, Methan bei etwa 200° zu bromieren¹¹.

Ein letztes interessantes Kontaktverfahren stellt schließlich die Chlorbenzolsynthese nach RASCHIG¹² dar, nach dem in der Dampfphase mit Hilfe von Chlorwasserstoff und Luftsauerstoff über einem aus **Aluminiumoxyd** und **Kupfersalzen** bestehenden Katalysator das Benzol chloriert wird.

Die Schwierigkeiten, die hier zu überwinden waren, bestanden darin, daß nach dem Deaconverfahren die Chlorbildung aus Luftsauerstoff und Chlorwasserstoff erst bei 400° einsetzt, bei welcher Temperatur das Benzol bereits verbrennt. Das aktive Agens des beschriebenen Katalysators ist Cuprichlorid, das bei 220—250° das Benzol unter Cuprochloridbildung chloriert, während gleichzeitig das gebildete Cuprochlorid schon bei dieser Temperatur durch den Luftsauerstoff und Chlorwasserstoff zum Cuprichlorid reoxydiert bzw. rechloriert wird.

¹ F. P. 745 543, Chem. Zbl. 1933 II, 1583.

² Ital. P. 367 925, Chem. Zbl. 1940 I, 1566; DRP. 709 582, ebenda 1941 II, 2997.

³ ROSENMUND, KUHNHENN: Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1262, 2042 (1923).

⁴ Vgl. S. 230.

⁵ Ö. P. 88 549 u. 668, Chem. Zbl. 1923 II, 806; Amer. P. 1 422 838, ebenda 1924 I, 2821. — Vgl. auch SCHWAB, LOBER: Z. physik. Chem., Abt. A 186, 321 (1940).

⁶ WIBAUT, BRON: Nature [London] 139, 151 (1937).

⁷ WIBAUT: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56, 65 (1937); 58, 709 (1939).

⁸ GROLL, HEARNE: Ind. Engng. Chem. 31, 1530 (1939); Chem. Zbl. 1940 II, 1132. — Amer. P. 2 231 363, Chem. Zbl. 1941 II, 2139.

⁹ Vgl. z. B. VAUGHAN, RUST: J. org. Chemistry 5, 449, 472; Chem. Zbl. 1941 I, 506, 507.

¹⁰ Amer. P. 1 935 648, Chem. Zbl. 1934 I, 2040.

¹¹ Ö. P. 91 533, Chem. Zbl. 1924 I, 1709.

¹² Ausführliche Beschreibung: MATHES: Angew. Chem. 52, 591 (1939).

2. Mit unterhalogenigen Säuren.

Neben den bisher beschriebenen Methoden, die infolge der Entwicklung von freier Halogenwasserstoffsäure ausschließlich in saurem Medium arbeiten, werden häufig auch Halogenierungen in alkalischem Medium durchgeführt. Das Alkali hat hier, abgesehen von dem Abfangen der gebildeten Halogenwasserstoffsäuren, vor allem die Aufgabe, die freien Halogene in die Hypohalogenite umzuwandeln, die ihrerseits ein ausgezeichnetes Halogenierungsmittel darstellen, so daß man, wenn auch nicht von einer eigentlichen Katalyse, doch zumindest von einer Aktivierung des Halogens durch das Alkali sprechen kann. Der Zusatz eines weiteren Katalysators, außer dem Alkali, ist in keinem Fall erforderlich, so daß diese ganze Reaktionsgruppe nur kurz gestreift werden kann:

Im Gegensatz zur Halogenierung mit freiem Halogen steigt die Reaktionsfähigkeit vom Hypochlorit zum Hypojodit an, so daß das Verfahren hauptsächlich für Jodierungen in Frage kommt. Am leichtesten substituierbar ist auch hier Wasserstoff in α -Stellung zu Carbonylgruppen¹ (z. B. die Jodoformreaktion²) und aromatischer Wasserstoff in Phenolen³, sowie in einigen Heterocyclen⁴. Doch wird unter Umständen auch normaler aliphatischer Wasserstoff in Nachbarstellung zu tertiären OH-gruppen substituiert⁵.

Von Chlorierungen und Bromierungen ist, abgesehen von Haloformreaktion, vor allem die Darstellung der Halogenacetylene⁶ von Bedeutung, da sämtliche anderen Halogenierungsmittel an die dreifache Bindung angelagert werden.

Die einzige Möglichkeit der Beeinflussung der Reaktion besteht in der Auswahl geeigneter Metalloxyde bzw. Hydroxyde zur Überführung des Halogens in das Hypohalogenit. Hier hat sich speziell für aromatische Jodierungen der Zusatz von Quecksilberoxyd bestens bewährt⁷.

3. Mit Halogen-Stickstoff-Verbindungen.

Ähnlich den Hypohalogeniten wirken auch die Halogenderivate des Ammoniaks halogenierend, die sich als Amide der unterhalogenigen Säuren ebenfalls vom einwertig positiven Halogen ableiten. Sie stehen jedoch in ihren Halogenierungseigenschaften den freien Halogenen erheblich näher als die Hypohalogenite, so daß hier katalytische Effekte wieder eine gewisse Rolle spielen.

Als wirksamste *Chlorierungsmittel* haben sich *Stickstofftrichlorid*⁸ und chlorierte Säureamide, wie *Dichlorharnstoff*⁹ oder *N-Chlorimido-kohlensäure-ester*¹⁰ erwiesen. Sie reagieren zum Teil schon ohne Katalysator, auch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, und werden im wesentlichen durch die gleichen

¹ SULLIOT, RAYNAUD: Chem. Zbl. 1889 I, 200. — Andere Jodierungen: BRÜHL: Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1731 (1903).

² HANS MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 6. Aufl., S. 305ff. Wien 1938. — MESSINGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 3366 (1888). — JERUSALEM: Biochem. Z. 12, 369, 379 (1912).

³ MESSINGER, VORTMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 2312 (1889); 23, 2753 (1890). — WHEELER und Mitarbeiter: Amer. chem. J. 33, 365 (1905); 38, 356 (1907); 43, 11 (1910). — ABDERHALDEN, OSWALD: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 59, 321 (1909).

⁴ Zum Beispiel Pyrrol: CIAMICIAN, SILBER: Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 1766 (1885). Friedlaender 1, 222. — Indol und Imidazol: PAULY, GUNDERMANN: Ebenda 41, 3999 (1908); 43, 2243 (1910).

⁵ Amer. P. 2 165 782, Chem. Zbl. 1940 I, 464.

⁶ STRAUS: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1868 (1930). — Praktische Beispiele: CONRAD WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 215 (Cl—C≡C—Cl). Leipzig 1938. — BILTZ, KÜPPERS: Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 4415 (1904) (J—C≡C—J).

⁷ Praktische Beispiele: Org. Synthesen 12, 44. — CONRAD WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 217. Leipzig 1938.

⁸ COLEMAN: J. Amer. chem. Soc. 43, 2211 (1921). — STOLL: Bull. Soc. chim. Belgique 38, 71 (1929).

⁹ LICHOSCHERSTOW: Chem. Zbl. 1934 I, 1476.

¹⁰ LICHOSCHERSTOW: Chem. Zbl. 1937 I, 2358.

Substanzen (Jod, Schwefel, UV.-Bestrahlung) katalytisch beeinflußt, wie die freien Halogene selbst. Allerdings sind die Unterschiede zwischen katalysierter und nichtkatalysierter Reaktion hier nicht so ausgeprägt wie bei den freien Halogenen, so daß z. B. bei der Verwendung von Stickstofftrichlorid als Chlorierungsmittel eine scharfe Trennung von Kern- und Seitenkettenchlorierung des Toluols nicht mehr möglich ist.

Ein besonders mildes Chlorierungsmittel, speziell für partielle Chlorierungen in der Phenolreihe und für aromatische Amine, sind die *N-Chlor-acetanilid-derivate*, die, wie z. B. das *N-Chlor-2,4-dichloracetanilid*, nicht mehr selbst im Kern chloriert werden können¹. Sind dagegen im Acetanilid die *o*- und *p*-Stellung frei, so sind die *N*-Chlorverbindungen sehr unbeständig und lagern sich leicht in kernhalogenierte Produkte um. Es ist anzunehmen, daß bei sämtlichen, an sich ohne Katalysator verlaufenden Halogenierungen aromatischer Amine und Säureamide intermediär die *N*-Halogenderivate gebildet werden². Alle diese Reaktionen finden bei der Reaktivität des zu substituierenden Wasserstoffs ohne Katalysatoren statt.

Für Bromierungen und Jodierungen kann ebenfalls Dichlorharnstoff als Halogenierungsmittel verwandt werden, indem man mit ihm aus den Alkalihalogeniden zunächst Brom und Jod in Freiheit setzt, die sich dann wahrscheinlich sofort in die entsprechende Brom- oder Jodharnstoffverbindung umwandeln und erst in dieser Form halogenierend wirken³. Im Falle der Bromierung konnte diese Reaktion auch durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure beschleunigt werden.

Von *N*-Bromverbindungen ist hauptsächlich das *N*-Brom-acetamid als Bromierungsmittel zu erwähnen, das z. B. zur Substitution aliphatischer Olefine geeignet ist⁴, da alle anderen Halogenierungsmittel an der Doppelbindung addiert werden. Für aromatische Bromierungen, die hier ohne Katalysator verlaufen, eignet sich auch Dibrom-urotropin⁵.

Jodierungen lassen sich sehr bequem mit *Jodstickstoff* ausführen, den man wegen seiner großen Explosibilität am besten intermediär aus Ammoniak und Jod entstehen läßt, so daß die Methode in der Praxis auf eine Katalyse der normalen Jodierung durch Ammoniak herauskommt. Sie dient vor allem zur Jodierung von Phenolen⁶ und zur Substitution von Acetylenwasserstoff⁷. Einige Heterocyclen, wie z. B. Pyrrol, reagieren mit Jod und Ammoniak so rasch zu den Tetraiodverbindungen, daß sie auf diesem Wege direkt titriert werden können⁸. Über Versuche, diese elegante Methode durch Zusatz weiterer Katalysatoren auch für die Jodierung reaktionsträgeren Wasserstoffs geeignet zu machen, ist nichts bekannt.

4. Mit andern Halogenierungsmitteln.

Ein weiteres wichtiges Chlorierungsmittel ist *Sulfurylchlorid*⁹, das auf aktive Methylengruppen, sowie auch auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen¹⁰ bereits ohne Katalysator bei mäßigen Temperaturen chlorierend wirkt.

¹ ORTON und Mitarb.: J. chem. Soc. [London] **95**, 1456 (1909); **99**, 1185 (1911).

² GOLDSCHMIDT: Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2733 (1913) u. a. — Vgl. auch ORTON, JONS: a. a. O.

³ LICHOSCHERSTOW: Chem. Zbl. **1934 I**, 1476; **1935 II**, 505.

⁴ WOHL: Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 51 (1919); **54**, 476 (1921).

⁵ Riedel AG.: DRP. 298638, Chem. Zbl. **1917 II**, 344.

⁶ DATTA, PROSAD: J. Amer. chem. Soc. **39**, 441 (1917).

⁷ VAUGHN, NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. **54**, 787 (1932); **55**, 2150 (1933); **56**, 1207 (1934). — Praktisches Beispiel: CONRAD WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 217. Leipzig 1938.

⁸ DATTA, PROSAD: a. a. O.

⁹ CONRAD, REINBACH: Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1815 (1902). — WILLSTÄTTER, MÜLLER: Ebenda **44**, 2182 (1911). — DURRANS: J. chem. soc. (London) **121**, 44 (1922). — E. P. 263844, Chem. Zbl. **1928 I**, 2309.

¹⁰ MAZZARA und Mitarbeiter: Gazz. Chimici ital. **35 I**, 477; **II**, 19 (1905); **34 I**, 253, 414 (1904).

Seine intermediäre Bildung ermöglicht infolgedessen die oben erwähnte Katalyse der direkten Chlorierung durch zugesetztes Schwefeldioxyd¹. In neuerer Zeit ist es gelungen, das Sulfurylchlorid durch Zusatz geringer Mengen von Schwefelchlorür und Aluminiumchlorid gegenüber der Chlorierung mit freiem Chlor nochmals wesentlich zu aktivieren². Als reaktionsfähiges Zwischenprodukt tritt hierbei Aluminium-schwefelchlorid ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{SCl} - \text{SCl} \cdot \text{AlCl}_3$) auf, das ein sehr starkes Chlorierungsmittel darstellt, so daß man aus Benzol schon bei mäßiger Temperatur ohne Schwierigkeiten Hexachlorbenzol erhalten kann. Im übrigen wirken die gleichen Katalysatoren wie bei der Verwendung von elementarem Chlor³. So erfolgt z. B. bei aliphatischen Carbonsäuren die Substitution besonders glatt in Gegenwart von Peroxyden⁴, allerdings nicht mehr ausschließlich in α -Stellung zur Carboxylgruppe, wie bei der normalen Chlorierung, sondern daneben, meist sogar in besserer Ausbeute, auch in β -Stellung. Ferner muß man im Dunkeln arbeiten, da Sulfurylchlorid im Licht auf aliphatische Verbindungen leicht sulfonierend einwirkt. Auch ein Kontaktverfahren zur Chlorierung von Methan wurde entwickelt, nach dem man Sulfurylchlorid mit Methan bei 350° in einem mit Porzellanstückchen gefüllten Rohr entweder dunklen elektrischen Entladungen aussetzt oder aber mit geeigneten, auf dem Porzellan niedergeschlagenen Katalysatoren behandelt⁵. Je nach den Mengenverhältnissen können hierbei alle 4 Chlorierungsstufen als Hauptprodukt entstehen.

Ähnlich wie Sulfurylchlorid dienen auch die anderen oben beschriebenen katalytisch wirkenden Metall- und Nichtmetallhalogenide in ihrer höchsten Halogenierungsstufe oder in Gegenwart von Oxydationsmitteln als Halogenierungsmittel. So kann man z. B. mit Schwefelchlorür, -bromür oder -jodür in Gegenwart von Salpetersäure milde Halogenierungen ausführen⁶, und bei 200° wirkt auch das sonst nur mit Hydroxylverbindungen reagierende Thionylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe chlorierend ein⁷.

Neben diesen Schwefelverbindungen werden vor allem noch Antimon-pentachlorid⁸ und Phosphor-pentachlorid⁹ zu Chlorierungen verwandt. Alle diese Verbindungen dirigieren bei gemischt aromatischen Kohlenwasserstoffen das Chlor in Analogie zu ihrer Katalysatorwirkung, d. h. im allgemeinen in den Kern, mit Ausnahme von Phosphor-pentachlorid, das in die Seitenkette dirigiert¹⁰. Bei rein aromatischen Verbindungen sind aber auch Kernchlorierungen mit Phosphorpentachlorid bekannt¹¹. Schließlich kann man noch mit Kupferchlorid bei 400 — 500° Methan chlorieren¹².

Da alle diese Chlorierungsmittel in Gegenwart von elementarem Chlor selbst als Katalysatoren wirken, ist der Zusatz weiterer Aktivatoren im allgemeinen nicht erforderlich. Lediglich die Chlorierungen mit Antimonpentachlorid wurden

¹ Vgl. S. 233.

² SILBERRAD: J. chem. Soc. [London] **121**, 1015 (1922); vgl. auch ebenda **119**, 2029 (1921).

³ Schwz. P. 204239, Chem. Zbl. **1940 I**, 787.

⁴ KHARASCH, BROWN: J. Amer. chem. Soc. **62**, 925 (1940).

⁵ Amer. P. 1765601, Chem. Zbl. **1930 II**, 1430.

⁶ EDINGER und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 2456 (1896); **33**, 2875 (1900).

⁷ H. MEYER: Mh. Chem. **36**, 728 (1915).

⁸ BEILSTEIN: Liebigs Ann. Chem. **179**, 283 (1875).

⁹ AUTHENRIETH, MÜHLINGHAUS: Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 4098 (1906).

¹⁰ COLSON, GAUTIER: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **101**, 1064 (1885); **102**, 689, 1075 (1886).

¹¹ Vgl. z. B. AUTHENRIETH, MÜHLINGHAUS: a. a. O.

¹² E. P. 214293, Chem. Zbl. **1925 II**, 1223.

gelegentlich durch Zusatz von Jod¹ oder bei höherer Temperatur auch von Cuprichlorid² katalysiert.

Chlorjod wirkt als einzige Verbindung dieser Gruppe nicht chlorierend, sondern jodierend auf organische Verbindungen ein³. Auch andere Jodhalogenide dienen ausschließlich als Jodierungsmittel, und es ist z. B. im allgemeinen nicht möglich, mit Jodpentafluorid Fluorierungen auszuführen⁴.

Als *Fluorierungsmittel* wurden neben dem freien Fluor wegen seiner milden Wirkung noch Bleitetrafluorid⁵ und vor allem Phenyljodidfluorid⁶ vorgeschlagen, mit welchem in wenigen Fällen auch die Kernsubstitution einiger reaktionsfähiger aromatischer Verbindungen gelungen ist, doch spielen hierbei katalytische Effekte keine Rolle.

Ebenso verlaufen die Bromierungen mit Phosphorpentabromid⁷ Brom-trinitromethan⁸, Tetrabromkohlenstoff⁹ und Bromcyan¹⁰ ohne Katalysator.

II. Durch gegenseitigen Austausch von Halogen.

Die Substitution eines Halogens durch ein anderes ist von besonderer präparativer Bedeutung für die Darstellung der bei direkter Halogenierung oft nur schwer zugänglichen aliphatischen Jodide und Fluoride. Der umgekehrte Weg dagegen, die Darstellung der Bromide und Chloride aus den Jodiden oder gar Fluoriden, ist im allgemeinen viel schwieriger durchzuführen und ohne präparatives Interesse.

1. Durch Umsetzung von Halogenverbindungen mit Metall- und Nichtmetallhalogeniden.

Diese auf der gegenseitigen Alkylierung der Halogenwasserstoffsäuren beruhende Reaktion kommt bei der Reaktionsträgheit des aromatisch gebundenen Halogens ausschließlich für die aliphatische Reihe in Betracht.

a) *Fluorierungen*¹¹. Aliphatische Fluorverbindungen lassen sich am einfachsten durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Silberfluorid am Rückfluß darstellen¹². Auch Polyfluoride, wie Tetrafluorkohlenstoff¹³, Fluoroform¹⁴ und Säurefluoride¹⁵ kann man auf diesem Wege ohne Schwierigkeiten erhalten.

Eine erste, wenn auch nicht rein katalytische Beeinflussung dieser Reaktion ist durch Wechsel der metallischen Komponente möglich. So sind bei Ver-

¹ GNEHM, BÄNZINGER: Liebigs Ann. Chem. **296**, 63 (1897). — ECKERT, STEINER: Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 2628 (1914).

² E. P. 195345, Chem. Zbl. **1924 I**, 1866.

³ MICHAEL, NORTON: Ber. dtsh. chem. Ges. **11**, 113 (1878). — WILLGERODT, ARNOLD: Ebenda **34**, 3344 (1901). — SERNOW: Ebenda **36**, 4393 (1903). — COFMANN: Gazz. chim. ital. **50 II**, 296 (1920).

⁴ RUFF, KEIM: Z. anorg. u. allg. Chem. **201**, 245 (1931).

⁵ DIMROTH, BOCKEMÜLLER: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 516 (1931).

⁶ BOCKEMÜLLER: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 522 (1931). — GARVEY und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **59**, 1827 (1937).

⁷ AUTHENRIETH, MÜHLINGHAUS: Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 4098 (1906).

⁸ E. SCHMIDT und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 2099 (1922).

⁹ HUNTER, EDGAR: J. Amer. chem. Soc. **54**, 2025 (1932).

¹⁰ STEINKOPF: Liebigs Ann. Chem. **430**, 78 (1922).

¹¹ Zusammenfassende Darstellung: BOCKEMÜLLER: Z. angew. Chem. **53**, 421 ff. (1940).

¹² MOISSAN: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **107**, 260 (1888); Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, Ref. 736. — SWARTS: Bull. Soc. chim. France [3] **15**, 1134 (1896).

¹³ MOISSAN: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **110**, 276, 951 (1890) u. a.

¹⁴ MESLANS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **110**, 717 (1890); Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, Ref. 377. — Praktisches Beispiel: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S 1068. Leipzig 1930.

¹⁵ GUENEZ: Bull. Soc. chim. France (3) **5**, 886 (1891).

wendung von Thallofluorid statt Silberfluorid auch schon die reaktionsträgeren Alkylchloride fluorierbar¹. Unter Umständen muß man noch etwas Jod als Katalysator zusetzen. Weitere wichtige Fluorierungsmittel dieser Reihe sind: *Mercuri*;² und das etwas milder wirkende *Mercuriofluorid*³, bei denen ebenfalls durch Jodzusatz die Reaktion beschleunigt werden kann. Schließlich werden auch die verschiedenen *Antimonfluorverbindungen* zum Austausch anderer Halogene gegen Fluor verwandt. Die Reaktion wird zum Teil durch Zusätze von Brom oder Antimonpentachlorid katalytisch beschleunigt⁴, verläuft in den meisten Fällen aber bereits ohne Katalysator⁵. Auch die Bildung von Säurefluoriden aus Kaliumfluorid und Carbonsäurechloriden in niederen Carbonsäuren als Lösungsmittel⁶ geht ohne weitere Katalyse vor sich.

Zur Darstellung von Alkylfluoriden sind dagegen die Alkalifluoride, z. B. $\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, nur brauchbar, wenn man statt der Alkylhalogenide die analog reagierenden Alkylester der Toluolsulfosäure als organische Komponente verwendet⁷. Die Methode gestattet die Einführung von Fluor auch in kompliziertere organische Verbindungen, doch handelt es sich strenggenommen nicht mehr um einen Halogenaustausch.

Als Nichtmetallfluorid kommt für den Halogenaustausch vor allem Siliciumtetrafluorid in Betracht⁸, das in Gegenwart von Antimonpentachlorid als Katalysator im Tetrachlorkohlenstoff bis zu 3 Chloratome durch Fluor ersetzt. Auch mit Jodpentafluorid kann man im Tetrachlorkohlenstoff ein Chloratom gegen Fluor austauschen⁹.

b) *Die Umwandlung der Alkylchloride und -bromide in Alkyljodide* gelingt leicht bei der Einwirkung von Alkali- oder Erdalkalijodiden auf aliphatische Chlor- und Bromverbindungen. Sie wird jedoch ausnahmslos ohne weitere Katalyse durchgeführt, so daß diese an sich sehr wichtige präparative Methode hier übergangen werden kann.

2. Durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren.

Der gegenseitige Austausch von Halogenen in organischen Verbindungen ist auch durch Umsetzung mit den Halogenwasserstoffsäuren möglich, doch verläuft die Reaktion meistens viel weniger glatt, als bei Verwendung von Metallhalogeniden und dient im allgemeinen nur zur Darstellung von Säurebromiden¹⁰, -jodiden¹¹ und auch -fluoriden¹² aus den Säurechloriden. Lediglich für die Einführung von aliphatischem Fluor¹³ ist diese Reaktion von einer gewissen Bedeutung geworden. So kann man z. B. mit Fluorwasserstoff in Gegenwart von fein verteilten Metallkatalysatoren¹⁴ oder von Antimonpentachlorid¹⁵ aus Tetrachlor-

¹ RAY und Mitarbeiter: *Nature* [London] **132**, 173, 749 (1933); *J. Indian chem. Soc.* **12**, 93 (1935); **13**, 427 (1936).

² HENNE und Mitarbeiter: *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 884, 887, 889 (1936). — SWARTS: *Chem. Zbl.* **1914 I**, 1551; *Bull. Soc. chim. Belgique* **13**, 10 (1937). *Amer. P.* 2192143, *Chem. Zbl.* **1942 I**, 418.

³ HENNE, RENOLL: *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 1060, 1569 (1938).

⁴ F. P. 809301, *Chem. Zbl.* **1937 I**, 4863; F. P. 732320, ebenda **1932 II**, 3457; **1933 II**, 131.

⁵ HENNE und Mitarbeiter: *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 889 (1936); **59**, 2434 (1937); **60**, 2492 (1938). — *Amer. P.* 2082161, *Chem. Zbl.* **1937 II**, 2432.

⁶ NESMEJANOW, KAHN: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67**, 370 (1934).

⁷ DRP. 710129, *Chem. Zbl.* **1942 I**, 419.

⁸ *Amer. P.* 1973069, *Chem. Zbl.* **1935 I**, 790.

⁹ RUFF, KEIM: *Z. anorg. allg. Chem.* **201**, 245 (1931).

¹⁰ STAUDINGER, ANTHES: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **46**, 1431 (1913).

¹¹ GUSTUS, STEVENS: *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 374 (1933).

¹² BORODINE: *Liebigs Ann. Chem.* **126**, 60 (1863).

¹³ Zusammenfassende Darstellung vgl. BOCKEMÜLLER: *Z. angew. Chem.* **53**, 420 (1940).

¹⁴ F. P. 43972, *Chem. Zbl.* **1935 I**, 2255.

¹⁵ *Amer. P.* 2230925, *Chem. Zbl.* **1941 II**, 1558.

kohlenstoff, Hexachloräthan und ähnlichen Polyhalogenverbindungen partiell fluorierte Polyhalogen-methane und -äthane herstellen. Mit anderen Metall- und Nichtmetallhalogeniden als Katalysatoren ist auch die Darstellung einfacher Alkylfluoride sowie von Säurefluoriden, Benzotrifluorid usw. aus den entsprechenden Chlorverbindungen möglich¹.

Außer Fluor läßt sich nur noch Jod mit Hilfe konzentrierter Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas rotem Phosphor als Katalysator an Stelle anderer Halogene in aliphatische² oder heterocyclische³ Verbindungen einführen, wenn man im Einschmelzrohr auf 140—150° erhitzt. In der Purin-Gruppe geht diese Reaktion auch ohne Katalysator vor sich⁴.

III. Durch Ersatz von Sauerstoff.

Auch der Ersatz von Sauerstoff durch Halogen ist fast ausschließlich auf aliphatische Verbindungen beschränkt, stellt hier aber eine der wichtigsten präparativen Methoden zur Einführung von Halogen dar, weil die unter I genannten Methoden nur bei reaktionsfähigen Methylengruppen zu einigermaßen einheitlichen Produkten führen. Hier ist aber der Ort und auch die Zahl der eintretenden Halogenatome eindeutig definiert.

1. Aus Alkoholen (bzw. Äthern) und Halogenwasserstoffsäuren.

Mit Halogenwasserstoffsäuren können nur alkoholische Hydroxyl- oder allenfalls noch Methoxylgruppen substituiert werden, während der Ersatz von Carbonylsauerstoff und die Darstellung von Säurehalogeniden im allgemeinen stärkere Halogenierungsmittel erfordert. Die Reaktion ist eine typische Gleichgewichtsreaktion, bei der sich vom Chlorid zum Jodid und vom primären zum tertiären Alkohol die Reaktionsgeschwindigkeit und auch die Lage des Gleichgewichts zugunsten der Halogenierung verschiebt. Zur Darstellung der Brom- und besonders der Chlorverbindung muß man daher meistens Katalysatoren zusetzen, die neben der eigentlichen Reaktionsbeschleunigung häufig auch noch durch Bindung des Reaktionswassers das Gleichgewicht im günstigen Sinne beeinflussen sollen.

a) Ohne Katalysator

verlaufen nach dem Gesagten sämtliche Jodierungen, bei höherer Temperatur auch einige Bromierungen, namentlich von sekundären und tertiären Alkoholen, und die Chlorierung tertiärer Alkohole. Da alle diese Halogenierungsreaktionen, wie z. B. die Bildung von Alkylchloriden aus primären Alkoholen und Chlorwasserstoffsäure in Gegenwart von 50proz. Schwefelsäure zeigt⁵, durch Säuren katalysiert werden, handelt es sich hier nur scheinbar um eine ohne Katalysator verlaufende Reaktion. Im einzelnen müssen folgende Beispiele hervorgehoben werden:

α) *Chlorierungen*. Tertiäres Butylchlorid läßt sich bereits in der Kälte aus Trimethylcarbinol und konzentrierter Salzsäure herstellen⁶. Sekundäre Alkohole reagieren erheblich schwerer, und man muß z. B. β -Dekalol mit rauchender Salzsäure schon 10 Stunden auf 125° erhitzen, um zum β -Chlordekalin zu gelangen⁷. Primäre

¹ SIMONS, LEWIS: J. Amer. chem. Soc. **60**, 492 (1938); Amer. P. 2062743, Chem. Zbl. **1937 I**, 4557.

² MARKOWNIKOW: Liebigs Ann. Chem. **301**, 186 (1898).

³ FRIEDLÄNDER, WEINBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 1531 (1885).

⁴ E. FISCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 2571 (1898).

⁵ F. P. 829879, Chem. Zbl. **1939 I**, 2081. Vgl. auch nächste Seite Absatz b).

⁶ NORRIS: Amer. chem. J. **38**, 642 (1907). — Praktisches Beispiel: Org. Syntheses, Sammelbd., S. 138.

⁷ BORSCH, LANGE: Liebigs Ann. Chem. **434**, 225 (1923).

Alkohole reagieren schließlich auch bei höherer Temperatur zu langsam, um diese Reaktion präparativ auswerten zu können. Doch findet häufig ein teilweiser Umsatz statt, besonders in der Wärme, so daß z. B. der Titer von alkoholischer Salzsäure niemals völlig konstant ist.

β) *Bromierungen*. Mit konzentrierter wässriger Bromwasserstoffsäure setzt sich Allylalkohol schon in der Kälte um, eigenartigerweise, ohne daß dabei die Doppelbindung angegriffen wird¹. Gesättigte sekundäre und primäre Alkohole werden unter den gleichen Bedingungen erst beim Kochen am Rückfluß bromiert², doch erfolgt der Umsatz noch besser, wenn man die wässrige Phase umgeht und den Bromwasserstoff gleich im Reaktionsgemisch aus Brom und Naphthalin³ oder wegen der besseren Bromausnützung auch aus Brom und Tetralin⁴ herstellt.

γ) *Jodierungen*. Jodwasserstoffsäure setzt sich dagegen mit allen Alkoholen leicht um, wenn man sie in der Kälte bis zur Sättigung einleitet⁵. Doch wirkt die konzentrierte Jodwasserstoffsäure leicht reduzierend, insbesondere werden mehrwertige Alkohole stets zu den entsprechenden sekundären Monojodparaffinen reduziert⁶, z. B. Mannit zum 2-Jodhexan.

Mit konzentrierten Jodwasserstoffsäuren werden außer der OH-Gruppe auch O-Alkyl-, O-Acyl- und ähnliche Gruppen in den Äthern, Estern und Acetalen ersetzt, welche Reaktion vor allem für die ZEISELSche Methoxylbestimmung von Bedeutung ist⁷.

b) Mit Katalysator.

Für die Chlorierung primärer und sekundärer Alkohole wird meistens **Zinkchlorid** als Katalysator verwandt. Es hat außer der eigentlichen Katalysatorwirkung die Aufgabe, das Reaktionswasser zu binden und die gegenseitige Lösungs-fähigkeit von Alkohol und konzentrierter Salzsäure zu erhöhen, so daß es meistens in großen, überstöchiometrischen Mengen zugesetzt wird. Die Darstellung von Äthyl-⁸ und höheren Alkylchloriden⁹ erfolgt auf diese Weise schon mit konzentrierter wässriger Salzsäure recht glatt. Man arbeitet teilweise auch so, daß man die Alkoholdämpfe mit dem Chlorwasserstoff in Zinkchloridlösungen bestimmter Konzentration einleitet¹⁰. Unter noch energischeren Bedingungen, beim Erhitzen mit Zink- oder Eisenchlorid unter Druck, werden schließlich auch aliphatische Äther zu den entsprechenden Alkylchloriden aufgespalten¹¹.

Neben Zinkchlorid wurden als Katalysatoren für diese Reaktion noch vorgeschlagen: **Wismutchlorid** oder **-oxychlorid**¹², **Pyridinhydrochlorid**¹³ und 50proz. **Schwefelsäure**¹⁴, die alle jedoch erst bei höherer Temperatur wirksam sind. Mit 50—67proz. Schwefelsäure als Katalysator ist es sogar möglich, cyclische

¹ Siehe S. 222 Allgemeines.

² NORRIS: Amer. chem. J. **38**, 640 (1907).

³ TABOURY: Bull. Soc. chim. France (4) **9/10**, 124 (1911); Chem. Zbl. **1911 I**, 972.

⁴ F. KLAGES und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **547**, 33 (1941).

⁵ BUTLEROW: Liebigs Ann. Chem. **144**, 5 (1867). — MÖSLINGER: Ebenda **185**, 55 (1877).

⁶ MICHAEL und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. (2) **60**, 421 (1899); Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 142 (1907).

⁷ HANS MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 6. Aufl., S. 598ff. Wien 1938. — Vgl. auch S. 301.

⁸ GROVES: Liebigs Ann. Chem. **174**, 372 (1874). — Praktisches Beispiel: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 1116. Leipzig 1930.

⁹ WHALEY, COPENHAVER: J. Amer. chem. Soc. **60**, 2497 (1938); Amer. P. 2 124 605, Chem. Zbl. **1938 II**, 3862. — Praktisches Beispiel: Org. Syntheses, Sammelbd. S. 137.

¹⁰ Amer. P. 1 983 542, Chem. Zbl. **1935 I**, 3198.

¹¹ Amer. P. 2 084 710, Chem. Zbl. **1937 II**, 2900; 2 100 822, ebenda **1938 I**, 3388; 2 108 937, ebenda **1938 II**, 769.

¹² Amer. P. 2 016 075, Chem. Zbl. **1936 I**, 2206; E. P. 450 843, ebenda **1936 II**, 4048.

¹³ DRP. 624 693, Chem. Zbl. **1936 I**, 3575.

¹⁴ F. P. 829 879, Chem. Zbl. **1939 I**, 2081.

Äther mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure unter Bildung der ω, ω' -polymethylen-dihalogenide aufzuspalten¹.

Bei mehrwertigen Alkoholen erfolgt die Reaktion wegen der dort möglichen Temperaturerhöhung wesentlich leichter, und man kommt häufig bereits ohne Katalysator aus².

Für Bromierungen verwendet man hauptsächlich **konzentrierte Schwefelsäure** als Katalysator, mit deren Hilfe man bei den einfachen Alkoholen am besten gleichzeitig die ziemlich umständlich zu beschaffende Bromwasserstoffsäure in Freiheit setzt³. Bei höheren Alkoholen ist es jedoch wegen der Schwerlöslichkeit der Alkalibromide besser, Schwefelsäure und konzentrierte wässrige Bromwasserstoffsäure zu verwenden⁴. Die katalytische Wirkung beruht auf der intermediären Bildung von Alkylschwefelsäuren, die sich als Alkylierungsmittel, ähnlich den oben beschriebenen Alkylhalogeniden, leichter mit der Bromwasserstoffsäure umsetzen, als die Alkohole selbst.

Als weiteren Katalysator kann man bei höherer Temperatur auch **Pyridinhydrobromid** verwenden⁵.

Schließlich ist es noch möglich, mit Fluorwasserstoffsäure und **Berylliumfluorid** als Katalysator⁶, in einem Fall sogar mit HgF_2 allein⁷ die alkoholische OH-Gruppe durch Fluor zu ersetzen.

2. Aus Methylalkohol und freiem Halogen.

Unter gewissen Umständen kann man Methylalkohol auch mit elementarem Brom zu Methylbromid bromieren⁸. Die hierzu erforderliche Reduktion des Broms übernimmt der Methylalkohol selbst, indem bei voller Ausnützung des Broms jedes fünfte Alkoholmolekül zu Kohlenoxyd dehydriert wird:



Die Reaktion erfolgt in der Gasphase bei höherer Temperatur über **Silicagel** sowie über mit Zinkchlorid oder Phosphorsäure **aktivierter Kohle** als Katalysatoren. Das Verfahren bietet gegenüber den vorbesprochenen den Vorteil einer erheblichen Materialersparnis.

3. Aus Sauerstoffverbindungen mit Halogenüberträgern.

Bei schwieriger zu halogenierenden Verbindungen verwendet man statt der Halogenwasserstoffsäuren die viel energischer wirksamen Halogenüberträger, mit deren Hilfe es möglich ist, außer der alkoholischen Hydroxylgruppe auch die Hydroxylgruppe der Carbonsäuren und den Carbonylsauerstoff zu substituieren. Infolge ihrer Reaktionsfähigkeit benötigen sie im allgemeinen keine weiteren Katalysatoren, so daß ihre ausführliche Besprechung hier nicht möglich ist. Im folgenden sind nur die Reaktionen angeführt, bei denen katalytische oder andere Aktivierungseffekte eine Rolle spielen.

a) Phosphorpentachlorid.

Wenn auch das Phosphorpentachlorid als stärkstes Chlorierungsmittel überhaupt stets scheinbar ohne Katalysatoren reagiert, so wird doch der sterische Ver-

¹ Amer. P. 2218018, Chem. Zbl. 1941 I, 1607.

² MARVEL, CALVERY: Org. Syntheses, Sammelbd. S. 519.

³ Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 99. Berlin 1940; Org. Syntheses, Sammelbd. S. 26ff.

⁴ Praktisches Beispiel: Org. Syntheses, Sammelbd. S. 24ff.

⁵ DRP. 624693, Chem. Zbl. 1936 I, 3575.

⁶ Ital. P. 343035, Chem. Zbl. 1937 II, 2432.

⁷ Amer. P. 2192143, Chem. Zbl. 1942 I, 418.

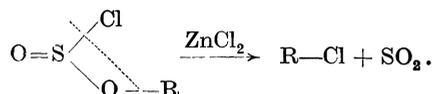
⁸ DRP. 703835, Chem. Zbl. 1941 I, 3286.

lauf der Substitution und damit der ganze Reaktionstypus schon durch geringfügige Verunreinigungen grundlegend geändert. Nach W. HÜCKEL¹ verläuft z. B. die Chlorierung von optisch aktiven Alkoholen mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von **Eisenchlorid** unter Erhaltung der Konfiguration, bei Anwesenheit von **Pyridin** dagegen unter WALDENScher Umkehrung. Diese zunächst unerklärlich erscheinenden Unterschiede lassen sich jedoch durch Annahme verschiedenartiger Komplexverbindungen mit den Katalysatoren befriedigend deuten.

b) Schwefelhalogenide.

Das bereits etwas reaktionsträgere Thionylchlorid setzt sich häufig mit schwerer reagierenden aromatischen Säuren nicht mehr zum Säurechlorid um, zumal man bei dem niedrigen Siedepunkt und infolge der Gasentwicklung nur umständlich höhere Reaktionstemperaturen anwenden kann. Hier empfiehlt sich der Zusatz von **Zinkchlorid**² oder von **Pyridin**³ als Aktivatoren, doch handelt es sich in letzterem Falle wegen der Neutralisation der gebildeten Salzsäure nicht mehr um eine rein katalytische Reaktion.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre Alkohole überwiegt meistens die Veresterungsreaktion, so daß man auf diese eleganteste Chlorierungsmethode häufig verzichten muß. Hier ist es mit Hilfe von wasserfreiem **Eisen-, Aluminium- oder Zinkchlorid** wenigstens möglich, nachträglich in einer zweiten Reaktionsstufe die zunächst gebildeten Alkyl-chlorsulfite in das gewünschte Alkylchlorid und Schwefeldioxyd zu zerlegen⁴:



Ferner ist es möglich, durch **tertiäre Amine**⁵, vor allem durch Arbeiten in **Pyridin** als Lösungsmittel⁶, die Veresterungsreaktion zugunsten der Chlorierung zurückzudrängen. Der Mechanismus dieser Katalyse ist wahrscheinlich auf Komplexbildung zurückzuführen.

Von weiteren Schwefelhalogenen ist noch das an sich unbeständige *Schwefeltetrachlorid* von Interesse, das sich in Gegenwart von **Aluminium- oder Eisenchlorid** als Katalysator in eine beständige Komplexverbindung umlagert, die unter Übergang in Schwefeldioxyd bereits bei 0° aliphatische Carbonsäuren in ihre Säurechloride überführt⁷. Die Darstellung des Schwefeltetrachlorids erfolgt intermediär aus Schwefelchlorür und elementarem Chlor.

c) Phosgen

ist bereits ein ziemlich schwaches Chlorierungsmittel, so daß es ohne Katalysator selbst in flüssiger Phase erst bei Temperaturen über 120° mit Säuren und auch mit Carbonylverbindungen reagiert⁸. In Gegenwart geeigneter Katalysatoren, wie **Magnesiumacetat, Magnesiumoxyd** und **Calciumchlorid**, kann die Reaktion auch in der Gasphase erfolgen, und zwar sowohl mit den freien Carbon-

¹ Liebigs Ann. Chem. **540**, 250 (1939).

² KYRIDES: J. Amer. chem. Soc. **59**, 206 (1937).

³ CARRÉ, LIBERMANN: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**, 1422 (1937).

⁴ Russ. P. 51419, Chem. Zbl. **1938 II**, 411.

⁵ DARZENS: Chemiker-Ztg. **35**, 634 (1911).

⁶ WHITEMORE, KARNATZ: J. Amer. chem. Soc. **60**, 2536 (1938).

⁷ Amer. P. 1805162, Chem. Zbl. **1931 II**, 631.

⁸ KEMPF: J. prakt. Chem. (2) **1**, 412, 414 (1870).

säuren¹ als auch mit den Säureanhydriden². Weiterhin haben sich bei höherer Temperatur **Aktivkohle**³ und in flüssiger Phase **tertiäre Amine**⁴, sowie ihre Salze⁵ als Katalysatoren bzw. Aktivatoren bewährt. In Gegenwart von tertiären Aminen kann man auch mit COBr_2 die Säurebromide darstellen. Wegen seiner Billigkeit wird Phosgen vor allem in der Technik als Chlorierungsmittel verwandt⁶.

d) Organische Chlorverbindungen.

Organische Säurechloride wirken auf andere Carbonsäuren nicht nur Anhydrid bildend, sondern auch chlorierend ein, wobei sich im allgemeinen ein Gleichgewicht zwischen den beiden Carbonsäuren und ihren Säurechloriden ausbildet. Auf diesem Wege kann man mit Hilfe schwer flüchtiger Säurechloride, wie Phthalychlorid, Benzoylchlorid oder Benzotrichlorid (letzteres reagiert unter Umwandlung in Benzoylchlorid), leicht flüchtige Säuren chlorieren, indem man die gebildeten Chloride aus dem Gleichgewicht herausdestilliert. Die Reaktion verläuft bereits ohne Katalysator⁷, wird aber häufig durch Zusatz von **Zinkchlorid**⁸, **wasserfreien Mineralsäuren**⁹ oder Metallverbindungen¹⁰ katalysiert.

Bei höherer Temperatur und in Gegenwart geeigneter Katalysatoren kann man, auch mit so reaktionsträgen Verbindungen, wie *Tetrachlorkohlenstoff*, *Chloroform* oder *Methylenchlorid* Alkohole chlorieren und selbst Äther chlorierend aufspalten¹¹. So entstehen aus Alkoholen und Tetrachlorkohlenstoff über **Aktivkohle**, **Bimsstein**, **Silicagel** und ähnlichen Oberflächenkatalysatoren bei 200—350° in glatter Reaktion die entsprechenden Alkylhalogenide¹². Ähnlich kann man durch Auftropfenlassen von Tetrachlorkohlenstoff auf Mischungen von Säuren (oder Säureanhydriden) mit **Zink-** oder **Aluminiumchlorid** bei 250—280° die entsprechenden Säurechloride erhalten¹³.

IV. Durch Ersatz der Aminogruppe.

Die direkte Substitution der Aminogruppe durch Halogen ist infolge der Haftfestigkeit des Stickstoffs am Kohlenstoff nur schwer durchzuführen, so daß sie präparativ ohne Bedeutung ist. Als einziges bekanntes Beispiel für diese Reaktion ist die jodolytische Aufspaltung der C—N-Bindung zu erwähnen, die beim sehr langen Kochen mit überkonzentrierter Jodwasserstoffsäure eintritt und für die Methylimidbestimmung nach **HERZIG** und **MEYER** praktische Anwendung gefunden hat¹⁴. Dagegen sind eine Reihe von Reaktionen bekannt, die auf Umwegen eine Substitution der Aminogruppe durch Halogen bewirken.

Der Ersatz der Aminogruppe durch Halogen über die Diazoverbindungen ist namentlich in der aromatischen Reihe von Bedeutung, wo er neben der direkten Halogenierung die wichtigste Methode zur Einführung von Halogen darstellt, da man ohne Auftreten störender Isomerer das Halogen mit Sicherheit in vor-

¹ F. P. 754986, Chem. Zbl. 1934 I, 942.

² F. P. 785075, Chem. Zbl. 1935 II, 3301.

³ Amer. P. 2156177, Chem. Zbl. 1939 II, 1169; DRP. 687670, ebenda 1940 I, 2540.

⁴ E. P. 401643, Chem. Zbl. 1934 II, 2133.

⁵ Schwz. P. 213047, Chem. Zbl. 1941 II, 2734.

⁶ ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 3, S. 356. Berlin und Wien 1928—32.

⁷ KYRIDES: J. Amer. chem. Soc. 59, 208 (1937). — BROWN: Ebenda 60, 1325 (1938).

⁸ KYRIDES: a. a. O. — RABCEWICZ-ZUBKOWSKI: Chem. Zbl. 1929 II, 2766.

⁹ Amer. P. 1965556, Chem. Zbl. 1934 II, 2899.

¹⁰ Amer. P. 1921767, Chem. Zbl. 1933 II, 2595.

¹¹ DRP. 634549, 659927, Chem. Zbl. 1936 II, 4048; 1938 II, 2840.

¹² F. P. 793731, Chem. Zbl. 1936 I, 4073.

¹³ Amer. P. 2051096, Chem. Zbl. 1936 II, 3594.

¹⁴ HANS MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen 6. Aufl., S. 690. Wien 1938.

her bestimmte Stellen des Kerns lenken kann. Insbesondere liegt in dieser Methode die einzige Möglichkeit vor, Fluor in aromatische Verbindungen einzuführen¹. Bei der Einführung von Chlor und Brom muß man die entsprechenden **Cupro-halogenide** als Katalysatoren zusetzen², um die Phenolbildung auszuschließen. Sämtliche Reaktionen dieser Gruppe werden in einem gesonderten Abschnitt über die Diazoverbindungen eingehend behandelt³, so daß hier nur kurz auf ihre Bedeutung hingewiesen zu werden braucht.

In der aliphatischen Reihe sind die Diazoniumsalze nicht bekannt, so daß die Reaktion nicht in dieser Form durchgeführt werden kann. Doch ist es möglich, durch Behandlung primärer Amine mit Nitrosylchlorid oder -bromid, bzw. einem Gemisch von NO und freiem Halogen, über die intermediär auftretenden Diazoverbindungen die Aminogruppe gegen Chlor oder Brom auszutauschen⁴. Die Methode hat jedoch, abgesehen von einigen Untersuchungen über die WALDENSche Umkehr, keine Bedeutung erlangt. Auch sind katalytische Effekte nicht bekannt.

Schließlich stellen die verschiedenen Methoden des Aminabbaus nach v. BRAUN letzten Endes einen Ersatz der Aminogruppe durch Halogen dar⁵, doch spielen auch bei dieser Reaktion katalytische Effekte keine Rolle.

V. Sonstige Reaktionen.

Ähnlich der C—O- und C—N-Bindung kann man auch die C—S-Bindung in den Thioäthern mit sauren Reagenzien, insbesondere durch längeres Kochen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure, unter Bildung der entsprechenden Alkyljodide aufspalten. Die Reaktion geht etwas langsamer vor sich, als die Methoxylspaltung, ist aber noch zur quantitativen Bestimmung der CH₃S-Gruppe geeignet⁶. Unter Umständen ist es erforderlich, zur weiteren Beschleunigung etwas **Quecksilberjodid** zuzusetzen⁷.

Der Ersatz anderer Gruppen durch Halogen ist gegenüber den besprochenen Methoden nur von untergeordneter Bedeutung, erfolgt jedoch öfters als Nebenreaktion bei der Substitution von aromatischem Wasserstoff. Hier kann nur auf die wichtigsten dieser Reaktionen hingewiesen werden:

So wird z. B. die Sulfogruppe öfters bei der Einwirkung von elementarem Chlor oder Brom⁸ sowie von Thionylchlorid⁹ durch Halogen substituiert. Auch die Nitrogruppe läßt sich auf diese Weise durch Brom ersetzen, wobei im allgemeinen der benachbarte Wasserstoff gleichfalls bromiert wird. Man kann so z. B. aus Pikrinsäure und elementarem Brom bei 220—250° in Gegenwart von etwas **Jod** als Katalysator in glatter Reaktion Hexabrom-benzol erhalten¹⁰. Zum Ersatz der Nitrogruppe durch Chlor verwendet man Phosphorpentachlorid¹¹ oder noch besser Thionylchlorid¹² als Chlorierungsmittel.

¹ BALZ, SCHIEMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1186 (1927); **62**, 1805 (1929) u. a.

² Praktisches Beispiel: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 4, S. 838 ff. Leipzig 1941.

³ Vgl. S. 189.

⁴ P. WALDEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 134 (1896). — E. FISCHER: Ebenda **39**, 2929 (1906).

⁵ Ausführliche Beschreibung: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 4, S. 451, 622. Leipzig 1941.

⁶ POLLAK, SPITZER: Mh. Chem. **43**, 113 (1922). — Vgl. auch ARNDT: Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1860 (1939). — Vgl. auch HANS MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 6. Aufl., S. 766. Wien 1938.

⁷ SACHS, OTT: Mh. Chem. **47**, 415 (1926).

⁸ DATTA, BHOUMIK: J. Amer. chem. Soc. **43**, 303 (1921). — DRP. 234290, Chemiker-Ztg. **35**, Ref. 314 (1911).

⁹ H. MEYER: Mh. Chem. **36**, 719 (1915).

¹⁰ DHAR: J. chem. Soc. [London] **117**, 993 (1920).

¹¹ SCHMIDT, WAGNER: Liebigs Ann. Chem. **387**, 160 (1912).

¹² H. MEYER: Mh. Chem. **36**, 723 (1915). — DRP. 280739, Chem. Zbl. **1915 I**, 104.

Aromatische Carboxylgruppen werden bei Jodierungen häufig durch Jod ersetzt, wenn sie an Stellen stehen, in die das Jod normalerweise dirigiert werden würde. Zum Beispiel entsteht bei der Jodierung von p-Aminobenzoessäure in glatter Reaktion p-Jodanilin¹. Ebenso erhält man aus Benzoessäure und Jod beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure als Katalysator neben der erwarteten Pentajodbenzoessäure auch Hexajodbenzol².

Schließlich läßt sich auch in metallorganischen Verbindungen das Metall beim Behandeln mit elementarem Jod im Sinne einer WURTZschen Synthese durch Jod ersetzen. Das Verfahren dient zuweilen zum Ersatz von aromatisch gebundenem Chlor über die GRIGNARD-Verbindungen durch Jod³, oder zum Ersatz von aromatisch gebundenem Quecksilber durch Jod⁴, was bei der leichten Mercurierbarkeit aromatischer Verbindungen⁵ für die Einführung des Jods an vorher definierte Stellen von Bedeutung ist. Bei der Reaktionsfähigkeit der metallorganischen Verbindungen spielen hierbei katalytische Effekte keine Rolle.

Außer den beschriebenen Substitutionsreaktionen ist für die Darstellung aliphatischer Halogenverbindungen noch die Addition von elementaren Halogen, Halogenwasserstoff und freier unterhalogeniger Säuren an Olefine und Acetylene von präparativer Bedeutung. Diese Bildungsweisen werden jedoch bei den Additionsreaktionen⁶ gesondert behandelt.

B. Die Einführung von Sauerstoff.

Die Einführung von Sauerstoff kann hier nur sehr unvollkommen behandelt werden, da die wichtigsten Methoden anderweitig untergebracht sind. So wird die Substitution von Wasserstoff durch Sauerstoff bei den Oxydationsreaktionen⁷, die Bildung der Carbonylgruppe aus ihren Stickstoffderivaten bei den Kondensationsreaktionen⁸ und die Bildung der Carboxylgruppe aus ihren Derivaten zum Teil bei den im Abschnitt über Organo-oxyde behandelten Verseifungsreaktionen⁹ eingehend beschrieben.

Vorliegender Abschnitt beschränkt sich im wesentlichen auf die Einführung der alkoholischen und phenolischen Hydroxylgruppe sowie auf die Darstellung von Carbylverbindungen aus den gem. Dihalogenverbindungen und Mercaptalen und von Carbonsäuren durch Verseifung der gem. Trihalogenverbindungen und der Säureamide.

I. Durch Ersatz von Halogen.

1. Aliphatische Reihe.

a) Der Ersatz von Halogen durch die Hydroxylgruppe in den Alkylhalogeniden ist eine der wichtigsten Darstellungsmethoden für Alkohole. Sie erfolgt vielfach bereits ohne Katalysator, lediglich beim Behandeln mit Wasser:

So kann man tertiäre Alkyljodide ziemlich leicht mit Wasser zu den entsprechenden Alkoholen verseifen¹⁰, während Isopropyljodid oder Äthylenbromid erst nach längerem Kochen reagieren. Besonders erleichtert wird die Abspaltbarkeit des Halogens durch benachbarte Phenylgruppen, wie z. B. im Tri-

¹ WHEELER, LIDDL: Amer. chem. J. **42**, 441 (1909).

² E. RUPP: Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 1631 (1896).

³ DATTA, MITTER: J. Amer. chem. Soc. **41**, 287 (1919).

⁴ WHITMORE, HANSON: Org. Syntheses, Sammelbd. S. 319.

⁵ WHITMORE, WOODWARD: J. Amer. chem. Soc. **48**, 534 (1926); Org. Syntheses, Sammelbd. S. 153.

⁶ Vgl. Abschnitt SEKA, S. 1.

⁷ Vgl. S. 479.

⁸ Vgl. S. 2.

⁹ Vgl. S. 325, 338, 342.

¹⁰ DOBBIN: J. chem. Soc. [London] **37**, 246 (1880).

phenyl-chlormethan, das sich schon mit feuchter Luft langsam zum Carbinol umsetzt. In der Dibrom-zimtsäure kann man das dem Benzolkern benachbarte Brom durch Kochen mit Wasser partiell hydrolysieren¹, eine Reaktion, die in o-Stellung zu Phenol- oder Phenoläthergruppen sogar schon beim Behandeln mit wässrigem Aceton erfolgt².

α) *Mit alkalischen Verseifungsmitteln.* Als Ester der Halogenwasserstoffsäuren sind die Alkylhalogenide vor allem durch alkalische Reagenzien hydrolysierbar, doch handelt es sich bei dieser Reaktion wegen des Abfangens der in Freiheit gesetzten Säure nicht mehr um eine reine Katalyse. Wegen ihrer großen praktischen Bedeutung sind eine große Zahl von speziellen Vorschriften entwickelt worden, und zwar sind von den Ätzalkalien³ und deren Carbonaten⁴ bzw. Bicarbonaten⁵, über die Erdalkalien⁶ und deren Carbonate⁷ bis zum Bleioxyd⁸ nahezu alle Alkalitätsgrade in Gebrauch. Leider aber verläuft diese Reaktion nicht immer einheitlich, und es tritt leicht als unerwünschte Nebenreaktion die Abspaltung von Halogenwasserstoff unter Bildung von Äthern⁹ oder von Olefinen¹⁰ ein, ja, bei Verwendung von Alkoholaten ist letzteres sogar die Regel. Es wurde daher in zahlreichen Variationen versucht, diese Nebenreaktion zu umgehen.

Hinsichtlich des Eintretens dieser Abspaltungsreaktionen gilt in erster Näherung folgende Gesetzmäßigkeit: Schwache Alkalien begünstigen die Alkohol- und starke Alkalien die Äther- bzw. Olefinbildung. So setzt sich z. B. Äthylenbromid mit Ätzkali fast ausschließlich zu Vinylbromid um, während mit Pottasche bereits ein Gemisch entsteht, in dem das Glykol überwiegt, das schließlich beim längeren Kochen mit Wasser als einziges Reaktionsprodukt auftritt¹¹. Ähnlich verhält sich Äthylenchlorid¹². Auch Chloressigsäure oder in der Seitenkette halogenierte aromatische Verbindungen setzen sich nur mit Calciumcarbonat zu den entsprechenden Carbinolen um, während mit Ätzalkalien hier die Äther entstehen¹³.

Eine weitere Beeinflussungsmöglichkeit dieser Reaktion liegt in der Variation der metallischen Komponente vor. So hat sich als ein in diesem Sinne besonders mildes Alkali für einige Spezialzwecke Silberoxyd, bzw. bei oxydationsempfindlichen Substanzen Silbercarbonat erwiesen, mit dessen Hilfe man z. B. Äthylenbromid, das mit Wasser erst bei längerem Kochen reagiert, schon bei 55°, und zwar ausschließlich zum Glykol, verseifen kann¹⁴. Ähnlich ist es mit Silber-

¹ ERLÉNMEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 310 (1880).

² WERNER und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 27 (1906). — HOERING: Ebenda **40**, 2174 (1907).

³ DRP. Anmeldung: D 34746.

⁴ BISCHOFF, WALDEN: Liebigs Ann. Chem. **279**, 102 (1894). — BANSE: Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 2170 (1894). — ZELLER, HÜFNER: J. prakt. Chem. (2) **11**, 231 (1875).

⁵ MATTER: DRP. 299074.

⁶ DRP.-Anmeldung: D 42627. — Vgl. auch Chem. Zbl. **1921 IV**, 653. — Verwendung von Baryt: E. FISCHER, LANDSTEINER: Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 2552 (1892). — Verwendung von Kalkmilch bei 190°: DRP. 391070, Chem. Zbl. **1924 I**, 1867.

⁷ HÖLZER: Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 2954 (1883). — HÄUSSERMANN, BECK: Ebenda **25**, 2445 (1892). — Neue Vorschrift mit Bariumcarbonat: WITZEMANN: J. Amer. chem. Soc. **39**, 109 (1917).

⁸ FLAWITZKY: Liebigs Ann. Chem. **175**, 380 (1875). — LAUTH, GRIMAU: Ebenda **143**, 81 (1867).

⁹ Vgl. Darstellung von Äthern, S. 295.

¹⁰ Vgl. Darstellung von Olefinen, S. 187.

¹¹ NIEDERIST: Liebigs Ann. Chem. **196**, 354 (1879).

¹² E. P. 147906/7, Chem. Zbl. **1922 II**, 1079; DRP. 369502, ebenda **1923 II**, 742.

¹³ SCHREIBER: J. prakt. Chem. (2) **13**, 436 (1876). — GÜNTHER: Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 1061 (1890). — WILLSTÄTTER, VERAGUTH: Ebenda **40**, 965 (1907).

¹⁴ HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 50. Leipzig 1930.

carbonat möglich, in den Acetobromzuckern ohne Verseifung der Acetylgruppen oder sonstige störende Nebenreaktionen das Halogen durch die OH-Gruppe zu ersetzen¹, wobei im allgemeinen sogar sterisch einheitliche Tetra-acetyl-zucker mit freier reduzierender OH-Gruppe entstehen. In der Technik werden schließlich auch mit **Ferro-, Mangano- und Nickelhydroxyd** bei 150° unter Druck in glatter Reaktion Alkylhalogenide in die entsprechenden Alkohole umgewandelt².

Um die beschriebenen Nebenreaktionen mit Sicherheit zu vermeiden, setzt man die Alkylhalogenide am zweckmäßigsten zunächst mit Natriumacetat zu den Essigsäureestern um, die dann ohne störende Nebenreaktion zu den Alkoholen verseift werden können. Beide Reaktionen sind im Abschnitt über Organo-oxyde eingehend behandelt³.

β) Saure Katalyse. Als Ester ohne Brückensauerstoffatome sind die Alkylhalogenide im allgemeinen gegen Säuren beständig⁴. Lediglich Polyhalogenverbindungen lassen sich bei Temperaturen über 200° und unter Druck durch starke **Mineralsäuren** zu den entsprechenden Polyalkoholen verseifen⁵. Die Reaktion kann durch Zusatz von Schwermetallen (**Ti, Vd, Au, Pt, Hg** usw.) oder deren Verbindungen katalytisch beschleunigt werden, während andere Metalle das Auftreten von Oxydationsprodukten verhindern.

Eine Ausnahme machen nur diejenigen Halogenverbindungen, in denen das Halogen am gleichen Kohlenstoffatom mit Sauerstoff oder Schwefel (auch Alkoxy- oder Thioalkylgruppen) gebunden ist, z. B. in den Säurechloriden, den α -Halogenäthern und den α -Halogenethioäthern. Hier findet schon durch Wasser eine schnelle Hydrolyse statt, die nach dem Typus der saueren Esterverseifung durch **Säuren** katalytisch beschleunigt wird⁶.

γ) Neutralsalzkatalyse. In acetonischer oder Dioxanlösung wird die Hydrolyse verschiedener Alkylhalogenide auch durch Neutralsalze, vor allem durch die verschiedenen **Mercurihalogenide** und in schwächerem Maße auch durch **Silberbromid** katalysiert⁷.

δ) Kontaktkatalyse. Als letzte Möglichkeit müssen noch einige Kontaktverfahren zur Darstellung von Alkoholen aus den Halogenverbindungen erwähnt werden. Bei Temperaturen zwischen 300 und 600° haben sich hierfür die Phosphate der Elemente der 4. Haupt- und Nebengruppe, hauptsächlich **Zinnphosphat**, als Katalysatoren bewährt⁸, aber auch mit reinen Oberflächenkontakten, wie **Bimsstein, Tonscherben** usw., ist die Reaktion durchführbar⁹.

b) Die Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus den *gem*-Dihalogenverbindungen

verläuft infolge der Anhäufung positiverer Gruppen an einem Kohlenstoffatom im allgemeinen etwas leichter als die Verseifung der Alkylhalogenide, kommt aber wegen der schwierigen Darstellungsmöglichkeit der *gem*-Dihalogen-

¹ E. FISCHER und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 2779 (1909); **45**, 914 (1912). — GEORG: Helv. chim. Acta **15**, 924 (1932).

² Amer. P. 1984334, Chem. Zbl. **1935 I**, 3346; vgl. auch Amer. P. 2072015/6, ebenda **1937 II**, 472.

³ Vgl. S. 330, 331. — Praktische Beispiele: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 50. Leipzig 1930. — GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 122. Berlin 1940.

⁴ Vgl. Abschnitt Organo-oxyde, S. 326.

⁵ Amer. P. 2056976, Chem. Zbl. **1937 I**, 4293; 2130891, ebenda **1939 I**, 2082.

⁶ BÖHME: Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 248 (1941).

⁷ READ, TAYLOR: J. chem. Soc. [London] **1939**, 1872; **1940**, 679.

⁸ ABKIN, MEDWEDEW: Z. chem. Ind. [russ.] **11**, Heft 1, S. 30 (1934); Chem. Zbl. **1935 I**, 2801. — Vgl. auch Russ. P. 34551, Chem. Zbl. **1935 I**, 2894.

⁹ E. P. 528344, Chem. Zbl. **1922 IV**, 946.

verbindungen nur für Spezialfälle in Betracht, während man meistens umgekehrt die Dihalogenverbindungen aus den Aldehyden und Ketonen gewinnt¹. Am bekanntesten ist die Darstellung von Benzaldehyd aus Benzalchlorid, die meistens mit Calciumcarbonat², nach einer neueren Vorschrift aber auch in saurem Medium mit **Borsäure** als Katalysator³ durchgeführt wird. Zur Verseifung von Tetrabrom-p-xylol zu Terephthalaldehyd verwendet man sogar **konzentrierte Schwefelsäure**⁴. Außer aromatischen Aldehyden werden auf diesem Wege auch rein aliphatische Carbonylverbindungen gewonnen, deren Halogenderivate durch stufenweise Halogenierung zugänglich sind. Als Beispiel sei die Darstellung von Glyoxylsäure aus Dibromessigsäure angeführt, die ohne weitere Katalysatoren bereits beim Erhitzen mit Wasser erfolgt⁵.

In einigen Fällen kann man zur Darstellung aliphatischer Aldehyde auch statt der schwer zugänglichen *gem*-Dihalogenide die leichter darstellbaren 1,2-Alkylendihalogenide oder gar Halogenhydrine verwenden, die man entweder in wässrigem Medium mit **basischen Magnesiumverbindungen**⁶ oder in der Gasphase bei 300—800° mit Wasserdampf über **Oberflächenkatalysatoren**⁷ umsetzt. Eine letzte Variation dieser Reaktion besteht schließlich darin, daß man im Kontaktverfahren die Chlorierung und Verseifung gleich miteinander kombiniert. So kann man z. B. aus Toluol, Chlor und Wasserdampf bei 350 bis 450° über **Vanadinpentoxyd** als Katalysator in einem Reaktionsgang Benzaldehyd erhalten⁸.

Bei der Schwierigkeit der Darstellung der *gem*. Polyhalogenverbindungen ist es unter Umständen von Bedeutung, daß man auch von den Monohalogenverbindungen ausgehend durch oxydative Verseifung in einem Reaktionsgang zu den Aldehyden gelangen kann. Als Oxydationsmittel kommen in Frage: wässrige Kupfernitratlösung⁹, Bleinitrat¹⁰, Bichromat in Gegenwart von Alkali bzw. Alkalicarbonat¹¹ und vor allem Urotropin¹². Letzteres bildet mit dem Alkylhalogenid primär eine gut definierte Additionsverbindung, die dann in noch nicht geklärter Reaktion, unter Austausch der Oxydationsstufe mit dem Formaldehyd, zum gewünschten Aldehyd zerfällt.

In neuerer Zeit ist es gelungen, diese oxydative Verseifung auch mit Hilfe eines Kontaktverfahrens durchzuführen, indem man die Alkylhalogeniddämpfe zusammen mit Wasserdampf und Luft bei 370—400° über **Vanadin-pentoxyd** als Katalysator leitet¹³. Auch die *gem*-Dihalogenverbindungen selbst können nach einem der oben angeführten Verfahren direkt in der Gasphase verseift werden¹⁴.

¹ V. MEYER, PETRENKO: Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 3308 (1892). — HOERING, BAUM: Ebenda **41**, 1914 (1908). — Vgl. auch S. 242.

² Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 212. Berlin 1940.

³ MAKAROFF-SEMLIANSKY, PROKIN: J. prakt. Chem. (2) **147**, 319 (1936).

⁴ THIELE, GÜNTHER: Liebigs Ann. Chem. **347**, 110 (1906).

⁵ GRIMAUZ: Bull. Soc. chim. France (2) **26**, 483 (1876). — CRAMER: Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 714 (1892).

⁶ F. P. 850752, Chem. Zbl. **1940 II**, 822.

⁷ Amer. P. 2183036, Chem. Zbl. **1940 I**, 3320.

⁸ KRESCHKOW (russisch): Chem. Zbl. **1940 I**, 3242.

⁹ E. FISCHER: Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl., S. 41. Braunschweig 1920. — BEILSTEIN, 4. Aufl., Bd. 7, S. 178.

¹⁰ LOEW: Liebigs Ann. Chem. **231**, 363 (1885). — WEGSCHEIDER, SUIDA: Mh. Chem. **33**, 1006 (1912).

¹¹ DRP. 347583, Chem. Zbl. **1922 II**, 1138.

¹² SOMMELET: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **157**, 852 (1913). — Vgl. auch Chem. Zbl. **1914 I**, 589. — Praktisches Beispiel: CONRAD WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 279. Leipzig 1938.

¹³ SCHORYGIN und Mitarbeiter: Chem. Zbl. **1929 II**, 730; **1934 II**, 2206.

¹⁴ Vgl. oben, Anm. 7 u. 8.

c) Die Verseifung von gem. Trihalogenverbindungen zu den Carbonsäuren

erfolgt wiederum leichter als die Darstellung der Aldehyde und Ketone. Infolgedessen ist es möglich, im asymmetrischen Tetra- und Pentachloräthan mit 97proz. Schwefelsäure die CCl_3 -Gruppe partiell unter Bildung von Mono- und Dichloressigsäure zu verseifen¹. Auch Trichloräthylen läßt sich auf diesem Wege unter gleichzeitiger Addition von Wasser an die Doppelbindung in Monochloressigsäure überführen². Die alkalische Spaltung, z. B. von Benzotrichlorid, erfolgt nach der gleichen Methode wie die von Benzalchlorid, ist aber außer der gelegentlichen Darstellung von Benzoesäure als Nebenprodukt bei der beschriebenen Benzaldehydgewinnung³ ohne praktische Bedeutung geblieben. Die Alkohololyse von Trihalogenverbindungen mit Natriumalkoholat führt zu den a. a. O. beschriebenen Ortho-estern⁴.

2. Aromatische Reihe.

Die Substitution von aromatisch gebundenem Halogen durch die Hydroxylgruppe geht erheblich langsamer vor sich als die Alkoholdarstellung, so daß sie bei der leichten Zugänglichkeit der Phenole präparativ ohne Bedeutung ist und auch technisch lange Zeit als aussichtslos galt. Bei der großen wirtschaftlichen Bedeutung, die einer Phenoldarstellung aus dem billigen Chlorbenzol zukommt, wurde ihr jedoch in neuerer Zeit größtes Interesse entgegengebracht mit dem Erfolg, daß sie heute schon vielfach die übliche Darstellung durch Alkalischemelze der Benzolsulfonsäure überflügelt hat.

a) Die alkalische Verseifung

von Chlorbenzol geht bei normalem Druck auch mit wasserfreiem Alkali-hydroxyd nur äußerst langsam vor sich, da ersteres infolge seiner Flüchtigkeit keine hohen Reaktionstemperaturen zuläßt. Dagegen erfolgt die Umsetzung unter Druck bei Temperaturen um 300° ziemlich rasch, und es hat sich sogar als zweckmäßig erwiesen, bei noch weiterer Temperatursteigerung die Alkalikonzentration wesentlich herabzusetzen. Technisch arbeitet man heute bei $300\text{--}350^\circ$ mit 25proz. Natronlauge und erhält neben etwa 5% Diphenyläther, die im Gleichgewicht entstehen, nahezu quantitativ Phenol⁵.

Die Abspaltung des Chlors erfolgt etwas leichter als die der Sulfogruppe bei der üblichen Alkalischemelze, die sich lediglich wegen der geringen Flüchtigkeit und besseren Löslichkeit der Sulfonate technisch leichter durchführen läßt. Man kann infolgedessen in der p-Chlorbenzol-sulfosäure durch 30stündiges Erhitzen mit 10proz. Natronlauge auf 300° in glatter Reaktion das Chlor partiell unter Bildung von p-Phenol-sulfosäure verseifen⁶.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Reaktion durch Zusatz weiterer Katalysatoren nochmals zu beschleunigen. So ist es z. B. möglich, in Gegenwart von **Kupferpulver**, das auch andere Umsetzungen aromatischer Halogenverbindungen katalysiert, schon mit milden Alkalien, wie Soda, sekundärem

¹ F. P. 773 623, 774 712, Chem. Zbl. 1935 I, 2895.

² Ö. P. 89 199, Chem. Zbl. 1923 IV, 591.

³ SCHULTZE: DRP. 82 927, 85 493, Friedlaender 4, 143, 145 ff. (1894).

⁴ Vgl. Abschnitt Organo-oxyde S. 337.

⁵ K. H. MEYER, BERGIUS: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 3155 (1914). — Zusammenstellung der technischen Literatur: ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 8, S. 338. Berlin und Wien 1928—32.

⁶ WILLSON, K. H. MEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 3161 (1914).

Phosphat, Borax oder Kalkmilch, Chlorbenzol zu Phenol zu verseifen¹. Doch kann dieses Verfahren erst dann mit dem Vorhergehenden konkurrieren, wenn es gelingt, es kontinuierlich zu gestalten. Auch bei den so reaktionsträgen β -Halogen-Pyridin-Verbindungen kann man durch Zusatz von alkalilöslichen Kupferkomplexsalzen, z. B. von **Kupferhydroxyd-Seignettesalz**², bereits bei 200° eine glatte Verseifung des Halogens zu den entsprechenden β -Oxy-Verbindungen erzwingen. Für empfindliche Substanzen liegt eine weitere Möglichkeit, die Reaktion zu beschleunigen bzw. die Reaktionstemperatur herabzusetzen, darin, daß man Methylalkohol dem Reaktionsgemisch zusetzt. Seine Wirkung beruht wohl hauptsächlich auf der Erhöhung der gegenseitigen Löslichkeit. Er ist besonders bei der Darstellung von β -Naphthol von Vorteil, dessen Ausbeute auf diesem Wege von 50 auf 70% gesteigert werden konnte³.

b) Saure Katalyse.

Auch die aromatischen Halogenverbindungen sind im allgemeinen gegen Säuren absolut beständig. Lediglich, wenn das aromatische System bereits etwas aufgelockert ist, wie z. B. in den Anthrachinonderivaten, ist bisweilen eine saure Verseifung möglich. So kann man z. B. unter dem katalytischen Einfluß von **Borsäure** in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure 1,4-Dichloranthrachinon in Chinizarin überführen⁴.

c) Kontaktkatalyse.

Einen weiteren wesentlichen Schritt vorwärts bedeutet schließlich das **RASCHIG-Verfahren**⁵. Hier ist es gelungen, das ebenfalls nach einem Kontaktverfahren gewonnene Chlorbenzol⁶ über geeignete Katalysatoren in der Dampfphase bei 400—500° zu verseifen, so daß eine Phenoldarstellung ohne Chemikalienverbrauch direkt aus Benzol möglich ist. Als brauchbare Katalysatoren haben sich erwiesen: **Kupferoxyd**⁷, **Cuprochlorid** auf Bimsstein⁸, **Zinnvanadat**⁹ auf SiO₂ und als neueste Variation: **Cuprichlorid-Dämpfe**, die mit dem Dampfgemisch über **Silicagel** geleitet werden¹⁰. Auch eine reine Oberflächenkatalyse durch **Bimsstein**, **Tonscherben** usw. wird beschrieben¹¹.

d) Reaktionsfähiges aromatisches Halogen.

In einigen Fällen ist aromatisch gebundenes Halogen wesentlich beweglicher und kann bereits auf dem üblichen Wege ausgetauscht werden, insbesondere wenn es in o- oder p-Stellung zu Nitrogruppen steht. Die Reaktionsfähigkeit steigt von o-Chlornitrobenzol, das sich bei etwa 130° mit Soda umsetzt¹², mit steigender Zahl der Nitrogruppen bis zum Pikrylchlorid, das sich schon wie ein Säurechlorid verhält und ohne weitere Katalysatoren bereits beim Berühren mit Wasser verseift wird. Auch Halogenphenole setzen sich mit Alkali erheblich

¹ ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 8, S. 338. Berlin und Wien 1928—32.

² MAIER-BODE: Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1537 (1936).

³ DRP. 281175, Friedlaender **12**, 155.

⁴ BAYER: DRP. 203083, Friedlaender **9**, 681.

⁵ MATHES: Z. angew. Chem. **52**, 591 (1939).

⁶ Vgl. S. 234.

⁷ Amer. P. 1806798, Chem. Zbl. **1931 II**, 1348.

⁸ F. P. 709184, Chem. Zbl. **1931 II**, 2933.

⁹ VERNON, THOMPSON: J. physic. Chem. **44**, 727 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 1810.

¹⁰ Amer. P. 2138609, Chem. Zbl. **1939 I**, 1654.

¹¹ E. P. 528344, Chem. Zbl. **1922 IV**, 946.

¹² ZINCKE, WALKER: Ber. dtsh. chem. Ges. **5**, 116 (1872). — BORSCHKE: Ebenda **49**, 2222 (1916).

leichter um als die reinen Arylhalogenide, wahrscheinlich wegen einer gewissen Lockerung des aromatischen Systems und infolge der Erhöhung der Löslichkeit in der Alkalilauge. Hier genügt bereits Erhitzen mit Alkali auf 150 bis 200°, um vollständigen Umsatz zu erzielen¹.

Diese Verseifung der Halogenphenole wird ebenfalls durch Zusatz von **Kupfer-** oder **Silberpulver**, bzw. deren **Oxyde**, katalysiert², unter deren Einwirkung die Verseifung bereits mit milden Alkalien oder gar mit Neutralsalzen wie Natriumacetat erfolgt. In letzterem Fall entstehen als Zwischenprodukte die Phenolacetate, die im Gegensatz zu den aliphatischen Verbindungen unter den Reaktionsbedingungen aber gleich weiter zu den freien Phenolen aufgespalten werden³.

Schließlich wird auch im Chinolinring in α -Stellung zum Stickstoff befindliches Chlor bedeutend leichter verseift, als normales aromatisches Halogen⁴. Die Ursache für diese auffallende Reaktionsfähigkeit ist darin zu suchen, daß die α -Chlorverbindung und das entstehende Carbostyryl den Charakter eines Säureimidchlorids bzw. Säureamids aufweisen.

II. Durch Ersatz der Aminogruppe.

1. Durch direkte Verseifung.

In der aliphatischen Reihe ist der einwertig an Kohlenstoff gebundene Stickstoff gegen hydrolytische Einflüsse äußerst stabil und kann selbst mit den stärksten Mitteln nicht abgespalten werden. Lediglich mit überkonzentrierter Jodwasserstoffsäure ist eine allerdings jodolytische Aufspaltung der Alkylstickstoffbindung möglich⁵. Auch Anilin ist noch sehr beständig, wird aber bereits durch Erhitzen mit Wasser auf 280—290° in Gegenwart von **Mineralsäuren** oder anderer saurer Substanzen, wie z. B. **Zinkchlorid** und **Bortrifluorid**, zu Phenol verseift⁶. Die Naphthylamine sind dann schon wesentlich labiler, und man kann ihre Salze in wässriger Lösung, also in schwach saurem Medium, schon bei 200° zu den entsprechenden Naphtholen aufspalten⁷. Schließlich ist es auch noch möglich, über **Aluminiumoxyd** als Kontaksubstanz bei 400—500° mit Wasserdampf im Pyrrol die NH-Gruppe gegen Sauerstoff auszutauschen⁸.

Dagegen wird die Neigung zur hydrolytischen Spaltung sofort stark erhöht, wenn die Aminogruppe an einer Carbonylgruppe steht oder sonstwie die Möglichkeit besteht, daß der Stickstoff durch Umlagerung in tautomere Formen doppelt gebunden wird, und dann, etwa analog wie in den Aldehydiminen, leicht abspaltbar ist.

a) Die Säureamide.

Das bekannteste Beispiel sind die Säureamide, die schon durch siedendes Wasser langsam zersetzt werden⁹. Infolge der Anwesenheit einer Carbonyl- und Aminogruppe wird ihre Hydrolyse sowohl durch Alkalien als auch durch

¹ NÖLTING und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. 8, 820 (1875). — FITTIG, MAYER: Ebenda 8, 362 (1875). — BLAU: Mh. Chem. 7, 632 (1886).

² BAYER: Friedlaender 10, 1330. — FAHLBERG-LIST: Ebenda 11, 191. — BÖHRINGER: Ebenda 12, 157—159.

³ ROSENMUND, HARMS: Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 2226 (1920).

⁴ FRIEDLÄNDER, OSTERMEYER: Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 335 (1882).

⁵ HANS MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 6. Aufl., S. 690. Wien 1938; vgl. auch S. 244.

⁶ Ital. P. 374306, Chem. Zbl. 1940 II, 1077.

⁷ DRP. 74879, 76595. — WINTHER Bd. 1, S. 799, 800.

⁸ JURJEV und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2492 (1936).

⁹ REID: Amer. chem. J. 45, 339 (1911).

Säuren beschleunigt, doch beteiligt sich in beiden Fällen das spaltende Agens an der Reaktion, so daß keine reine Katalyse vorliegt. Die präparativ im allgemeinen bevorzugte Säurespaltung erfolgt meistens durch mehrstündiges Kochen mit konzentrierter Salz- oder 75proz. Schwefelsäure, bei einigen schwer verseifbaren aromatischen Amiden zur Vermeidung der Anhydrierung zum Nitril auch mit der weniger Wasser abspaltend wirkenden Phosphorsäure¹. Ähnlich wird der nichtenzymatische Abbau der Polypeptide und Eiweißstoffe in der Mehrzahl der Fälle durch längeres Kochen mit konzentrierter Salzsäure² oder hier nur 25proz. Schwefelsäure³ durchgeführt.

Die alkalische Hydrolyse erfolgt ebenfalls erst nach längerem Kochen mit konzentrierter Natronlauge⁴, Baryt oder auch Hydrazinhydrat⁵. Die Eiweißstoffe werden beim alkalischen Abbau noch stärker angegriffen⁶ als durch Säuren, insbesondere tritt leicht Racemisation der optisch aktiven Aminosäuren ein. Dagegen eignet sich das alkalische Verfahren gut zur kinetischen Verfolgung der Spaltungsreaktion⁷.

Hinsichtlich der Kinetik der Säure-amid-hydrolyse ist bemerkenswert, daß die saure Spaltung monomolekular⁸, die alkalische Spaltung dagegen bimolekular⁹ verläuft.

b) Aromatische Nitro- und Nitroso-amine.

In der aromatischen Reihe wirken infolge der möglichen Chinontautomerie vor allem o- und p-ständige Nitrogruppen, die ja auch andere Substituenten aktivieren, lockernd auf die C—N-Bindung ein¹⁰. Besonders Pikrylamid kann schon durch Kochen mit Kalilauge verseift werden. Auch die p-ständige Nitroso-gruppe übt eine stark aktivierende Wirkung aus, wie z. B. die leichte Spaltbarkeit des p-Nitroso-dimethylanilins zeigt, die allerdings präparativ mehr zur Gewinnung der sekundären Amine¹¹ als zur Nitroso-phenoldarstellung verwandt wird.

c) Aromatische Polyamine.

Eine weitere Gruppe von aromatischen Aminen, die ebenfalls leicht hydrolysieren, sind die m-ständigen Polyamine, die zum Teil schon durch Kochen der Salze mit Wasser zu den betreffenden Polyphenolen umgesetzt werden¹². Auch hier dürften es die intermediär entstehenden tautomeren Keto- bzw. Iminoformen sein, die diese auffallende Reaktionsfähigkeit bedingen.

¹ BERGER, OLIVIER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **46**, 600 (1927).

² KOSSEL, GROSS: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **135**, 167 (1924). — FELIX, DIRR: Ebenda **176**, 38 (1928). — Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 399. Berlin 1940.

³ Praktische Beispiele: ABDERHALDEN: Handbuch für biologische Arbeitsmethoden, Abt. 1, Bd. 7, S. 19. — GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 388. Berlin 1940.

⁴ PUTOCHIN: Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 627 (1926); Chem. Zbl. **1928 I**, 318.

⁵ ING, MANSKE: J. chem. Soc. [London] **1926**, 2348.

⁶ ABDERHALDEN und Mitarbeiter: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **61**, 205 (1909). — KOSSEL, WEISS: Ebenda **59**, 492; **60**, 311 (1909).

⁷ FREUDENBERG und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **537**, 197 (1939).

⁸ OSTWALD: J. prakt. Chem. (2) **27**, 1 (1883). — CROCKER: J. chem. Soc. [London] **91**, 952 (1907). — EULER, RUDBERG: Z. anorg. allg. Chem. **127**, 244 (1923).

⁹ CROCKER: a. a. O.

¹⁰ WAGNER: Ber. dtsh. chem. Ges. **7**, 77 (1874). — LIEBERMANN, JACOBSON: Liebigs Ann. Chem. **211**, 45 (1882).

¹¹ GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 314. Berlin 1940.

¹² J. MEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 2569 (1897). — CASELLA: DRP. 102358, 103683, Friedlaender **5**, 156.

2. Durch Einwirkung von Sulfiten.

Eine, allerdings nur beschränkte Darstellungsmöglichkeit für Naphthole bietet die Fähigkeit einiger Naphthylamine, sich mit Bisulfit oder Ammoniumsulfit zu den Naphtholestern der schwefligen Säure umzusetzen¹, die ihrerseits leicht weiter zu den freien Naphtholen verseift werden können, so daß das Verfahren letzten Endes auf eine durch Schwefeldioxyd katalysierte Verseifung der Aminogruppe herauskommt. Diese vor allem technisch wichtige Reaktion findet jedoch nur dann statt, wenn sich in p-Stellung zur Aminogruppe ein Sulfo-säurerest befindet. In analoger Weise wird durch schweflige Säure auch die Gegenreaktion begünstigt².

3. Primäre Amine (oder Säureamide) und salpetrige Säure.

Nicht mehr streng im Sinne einer Substitution, sondern auf dem Umweg über die Diazoverbindungen, verläuft die Umsetzung primärer Amine mit salpetriger Säure zu den entsprechenden Hydroxylverbindungen. Diese Reaktion ist besonders in der aromatischen Reihe von großer Bedeutung für die Darstellung von Phenolen, wird jedoch mit den Diazoverbindungen an anderer Stelle dieses Handbuches eingehend behandelt³.

In der aliphatischen Reihe sind die Diazoverbindungen nicht faßbar, und es entstehen mit salpetriger Säure, abgesehen von einigen unerwünschten Nebenreaktionen, direkt die Alkohole⁴, bzw. aus den Säureamiden die freien Carbonsäuren⁵. Über eine katalytische Beeinflussung dieser Reaktionen ist nichts bekannt.

III. Durch Ersatz von organisch gebundenem Schwefel.

1. Die Abspaltung der Sulfosäuregruppe.

Die alkalische Verseifung der Sulfosäuregruppe unter Bildung von Alkalisulfit und einer organischen Hydroxylverbindung ist nur in der aromatischen Reihe möglich, stellt hier aber eines der wichtigsten Gewinnungsverfahren für Phenole dar, das vor allem bei der leichten und billigen Sulfonierbarkeit aromatischer Verbindungen von technischer Bedeutung ist⁶. Praktisch wird die Reaktion durch Verschmelzen der sulfosauren Salze mit nahezu wasserfreiem (97 %) Natriumhydroxyd und anschließendes Erhitzen auf 280—300° ausgeführt⁷. Die Phenole sind im allgemeinen gegen diese Bedingungen beständig, doch werden alle anderen verseifbaren Gruppen, insbesondere Halogen und die Aminogruppen⁸, bei dieser Reaktion mit abgespalten, da die Sulfogruppe am schwierigsten von allen eliminierbaren Substituenten verseift.

Eine weitere katalytische Beeinflussung dieser Reaktion ist in einigen Fällen möglich. So ist schon das Alkalimetall selbst von einem gewissen Einfluß, und es ergeben sich bisweilen Unterschiede bei der Verwendung von Kalium- und Natriumhydroxyd⁹. In einem anderen Fall ist es gelungen, durch Zusatz von

¹ BUCHERER: J. prakt. Chem. **69**, 80 (1904).

² Vgl. S. 265. ³ Vgl. S. 189.

⁴ P. WALDEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2771 (1895). — DEMJANOW und Mitarbeiter: Ebenda **40**, 4962 (1907).

⁵ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3) **9**, 370 (1893). — HEYL, V. MEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2783 (1895).

⁶ Ausführliche Zusammenstellung: ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 8, S. 336. Berlin und Wien 1928—32.

⁷ Praktische Beispiele: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 239. Berlin 1940. — HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl. Bd. 3, S. 67. Leipzig 1930.

⁸ KALLE: Friedlaender **6**, 115. — WILSON, K. H. MEYER: a. a. O.

⁹ BARTH: Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 422 (1879). — DEGENER: J. prakt. Chem. (2) **20**, 300 (1879).

Kupferoxyd, also ähnlich wie bei der Abspaltung von Chlor, die Reaktion zu katalysieren¹.

Auch hier hat man versucht, die Spaltung mit etwas verdünnter Natronlauge unter Druck durchzuführen, doch ist die Sulfogruppe gegen diese Bedingungen relativ beständig². Vor allem aber tritt leicht die Sulfatspaltung der Sulfosäuren unter Regeneration des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs ein, so daß diese, für die Verseifung von Chlor so vorteilhaften Bedingungen hier nicht angewandt werden können.

Lediglich in der Naphthalin- und Anthrachinonreihe lassen sich α -ständige Sulfo-
gruppen erheblich leichter abspalten. So verseift z. B. Anthrachinon- α -sulfosäure³ schon mit Kalkwasser bei 180—200°, und bei den Anthrachinon-polysulfoverbindungen werden unter ähnlichen Bedingungen die α -ständigen Gruppen partiell verseift⁴.

2. Die Abspaltung von zweiwertigem Schwefel.

Mercaptane und Thioäther sind gegen hydrolytische Einflüsse erheblich beständiger als die Halogenverbindungen und nähern sich in dieser Beziehung bereits den Aminen, so daß eine direkte Hydrolyse nur schwierig durchzuführen ist. Immerhin ist mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure eine allerdings jodolytische Spaltung der Thioäther möglich⁵. Auch mit 3 n Natronlauge kann man durch mehrstündiges Erhitzen auf 260° in einigen Mercaptanen die SH-Gruppe durch Hydroxyl ersetzen⁶, doch entstehen hierbei schon zahlreiche Nebenprodukte, wie Olefine und Thioäther. Unter noch schärferen Bedingungen im Kontaktverfahren überwiegt schließlich die Olefinbildung vollkommen⁷. Lediglich bei dem weniger zu Abspaltungsreaktionen neigenden *Thiophen* ist es möglich, mit Wasserdampf über **Aluminiumoxyd** bei 450° in reversibler Reaktion den Schwefel durch Sauerstoff zu ersetzen⁸.

Dagegen sind die *Mercaptale und Thioglykoside* als echte Aldehyd-, bzw. Ketonderivate auch unter normalen Reaktionsbedingungen gegen Säuren instabil und können leicht hydrolysiert oder alkoholysiert werden. In letzterem Falle entstehen aus den Mercaptolen (Ketonmercaptalen) die Ketale⁹, die auf diese Weise präparativ leichter gewonnen werden können als durch direkte Ketalisierung der Ketone, da hier kein Reaktionswasser auftritt¹⁰. Nähere Angaben über die Hydrolysegeschwindigkeit wurde nur bei einigen Thioglykosiden gemacht, die eindeutig langsamer spalten¹¹, als die entsprechenden normalen Glykoside. Als präparatives Mittel zur Verseifung von Thioglykosiden und Zuckermcaptalen wurde hochkonzentrierte **Ameisensäure** vorgeschlagen¹².

Von erheblich größerer Bedeutung für präparative Zwecke, als die saure Spaltung, ist die Hydrolyse oder Alkohololyse der *Mercaptale* in Gegenwart von **Mercurichlorid**, die unter den mildesten Bedingungen vor sich geht und infolgedessen den bequemsten Weg zu den echten Aldehydderivaten der Zucker darstellt¹³. Im Falle der Alkohololyse entstehen natürlich die Acetale der Aldehyd-

¹ Amer. P. 1789071, Chem. Zbl. **1931 II**, 1348.

² WILSON, K. H. MEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 3160 (1914).

³ R. E. SCHMIDT: Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 69 (1904). — Patenzusammenstellung: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 70. Leipzig 1930.

⁴ Friedlaender **9**, 680, 683. ⁵ Vgl. S. 245.

⁶ BILLHEIMER, REID: J. Amer. chem. Soc. **52**, 4338 (1930).

⁷ PALFRAY und Mitarbeiter: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **194**, 102 (1932).

⁸ JURJEW: Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1002 (1936).

⁹ Amer. P. 2229665, Chem. Zbl. **1941 II**, 535.

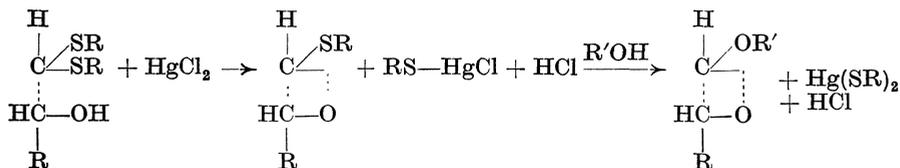
¹⁰ Vgl. Abschnitt Organo-oxyde, S. 307.

¹¹ PACSU: Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 509 (1925).

¹² BRIGL, MÜHLSCHLEGEL: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1555 (1930).

¹³ PACSU: a. a. O.

form der Zucker, bzw. bei Verwendung von in 4- oder 5-Stellung nicht substituierten Kohlenhydraten, die normalen Glykoside (als Gemisch der α - und β -Form) auf Grund des folgenden Reaktionsschemas:



In diesem Fall kann die Reaktion auch auf der Zwischenstufe der Thioglykoside abgestoppt werden und stellt so eine wichtige Darstellungsmethode für diese Verbindungsklasse dar¹.

Noch leichter hydrolysisierbar als die Mercaptale sind schließlich die Tri-thio-ortho-ester, in denen sich die Mercapto-reste unter der Einwirkung von Säuren bereits durch Carbonylsauerstoff ersetzen lassen².

IV. Durch Ersatz anderer Gruppen.

Die Substitution anderer Gruppen ist für die Darstellung von Oxyverbindungen nur von untergeordneter Bedeutung. So ist z. B. die Nitrogruppe gegen die Bedingungen der Alkalischmelze viel beständiger als die Sulfogruppe und wird nur abgespalten, wenn sie durch eine andere Nitrogruppe aktiviert wird³, wie z. B. im o- oder p-Dinitrobenzol.

Weiterhin kommt die Kohlenoxydspaltung einiger Carbonsäuren mit konzentrierter Schwefelsäure praktisch auf einen Ersatz der Carboxylgruppe durch Hydroxyl hinaus. Zur Bildung von Alkoholen kann diese Reaktion allerdings nur in Spezialfällen, z. B. für die Darstellung von Triphenylcarbinol aus Triphenylessigsäure, herangezogen werden, da häufig Nebenreaktionen, vor allem Olefinbildung, eintreten⁴. Dagegen wird sie häufig zum Abbau von Oxycarbonsäuren verwandt, die, ebenfalls unter primärer Substitution der Carboxylgruppe, durch OH und anschließende Wasserabspaltung in Ketone übergehen⁵.

C. Die Einführung der Aminogruppe.

Auch die Einführung von Aminostickstoff kann hier nicht erschöpfend behandelt werden, da einerseits die Bildung zahlreicher Stickstoffverbindungen, wie die der Nitrile⁶ und Aldehydime, bzw. SCHIFFSchen Basen⁷, in anderen Abschnitten beschrieben werden, andererseits eine große Zahl der wichtigsten Darstellungsmethoden für Amine auf der Umwandlung, insbesondere der Reduktion anderer Stickstoffsubstituenten beruht.

In vorliegendem Abschnitt sind lediglich diejenigen Darstellungsmethoden zusammengefaßt, bei denen die Aminogruppe durch Substitution anderer Reste in das organische Molekül eingeführt wird.

¹ SCHNEIDER, SEPP: Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 2054 (1916); **51**, 220 (1918). — PACSU: a. a. O.

² POST: J. org. Chemistry **5**, 244 (1940), Chem. Zbl. **1941 I**, 641. — Vgl. auch S. 282.

³ LAUBENHEIMER: Ber. dtsh. chem. Ges. **9**, 1828 (1876).

⁴ BISTRZYCKI und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 3073; **36**, 3558 (1903); **37**, 656 (1904); **40**, 4370 (1907). — H. v. LIEBIG: J. prakt. Chem. (2) **76**, 276 (1907).

⁵ PECHMANN: Liebigs Ann. Chem. **261**, 155 (1891). — SCHROETER: Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 2710 (1916). — Praktisches Beispiel: Org. Synthesen, Sammelbd. S. 9.

⁶ Vgl. S. 551.

⁷ Vgl. S. 554.

I. Durch Ersatz von organisch gebundenem Wasserstoff.

1. Mit Ammoniak.

Ähnlich wie die Halogenwasserstoffsäuren und Wasser ist auch Ammoniak im allgemeinen nicht befähigt, unter Wasserstoffaustritt organisch gebundenen Wasserstoff durch die Aminogruppe zu ersetzen. Lediglich bei 500° und 20 at Druck über **Aktivkohle** als Katalysator wurde gelegentlich die Bildung geringer Mengen von Anilin oder Toluidin aus Benzol, bzw. Toluol, und Ammoniak beobachtet¹.

2. Mit Metallamiden.

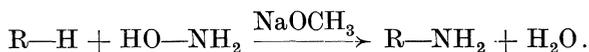
Dagegen läßt sich diese Reaktion mit Metallamiden viel leichter durchführen. Am bekanntesten ist die Reaktion von **TSCHITSCHIBABIN**², der mit Natriumamid eine und auch zwei Aminogruppen in den Pyridinkern einführen konnte. Die Substitution erfolgt entgegen den Substitutionsregeln von **HOLLEMAN** in α -Stellung zum Pyridin-Stickstoff und ist eins der wenigen Beispiele einer kationoiden Reaktionsfähigkeit aromatischer Systeme³.

Man kann diese Reaktion bereits durch Wechsel der metallischen Komponente katalytisch beeinflussen. So setzt sich z. B. das etwas schwieriger zu aminierende Chinolin mit *Bariumamid* oder *Kalium-Bariumamid* ($\text{BaNK} \cdot 2\text{NH}_3$) viel leichter um als mit den Alkali-amiden allein⁴. Als weitere Zusatzkatalysatoren haben sich bewährt: Beim Bariumamidverfahren Salze, wie **Bariumnitrat** oder **-rhodanid** sowie auch **Lithiumnitrat**, und beim Alkaliamidverfahren metallisches **Quecksilber**.

Auch in Naphtholen⁵ oder in Anthrachinonderivaten⁶ kann man mit Hilfe von Natriumamid, oder den Metallderivaten organischer Amine, Wasserstoff in o- und p-Stellung zu Hydroxyl- oder Aminogruppen durch die Aminogruppe ersetzen. Hier ist es in einigen Fällen sogar möglich, den auf Grund der Reaktionsgleichung erwarteten Wasserstoff quantitativ zu erfassen. Im allgemeinen verläuft die Reaktion aber ziemlich uneinheitlich, und es werden häufig auch andere im Molekül vorhandenen Gruppen durch die Aminogruppe ersetzt. Eigenartigerweise ist für diese Reaktion die phenolische Hydroxylgruppe erforderlich, die sich allerdings nicht unbedingt im gleichen Molekül befinden muß. So läßt sich z. B. auch Naphthalin nach diesem Verfahren aminieren, wenn man es in Gegenwart von **Phenol** als Katalysator mit Natriumamid behandelt⁷.

3. Mit Hydroxylamin.

Schließlich kann man auch Hydroxylamin als Aminierungsmittel verwenden, das mit aromatischen Verbindungen in Gegenwart von **Natriumalkoholat** als Katalysator unter Wasseraustritt reagiert⁸:



Diese Reaktion verläuft ebenfalls nach dem kationoiden Reaktionstyp, wie aus der Verwendung von basischen Katalysatoren sowie aus der besonders

¹ Amer. P. 1994243, Chem. Zbl. **1935 II**, 2321.

² **TSCHITSCHIBABIN** und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 814 (1921), Chem. Zbl. **1915 I**, 1065; **1923 III**, 1022, 1023, 1025. — **WIBAUT**: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **42**, 240 (1923).

³ **EISTERT**: Tautomerie und Mesomerie, S. 93. Stuttgart 1938.

⁴ **BERGSTROM**: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1748 (1934).

⁵ **F. SACHS**: Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3006 (1906).

⁶ **F. P.** 526686, Chem. Zbl. **1922 II**, 639.

⁷ **F. SACHS**: a. a. O. S. 3023.

⁸ **ANGELI**: Gazz. chim. ital. **31 I**, 27 (1901). — **MEISENHEIMER**, **PATZIG**: Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2533 (1906).

leichten Substituierbarkeit von Polynitroverbindungen in o- und p-Stellung zu den Nitrogruppen, also entgegengesetzt den üblichen Substitutionsregeln, hervorgeht.

Statt freiem Hydroxylamin wird auch Hydroxylamin-schwefelsäure oder elektrolytisch reduzierte Salpeter-Schwefelsäure verwandt. Besonders mit letzterer sind eine Reihe von Aminierungen ausgeführt worden¹.

II. Durch Ersatz von Halogen.

1. Der Ersatz von aliphatisch gebundenem Halogen (oder O-Acyl).

Die Alkylierung von Ammoniak und Aminen.

Die direkte Alkylierung von Ammoniak oder organischen Aminen durch Alkylhalogenide oder die Alkylester starker Mineralsäuren ist eine der wichtigsten präparativen Methoden zur Einführung der Aminogruppe in organische Verbindungen, doch erfolgt sie infolge der großen Basizität des Ammoniaks im Gegensatz zu anderen Alkylierungen im allgemeinen ohne Katalysator oder Kondensationsmittel. Sie kann daher hier nicht erschöpfend behandelt werden, sondern es werden nur diejenigen Beispiele angeführt, bei denen katalytische Effekte oder andere Beeinflussungsmöglichkeiten eine Rolle spielen.

a) Alkalische Kondensationsmittel.

Wie bei der Verätherung² und Veresterung³ kann man durch Verwendung von Metallamiden auch bei der Alkylierung des Ammoniaks und seiner Derivate deren Basizität und damit die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich steigern. Dieses, allerdings nicht mehr rein katalytische Verfahren findet vor allem Anwendung, um die Bildung höherer Substitutionsprodukte bei Mono-alkylierungen zurückzudrängen. So erhält man beim Alkylieren von Natrium- und Kaliumamid (Barium- und Calciumamid eignen sich weniger gut) in flüssigem Ammoniak nahezu die reinen primären Amine⁴ und ähnlich aus den Metallaniliden in Äther und anderen indifferenten Lösungsmitteln reine Monoalkylaniline⁵. Andererseits kann man durch Zusatz von überschüssigem Alkali⁶ oder Natriumalkoholat⁷ in der Technik auch Magnesium- und Calciumhydroxyd⁸, infolge des Abfangens der entstehenden Halogenwasserstoffsäure, bzw. des Wiederinfreiheitsetzens der alkylierten Base aus ihren Ionen, eine vollständige Alkylierung der Amine in einem Reaktionsgang erzielen.

Weiterhin spielen die Metallderivate eine wichtige Rolle bei der Alkylierung schwach basischer Stickstoffverbindungen, wie z. B. von Aminosäuren⁹ und Harnsäurederivaten¹⁰. Hierher gehört vor allem das präparativ wichtige

¹ DÉ TURSKEY: DRP. 287756, Chem. Zbl. 1915 II, 1034.

² Vgl. Abschnitt Organo-oxyde, S. 294.

³ Vgl. Abschnitt Organo-oxyde, S. 318.

⁴ CHABLEY: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 156, 327 (1913). — SHREVE und Mitarbeiter: Ind. Engng. Chem. 29, 1361 (1937); 33, 218 (1941); Chem. Zbl. 1938 I, 3109; 1941 II, 2075.

⁵ PICON und Mitarbeiter: C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 175, 1213 (1922); Bull. Soc. chim. France (4) 31, 181 (1922); 33, 86, 90 (1923).

⁶ MAMLOCK, WOLFFENSTEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 2501 (1901).

⁷ TRIER: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 80, 409 (1912). — VORLÄNDER, SPRECKELS: Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 309 (1919).

⁸ Amer. P. 1925802, Chem. Zbl. 1934 I, 126. — ISMAILSKI, POPOW [russisch]: Chem. Zbl. 1940 I, 364.

⁹ ENGELAND: Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 2962 (1909).

¹⁰ E. FISCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 2237 (1897); 32, 453 (1899).

Phthalimidverfahren von GABRIEL¹, bei dem man ebenfalls vom Phthalimidkalium ausgeht oder aber zumindest dem freien Phthalimid Kaliumcarbonat zusetzt².

b) Andere Katalysatoren.

Ähnlich wie die Aminokomponente durch Einführung von Metall kann man auch das Alkylierungsmittel durch intermediäre Umwandlung in Ester anderer starker Säuren aktivieren. So ist es z. B. möglich, die reaktionsträgen Alkylchloride durch Zusatz von etwas Kalium- oder in organischen Lösungsmitteln auch Natriumjodid in die reaktionsfähigeren Alkyljodide überzuführen, die dann bei der Alkylierung das Jodid-ion zurückbilden³. Auch der Zusatz von elementarem Jod führt häufig zum Ziel⁴. In der Technik verwendet man schließlich statt der Alkalijodide auch Salze aromatischer Sulfo Säuren⁵.

Ferner wirkt häufig schon das Lösungsmittel katalytisch ein, und es erfolgt z. B. die Anlagerung von Äthyljodid an Triäthylamin zum quartären Salz in Hexan etwa 100mal rascher als in Alkohol⁶, was wahrscheinlich auf die verschiedenen polare Natur der beiden Lösungsmittel zurückzuführen ist.

Dagegen blieben alle Versuche, mit Hilfe der üblichen Kondensationskatalysatoren diese Reaktion zu beschleunigen, ohne Erfolg. CURTIUS⁷ z. B. kam bei der Darstellung von Glykokoll aus Chloressigsäure und Ammoniak mit und ohne Chlorzink als Katalysator im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen.

c) Methylierungen mit Diazomethan

sind strenggenommen keine Substitutionsreaktionen in dem hier angewandten Sinne und werden nur aus didaktischen Gründen an dieser Stelle angeführt. Diazomethan reagiert im allgemeinen nur mit saurem Wasserstoff, so daß Amine und auch noch Säureamide normalerweise nicht angegriffen werden. Im Falle des Glykokolls ist es jedoch möglich, in Gegenwart von etwas Wasser als Katalysator in stürmischer Reaktion die vollständige Methylierung zum Betain zu erreichen⁸. Die katalytische Wirkung des Wassers beruht wahrscheinlich auf der intermediären Ausbildung der Zwitterionenform, die infolge des hohen Dipolmomentes des Wassers begünstigt wird, und in der die Ammoniumwasserstoffatome des quartären Stickstoffs eine genügend große Acidität besitzen, um mit dem Diazomethan zu reagieren.

2. Der Ersatz von aromatisch gebundenem Halogen.

Die Arylierung von Ammoniak und Aminen.

Die reaktionsträgeren aromatischen Halogenverbindungen setzen sich mit Ammoniak viel schwerer um als die Alkylhalogenide, so daß die Reaktion erst bei höherer Temperatur und in Gegenwart von Katalysatoren vor sich geht.

¹ Ausführliche Zusammenstellung praktischer Vorschriften: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 4, S. 363 ff. Leipzig 1941. — CONRAD WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 326 ff. Leipzig 1938. — Org. Syntheses, Sammelbd. S. 114.

² ING, MANSKE: J. chem. Soc. [London] 1926, 2348. — PUTOCHIN: Chem. Zbl. 1930 I, 2076.

³ WOHL: Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 1951 (1906).

⁴ DESAI: Chem. Zbl. 1925 I, 1297.

⁵ Amer. P. 2164587, Chem. Zbl. 1939 II, 3192.

⁶ MENSCHUTKIN: Z. physik. Chem. 6, 43 (1890). — HALBAN: Ebenda 67, 129 (1909); 84, 129 (1913).

⁷ J. prakt. Chem. (2) 96, 213 (1917).

⁸ GEAKE, NIERENSTEIN: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 92, 149 (1914). — BILTZ, PAETZOLD: Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1066 (1922).

Als solche eignen sich vor allem **Kupferpulver** oder **Kupfer(II)-salze**¹, die auch bei anderen Umsetzungen aromatischer Halogenverbindungen² Anwendung finden. In einigen Fällen sollen **Kupfer(I)-salze** noch wirksamer sein³, in andern Fällen ist der weitere Zusatz von **Ammoniumsalzen** zu den Kupfer(II)-salzen von Vorteil⁴. Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen 150—250⁰, bei dem an sich sehr reaktionsträgen β -Chlorpyridin⁵ sogar nur 140⁰.

Bei der steigenden Reaktionsträgheit der aromatischen Amine mit zunehmendem Arylierungsgrad macht es im allgemeinen keine Schwierigkeiten, die Reaktion nach Erreichung der gewünschten Arylierungsstufe abubrechen. Das Verfahren wird daher häufig auch zur Gewinnung von Di-⁶ und Triarylaminen⁷ verwandt, insbesondere wenn man verschiedene Arylreste in das Amin einführen will, während sonst meistens einfachere Methoden⁸ vorgezogen werden.

Auch hier kann man durch Alkalizusatz oder Verwendung der Metall-Stickstoff-Verbindungen⁹ die Reaktionsfähigkeit der Amine erhöhen. Die Bildung der primären Amine erfolgt dann unter Umständen schon ohne Kupferkatalysator, ja sogar in flüssigem Ammoniak¹⁰, während man für die Darstellung der sekundären und besonders der tertiären Amine beide Katalysatoren benötigt¹¹. Präparativ setzt man in den meisten Fällen **Kaliumcarbonat** zu, in der Technik auch **Calciumhydroxyd** oder **Natriumphosphat**¹².

Schließlich kann man die Arylhalogenide auch nach einem Kontaktverfahren mit Ammoniak umsetzen, indem man das Dampfgemisch bei 300⁰ über fein verteiltes Nickel leitet¹³. Doch sind die Ausbeuten nur sehr gering.

Sitzt dagegen das Halogen in o- oder p-Stellung zu einer Nitrogruppe, so wird seine Reaktionsfähigkeit, wie auch die anderer Substituenten, so gesteigert, daß es sich ähnlich wie die Alkylhalogenide mit Ammoniak umsetzen läßt¹⁴. Auch hier ist es bei den Chlorverbindungen zweckmäßig, zur Reaktionsbeschleunigung etwas **Kaliumjodid** als Katalysator zuzusetzen¹⁵.

3. Der Ersatz von an Acylresten gebundenem Halogen (oder O-Acyl).

Die Acylierung von Ammoniak und Aminen.

Die Darstellung der Säureamide durch Acylierung von Ammoniak oder Aminen erfolgt bei der den Alkylhalogeniden gegenüber wesentlich gesteigerten Reaktionsfähigkeit der Säurechloride und Anhydride in noch stärkerem Maße ohne Katalysator, als die Alkylierungsreaktion, so daß auch hier nur die vom katalytischen Standpunkt aus wichtigsten Reaktionen angeführt werden können:

¹ ULLMANN und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2382 (1903); **38**, 2125 (1905). — GROGGINS und Mitarbeiter: Ind. Engng. Chem. **28**, 1051 (1936) und zahlreiche neue Patente.

² Vgl. S. 280, 296.

³ QUICK: J. Amer. chem. Soc. **42**, 1033 (1920). — Amer. P. 1764869, Chem. Zbl. **1930 II**, 1442. — Vgl. WOROSZOW, KOBELEW (russisch): Chem. Zbl. **1940 I**, 1968.

⁴ GROGGINS, STIRTON: Ind. Engng. Chem. **25**, 42 (1933).

⁵ MAIER-BODE: Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1534 (1936).

⁶ DRP. 187870, Chem. Zbl. **1907 II**, 1465. — Ohne Kupfer bei höherer Temperatur: MERZ und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. (2) **48**, 455 (1893).

⁷ GOLDBERG, NIMEROWSKY: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2452 (1907); Org. Syntheses, Sammelband S. 529.

⁸ Vgl. z. B. S. 267.

⁹ E. P. 250819, Chem. Zbl. **1927 I**, 804.

¹⁰ WHITE und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **45**, 779 (1923).

¹¹ Vgl. oben, Anm. 1 u. 7. ¹² E. P. 370774, Chem. Zbl. **1932 II**, 1237.

¹³ WIBAUT; Chem. Zbl. **1916 II**, 380.

¹⁴ TURPIN: J. chem. Soc. [London] **59**, 714 (1891); Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, Ref. 949 (1891).

¹⁵ A. WOHL: Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1951 (1906).

a) Mit Alkalizusatz.

Da die bei der Acylierung in Freiheit gesetzte Halogenwasserstoffsäure einen Teil des noch nicht umgesetztenamins bindet und dadurch der eigentlichen Reaktion entzieht, ist es zur quantitativen Umsetzung seltener Amine erforderlich, etwas Alkali in Form von Natronlauge, Soda- oder Natriumacetatlösung, sowie von festem Calcium-¹ oder Bariumhydroxyd² der Reaktion zuzusetzen. Auch die durch Zersetzen von GRIGNARD-Verbindungen erhältlichen Magnesiumamidverbindungen³ sind gebräuchlich. In all diesen Fällen dient der Alkalizusatz jedoch ausschließlich zum Abfangen der Halogenwasserstoffsäure, ohne die Reaktion selbst wesentlich zu beeinflussen.

b) Saure Katalyse.

Im Gegensatz zum Alkalizusatz wird durch **konzentrierte Schwefelsäure** die Acylierung von Aminen mit Säureanhydriden, wie auch die Veresterung⁴, echt katalytisch beschleunigt. Diese Methode kommt vor allem in Betracht für die Acetylierung reaktionsträger aromatischer Amine mit Essigsäureanhydrid, die in Gegenwart von Schwefelsäure bereits bei Zimmertemperatur stattfindet⁵.

c) Acylierungen mit Keten (und CO).

Auch diese Reaktion ist strenggenommen keine Substitutionsreaktion und wird nur aus didaktischen Gründen an dieser Stelle angeführt. Die Acylierung von Aminogruppen erfolgt mit Keten viel rascher als die der entsprechenden Hydroxylverbindungen⁶, so daß man unter Umständen in Wasser oder Alkohol als Lösungsmittel arbeiten kann⁷ und im allgemeinen keinen Katalysator benötigt. Vom Standpunkt der Katalyse ist lediglich von Interesse, daß bei der Acetylierung von Aminosäuren in saurer Lösung Racemisation eintritt, während in alkalischer Lösung die Konfiguration erhalten bleibt⁸.

Im Falle der Darstellung von Formamid ist es weiterhin gelungen, das gegenüber den Ketenen viel reaktionsträgere monomere Anhydrid der Ameisensäure, das Kohlenoxyd, in alkoholischer Lösung mit Ammoniak umzusetzen⁹, und zwar in Gegenwart von Bariumoxyd bzw. dessen Reaktionsprodukt mit Alkohol als Katalysator. In Gegenwart von Methanol kann man nach diesem Verfahren unter geeigneten Umständen Monomethylformamid in einem Reaktionsgang darstellen¹⁰.

III. Durch Ersatz von Sauerstoff.

In diesem Abschnitt wird nur der Ersatz der alkoholischen, phenolischen und in der Carboxylgruppe befindlichen Hydroxyl- (und Alkoxy-) Gruppe durch den Aminorest behandelt. Alle übrigen Reaktionen, insbesondere die Substitution des Carbonyl- und Carboxylsauerstoffs, sind an anderer Stelle dieses Handbuches angeführt.

¹ BIEHRINGER, BUSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 139 (1903).

² ÉTARD, VILA: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **135**, 699 (1902).

³ BODROUX: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **138**, 1427 (1904). — KUHN, MORRIS: Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 856 (1937).

⁴ Vgl. S. 320.

⁵ MANICKE, GRIGEL: Arch. pharmaz. **264**, 322 (1926). — Vgl. auch NIYOGY: J. Indian chem. Soc. **4**, 80 (1927).

⁶ Vgl. S. 324.

⁷ BERGMANN, STERN: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 437 (1930). — DRP. 453 577, Chem. Zbl. **1928 I**, 2663.

⁸ JACKSON, CAHILL: J. biol. Chemistry **126**, 37 (1938); Chem. Zbl. **1939 I**, 4951.

⁹ DRP. 674 149, Chem. Zbl. **1939 I**, 5044; **II**, 526.

¹⁰ Amer. P. 2 204 371, Chem. Zbl. **1941 I**, 278.

1. Substitution der alkoholischen und phenolischen Hydroxylgruppe.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Reaktionen zeigen hier Alkohole und Phenole etwa die gleiche Reaktionsfähigkeit, so daß sie gemeinsam behandelt werden können. Die Reaktion geht infolge der Reaktionsträgheit der C—O-Bindung viel schwieriger vor sich als die oben beschriebenen Alkylierungen und ist daher präparativ von geringerer Bedeutung. Doch spielt sie bei der Billigkeit der Ausgangsmaterialien technisch eine große Rolle, und es sind zur Erzielung eines besseren Umsatzes eine Reihe katalytischer Verfahren entwickelt worden.

a) Ohne Katalysator

lassen sich aliphatische Alkohole mit Ammoniak überhaupt nicht umsetzen. Doch bildet Methylalkohol bei tiefer Temperatur mit Magnesiumnitrid neben dem erwarteten Alkoholat unter Aufspaltung der C—O-Bindung auch etwas Trimethylamin als Alkoholysenprodukt¹. Äthylalkohol zeigt diese Reaktion bereits nicht mehr. Auch in Aluminiumalkoholaten kann man beim Behandeln mit Ammoniak oder Aminen den am Alkyl haftenden O—Al-Rest durch die Aminogruppe ersetzen. Die Reaktion dient zur Einführung von Alkylgruppen in Anilin², wobei nahezu ausschließlich die sekundären Basen entstehen. Sie ist vom Standpunkt der Katalyse aus insofern von Interesse, als auf der intermediären Bildung derartiger Aluminiumalkoholate wahrscheinlich die katalytische Wirkung der unten beschriebenen Aluminiumoxydkontakte zurückzuführen ist.

Normale Phenole lassen sich ebenfalls nicht ohne Katalysator mit Ammoniak umsetzen. Erst wenn durch andere Substituenten das aromatische System weitgehend gelockert ist, tritt auch direkt eine Aminbildung ein. So findet bei Anwesenheit p-ständiger Nitro- oder Nitrosogruppen³ oder m-ständiger Hydroxylgruppen, wie z. B. im Phloroglucin⁴, schon bei mäßigen Temperaturen der Austausch der OH-Gruppe gegen den Amino- bzw. Methylaminorest⁵ statt. Beim Resorcin⁶, β -Naphthol⁷ und einigen Dinaphtholen⁸ benötigt man für die gleiche Reaktion schon längeres Erhitzen auf 200° unter Druck. In all diesen Fällen dürfte der verhältnismäßig leichte Umsatz über die tautomeren Carbonyl- bzw. Chinonformen erfolgen.

Schließlich werden auch bei dem obenerwähnten Natriumamidverfahren von SACHS⁹ zum Teil naphtholische Gruppen durch den Aminorest ersetzt, allerdings nur in schlechter Ausbeute.

b) Saure Katalyse.

Als saure Katalysatoren genügen bereits die schwach sauren Salze der aromatischen Amine mit starken Mineralsäuren. So entsteht z. B. aus Anilin, Methylalkohol und Schwefelsäure bei der Druckerhitzung auf Temperaturen um 200° in glatter Reaktion Dimethylanilin¹⁰, mit Äthylalkohol und Schwefelsäure in

¹ SZARVASY: Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 305 (1897).

² LAZIER, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **46**, 741 (1924).

³ O. FISCHER, HEPP: Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2475 (1887); **21**, 684 (1888).

⁴ POLLAK: Mh. Chem. **14**, 419 (1893).

⁵ MORGAN, EVANS: J. chem. Soc. [London] **115**, 1140 (1919).

⁶ HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 4, S. 386. Leipzig 1941.

⁷ GRAEBE: Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 1850 (1880). — DRP. 14612.

⁸ KAUFLEDER, KARRER: Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 3262 (1907). — Vgl. auch DRP. 343057, Chem. Zbl. **1922 II**, 145.

⁹ Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 3006 (1906). — Vgl. auch S. 257.

¹⁰ WALTER: Chemiker-Ztg. **34**, 641 (1910).

ähnlicher Weise ein Gemisch von Mono- und Diäthylanilin¹. Die katalytische Wirkung beruht wahrscheinlich auf der intermediären Bildung von Alkylhalogeniden bzw. Alkylschwefelsäuren, die dann als Alkylierungsmittel reagieren. Die gleiche Wirkung wie die Salzbildung übt auch ein Zusatz von **Jod** aus². Unter Umständen ist es zweckmäßig, neben der Säure als weiteren Katalysator noch etwas **Cuprichlorid**³, eventuell in Gegenwart anderer Salze, oder auch **Ferriochlorid**⁴ zuzusetzen.

Zur Umsetzung des erheblich schwächer sauren Salmiaks zu rein aliphatischen oder rein aromatischen Aminen benötigt man bereits schärfere Bedingungen, und zwar entstehen Alkylamine aus Alkohol und Salmiak bei 320 bis 340° unter 165 at Druck⁵, eventuell in Gegenwart von **Eisen-** oder **Kupferverbindungen**⁶, und Arylamine aus Phenol und Salmiak bei 350—360° unter 50—60 at Druck⁷. Eine letzte Möglichkeit besteht in der Verwendung von **Alkalibisulfaten**⁸ oder Sulfanilsäure⁹ als Katalysatoren, bzw. wasserabspaltende Mittel, mit deren Hilfe man auch aus den reaktionsträgen Mono-arylaminen und Phenolen (Naphtholen) Diarylamine herstellen kann. Für diese Reaktion wurde auch durch Säuren aktiviertes **Silicagel** als Katalysator vorgeschlagen¹⁰.

c) Metallhalogenide.

Bei weitem der wichtigste Katalysator dieser Reihe ist **Zinkchlorid** oder die Chloride anderer zweiwertiger Metalle, die meistens in Form der Ammoniakadditionsprodukte angewandt werden. Mit Chlorzinkammoniak setzen sich z. B. aliphatische Alkohole bei etwa 250—300° zu einem Gemisch der primären bis tertiären Amine um¹¹, während Phenole erst bei 330° reagieren, wobei ebenfalls alle drei Arylierungsstufen nebeneinander auftreten¹². Doch ist es in beiden Fällen möglich, durch Zugabe von Salmiak das Gleichgewicht zugunsten des Monosubstitutionsprodukts zu verschieben. Zur Darstellung von Naphthylamin¹³ verwendet man besser **Calciumchlorid-Ammoniak** bei 200—210°, wodurch die Bildung sekundärer Basen weitgehend vermieden wird. Aus Dinaphtholen werden entsprechend Dinaphthylamine gebildet¹⁴. In der Technik hat dieses Verfahren das ältere ohne Katalysator¹⁵ weitgehend verdrängt. Für Diarylamine wurden auch **Aluminiumchlorid** und ähnliche Verbindungen als Katalysatoren vorgeschlagen¹⁶.

Mit **Calciumchlorid-Cuprichlorid** in Gegenwart von **Natriumbromid**¹⁷, eventuell auch nach Zusatz von **Kupferpulver**, wird in Alkoholen schon bei 175—180° die

¹ LAPTEW: Chem. Zbl. **1935 II**, 435.

² KNOEVENAGEL: J. prakt. Chem. (2) **89**, 16 (1914).

³ HILL, DONLEAVY: J. Ind. Engng. Chem. **13**, 504 (1921).

⁴ Amer. P. 2085785, Chem. Zbl. **1937 II**, 2070.

⁵ E. P. 396760, Chem. Zbl. **1934 I**, 126.

⁶ F. P. 767771, Chem. Zbl. **1935 I**, 791.

⁷ MORGAN, PRATT: J. Soc. chem. Ind. **51**, 283 (1932).

⁸ F. P. 750243, Chem. Zbl. **1934 I**, 126; Amer. P. 2028074, ebenda **1937 I**, 188.

⁹ Amer. P. 2213204, Chem. Zbl. **1941 I**, 1095.

¹⁰ DRP. 530736, Chem. Zbl. **1931 II**, 3545.

¹¹ MERZ, GASIOROWSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 623 (1884). — TURNER, HOWALD: J. Amer. chem. Soc. **42**, 2663 (1920).

¹² MERZ, MÜLLER: Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 2901 (1886).

¹³ BENZ: Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 8 (1883). — MERZ, WEITH: Ebenda **14**, 2343 (1881).

¹⁴ BAMBERGER, SCHIEFFELIN: Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 1384 (1889). — JACCHIA: Liebigs Ann. Chem. **323**, 132 (1902).

¹⁵ Vgl. vorige Seite, Anm. 8.

¹⁶ Amer. P. 2156792/93, Chem. Zbl. **1940 I**, 1750.

¹⁷ JOHNSON und Mitarbeiter: Chem. Zbl. **1920 III**, 915. — HILL, DONLEAVY: Ebenda **1922 I**, 18.

OH-Gruppe gegen den Aminorest ausgetauscht. Auf diesem Wege wurde aus Anilin und homologen Basen mit mehreren Alkoholen eine Reihe von Dialkylanilinen dargestellt. Bei Verwendung von **Kupferoxyd** allein als Katalysator muß man jedoch Temperaturen von 370° und 170 at Druck anwenden, um die gleiche Reaktion zu erzwingen¹.

d) Kontaktkatalyse.

Auch in der Dampfphase kann man über geeigneten Katalysatoren Alkohole und Phenole mit Ammoniak oder Aminen umsetzen. Die gebräuchlichsten Kontaktsubstanzen sind die bekannten Dehydratisierungskatalysatoren, wie **Kaolin**², **Aluminiumphosphat**³ und vor allem **Aluminium-** oder **Thoriumoxyd**⁴ sowie deren Mischungen, die unter Umständen anders reagieren als die reinen Substanzen⁵. Ebenso werden zwischen **basischem** und **neutralem Aluminiumphosphat** als Katalysatoren Unterschiede im Reaktionsverlauf beobachtet⁶. Auch auf Trägersubstanzen, wie **Silicagel**⁷, **Graphit**⁸ oder **Aktivkohle**⁹, oder in Form von Aerogelen¹⁰, werden diese Katalysatoren angewandt. Schließlich können noch oberflächenaktive Stoffe, wie Silicagel, allein als Kontakte verwandt werden¹¹.

Primäre Alkohole reagieren mit Ammoniak im allgemeinen bei 300—350°, doch kann man nach neueren Untersuchungen von BRINER¹² Methylalkohol auch noch bei 500° nahezu quantitativ umsetzen. Bei sekundären Alkoholen steigert man dagegen wegen der leichteren Olefinbildung die Temperatur zweckmäßig nicht über 250—300°. Es bildet sich stets ein Gleichgewichtsgemisch der primären bis tertiären Basen aus, das man jedoch durch Zusatz der nicht erwünschten Komponente in geringem Maß beeinflussen kann. Lediglich Benzylalkohol läßt sich stufenweise einführen. Bei Verwendung von Anilin statt Ammoniak entsteht in entsprechender Weise Dimethylanilin¹³, allerdings erst bei 350—400°. Als Nebenreaktion tritt hierbei leicht Kernalkylierung ein¹⁴.

Phenole reagieren weniger glatt¹⁵ als Alkohole, doch ist es immerhin möglich, unter geeigneten Bedingungen aus Phenol, Äthylalkohol und Ammoniak bei 400° über **Aluminiumoxyd** als Katalysator in einem Reaktionsgang Diäthylanilin darzustellen¹⁶. Die reaktionsfähigeren Naphthole lassen sich wieder leichter umsetzen und geben bei 430° die entsprechenden Naphthylamine¹⁷.

Als eine weitere wichtige Gruppe von Kontaktsubstanzen haben sich für die Aminierung von Alkoholen die üblichen Hydrierungskatalysatoren, vor allem **Nickel**, erwiesen, die wahrscheinlich über die intermediär entstehenden Aldehyde und Aldehydime die Alkohole in die entsprechenden Amine über-

¹ F. P. 767 771, Chem. Zbl. 1935 I, 791.

² SMOLENSKI: Chem. Zbl. 1923 III, 204.

³ Amer. P. 2 113 241, Chem. Zbl. 1938 II, 176.

⁴ SABATIER, MAILHE und Mitarbeiter: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 148, 898 (1909); 153, 160, 1204 (1911); 166, 467, 564 (1918); 172, 1417 (1921). — SMOLENSKI: Chem. Zbl. 1923 III, 204.

⁵ SCHUIKIN und Mitarbeiter: Chem. Zbl. 1936 II, 1324.

⁶ E. P. 528 987, Chem. Zbl. 1941 II, 3122.

⁷ BROWN, REID: J. physic. Chem. 28, 1067 (1924). — E. P. 384 714, Chem. Zbl. 1933 I, 2313.

⁸ F. P. 865 209, Chem. Zbl. 1941 II, 1796.

⁹ Amer. P. 2 017 051, Chem. Zbl. 1936 I, 2827.

¹⁰ KEARBY und Mitarbeiter: Ind. Engng. Chem. 30, 1082 (1938).

¹¹ BROWN, REID: J. Amer. chem. Soc. 46, 1836 (1924); J. physic. Chem. 28, 1067 (1929).

¹² BRINER, GANDILLON: Helv. chim. Acta 14, 1283 (1931).

¹³ F. P. 23 891, Chem. Zbl. 1922 IV, 760.

¹⁴ Vgl. I. Bandhälfte S. 285.

¹⁵ BRINER und Mitarbeiter: Helv. chim. Acta 7, 282 (1924).

¹⁶ Russ. P. 50 416, Chem. Zbl. 1938 II, 177.

¹⁷ HOWALD, LOWY: Chem. Zbl. 1924 I, 480.

führen¹. Die Reaktion findet im allgemeinen in der Gasphase bei 180—190° statt, kann aber auch in flüssiger Phase unter Druck ausgeführt werden². Der angenommenen Theorie entsprechend ist es auch möglich, mit Hilfe der gleichen Katalysatoren Carbonylsauerstoff mit Ammoniak und Wasserstoff reaktiv durch die Aminogruppe zu ersetzen³.

Schließlich sind auch saure Substanzen, wie **Phosphorpentoxyd** und verschiedene **Phosphorsäuren** sowie deren **saure Salze** auf Trägersubstanzen, als Kontakte für diese Reaktion geeignet⁴.

e) Schweflige Säure.

Bei gewissen Phenolen kann man den Austausch der OH-Gruppe gegen den Aminorest auch durch Anwendung von Ammoniumsulfid bewirken⁵, was vor allem technisch von Bedeutung ist⁶. Die katalytische Wirkung der schwefligen Säure beruht auf der intermediären Bildung von Halbestern der schwefligen Säure, die sich in der tautomerer Form als Ketonbisulfidverbindungen leichter mit Ammoniak umsetzen lassen, als die Phenole allein. In einigen Spezialfällen ist auch die Gegenreaktion möglich⁷.

2. Die ammonolytische Ätherspaltung.

Von aliphatischen Äthern ist lediglich Äthylenoxyd infolge der großen Ringspannung so reaktionsfähig, daß es sich spontan mit Ammoniak zum Äthanolamin umsetzt⁸. Bei höherer Temperatur über **Aluminiumoxyd** als Katalysator kann man aber auch normale Äther aminolytisch aufspalten, und zwar entsteht z. B. aus Äther und Anilin bei 320° und 150 at Druck Mono- und Diäthylanilin in ähnlich glatter Reaktion⁹ wie bei Verwendung von Alkohol als Alkylierungsmittel¹⁰.

Ebenfalls auf einer aminolytischen Ätherspaltung beruht die Überführung von Furan in Pyrrol durch direkten Austausch des Ringsauerstoffatoms gegen die NH-Gruppe, der über **Aluminiumoxyd** als Katalysator bei 450° erfolgt¹¹. Unter entsprechenden Bedingungen ist diese Reaktion auch umkehrbar¹².

Spaltungen von Phenoläthern mit Ammoniak sind dagegen nicht bekannt. Lediglich einige reaktionsfähige Anthrachinonäther werden in der Technik¹³ auf diesem Wege in die entsprechenden Amine übergeführt.

3. Die Bildung von Säure-amiden

a) aus Carbonsäuren und Ammoniak (bzw. Aminen).

Die Wasserabspaltung aus den Ammoniumsalzen der Carbonsäuren erfolgt im allgemeinen ohne Katalysator, da man infolge des hohen Siedepunktes mit der Temperatur genügend weit heraufgehen kann, um brauchbare Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen. Immerhin ist es bei den reaktionsträgeren aromatischen Aminen häufig von Vorteil, **Nichtmetallhalogenide** in Gegenwart von

¹ SCHWÖGLER, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **61**, 3499 (1939). — F. P. 669 824, Chem. Zbl. **1930 I**, 1697.

² GUYOT, FOURNIER: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **189**, 927 (1929); Bull. Soc. chim. France (4) **47**, 203 (1930). — E. P. 317 097, Chem. Zbl. **1930 I**, 1536. — F. P. 751 712, 751 286, ebenda **1934 I**, 126, 1109.

³ SKITA und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1400 (1933). — DRP. 673 017, Chem. Zbl. **1939 I**, 3958. — SCHWÖGLER, ADKINS: a. a. O.

⁴ F. P. 734 404, Chem. Zbl. **1933 I**, 1997.

⁵ BUCHERER: J. prakt. Chem. (2) **69**, 85 ff. (1904); **80**, 201 (1909).

⁶ Patentszusammenstellung: ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 7, S. 805, 807. Berlin und Wien 1928—32. ⁷ Vgl. S. 254.

⁸ KNORR: Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 909 (1897).

⁹ F. P. 768 142, Chem. Zbl. **1935 I**, 792.

¹⁰ Vgl. z. B. vorige Seite Anm. 13.

¹¹ JURJEV und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2492 (1936). — Vgl. auch DRP. 706 095, Chem. Zbl. **1941 II**, 2022.

¹² Vgl. S. 252.

¹³ DRP. 205 881 Elb.

Aluminiumchlorid¹ oder saure Substanzen², wie **Schwefelsäure**, **Natriumpyrosulfat** usw., als Katalysatoren zu verwenden. In dem speziellen Fall der Darstellung von Formamid kann man auch in der Gasphase bei 100—200° die Wasserabspaltung erreichen, wenn man **Aluminiumoxyd**, **Aluminiumphosphat**, **Kaolin** und ähnliche Katalysatoren zusetzt³.

b) Die ammonolytische Esterspaltung.

Die bei den Organo-oxyden eingehend behandelte ammonolytische Aufspaltung der Carbonsäureester⁴ ist bei der Billigkeit der Ausgangsmaterialien und infolge der milden Reaktionsbedingungen auch eine wichtige präparative Methode zur Darstellung von Säureamiden, doch findet die Reaktion, ebenso wie die bereits besprochenen Bildungsweisen für Säureamide, im allgemeinen ohne Katalysatoren statt. Lediglich bei schwach basischen Aminen, wie etwa zur Darstellung von Hydroxamsäuren⁵ oder Säure-aniliden⁶, ist ein Zusatz von **Natriumalkoholat**, bzw. in der Technik auch von **Natriumamid** und Alkohol⁷, von Vorteil, der die Reaktion analog der alkalischen Umesterung⁸ katalysiert. Ähnlich wird durch Verwendung von Metallstickstoffverbindungen (wie z. B. von X—Mg—NH₂) statt freiem Ammoniak, neben der Bildung normaler Säure-amide auch die sekundärer Säure-amide ermöglicht⁹.

Außer durch Alkali kann man auch durch Säuren, und zwar in Form der **Ammoniumsalze**¹⁰, diese Reaktion katalysieren. In flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel wirken sowohl Basen (NaNH₂), als auch Säuren (NH₄Cl) katalytisch ein¹¹.

IV. Durch Ersatz von Stickstoff (gegenseitiger Austausch von Alkyl- und Arylresten in Aminen).

Unter den Bedingungen der oben beschriebenen Kontaktkatalysen findet häufig bereits die Gegenreaktion statt, d. h. die Aufspaltung der C—N-Bindung, bzw. die Wanderung von Alkyl- und auch Arylresten von einem Stickstoffatom zum andern. Diese „Umaminierung“ findet häufig Anwendung zum Aufbau und Abbau sekundärer und tertiärer Amine.

1. In der *aliphatischen Reihe* ist es z. B. möglich, unter den üblichen Aminierungsbedingungen (300°, 25 at) über **Tonsil** oder **Aluminium-Kupfer-Oxyd** als Katalysator mit höheren Alkoholen, z. B. Dodecylalkohol, in tertiären Aminen einen niederen Alkylrest durch den Dodecylrest zu ersetzen¹². Ähnlich kann man aus Dialkylaminen über **Aluminiumoxyd** bei 380° durch Disproportionierung 64% Trialkylamin und ein Gemisch von wenig Mono-alkylamin neben viel Ammoniak erhalten¹³, während bei 400° mit Aluminiumoxyd auf **Silicagel**¹⁴

¹ E. P. 375883, Chem. Zbl. 1933 II, 1765.

² ODELL, HINES: J. Amer. chem. Soc. 35, 83 (1913).

³ Amer. P. 1582675, Chem. Zbl. 1926 II, 3006. ⁴ Vgl. S. 239.

⁵ HANTZSCH: Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 799 (1894). — SCHRÖTER: Ebenda 31, 2190 (1898). — NEF: Liebigs Ann. Chem. 298, 212 (1897). — JEANRENAUD: Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 1272 (1889). — Vgl. auch HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 948. Leipzig 1930.

⁶ CLAISEN: Liebigs Ann. Chem. 287, 370 (1895).

⁷ Can. P. 383393, Chem. Zbl. 1939 II, 4088.

⁸ Vgl. Abschnitt Organo-oxyde S. 331.

⁹ ODDO, CALDERARO: Gazz. chim. ital. 53, 64 (1923). — CLAISEN: a. a. O.

¹⁰ GLASOE und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. 61, 2387 (1939); J. org. Chemistry 4, 54 (1939); Chem. Zbl. 1940 I, 1174.

¹¹ Russ. P. 50964, Chem. Zbl. 1938 II, 452.

¹² DRP. 611283, Chem. Zbl. 1935 II, 921.

¹³ E. P. 435404, Chem. Zbl. 1936 I, 2827.

¹⁴ Amer. P. 2112970, Chem. Zbl. 1938 II, 176.

oder bei 240—325° mit einem **Manganoxyd-Aktivkohle-Katalysator**¹ die Gegenreaktion, die Bildung von sekundärem Amin aus tertiärem Amin und Ammoniak begünstigt wird.

Neben diesen Dehydratisierungskatalysatoren finden für derartige Umaminierungen auch normale Hydrierungskatalysatoren, vor allem wieder **Nickel**², Anwendung, die, wahrscheinlich auf Grund des oben³ beschriebenen Mechanismus, schon bei Temperaturen unter 300° über die Iminverbindungen die Alkylreste gegeneinander austauschen.

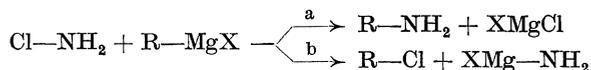
2. In der *aromatischen Reihe* läßt sich diese Reaktion infolge der hier möglichen bedeutend höheren Reaktionstemperaturen viel leichter durchführen. So erhält man schon bei der trockenen Destillation von Anilinchlorhydrat mit überschüssigem Anilin⁴, oder von Anilinphosphat⁵, in glatter Reaktion Diphenylamin und Salmiak, bzw. saures Anilinphosphat. Die **Mineralsäure**, in einigen Fällen auch **Sulfanilsäure**⁶, übt hierbei lediglich eine katalytische Funktion aus und braucht durchaus nicht in stöchiometrischen Mengen vorhanden zu sein.

Neben Säuren werden für diese Reaktion noch **Jod**⁷ und bei höheren Temperaturen (über 350°) auch die obenerwähnten Dehydratisierungskontakte⁸ als Katalysatoren verwandt.

3. Schließlich kann man auch bei den *Säureamiden* derartige Umacetylierungen vornehmen. In dem bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Acetamid entstehenden Bis-acetamidhydrochlorid $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ sind z. B. die Acetylreste bereits so gelockert, daß beim Erhitzen mit primären aliphatischen und aromatischen Aminen durch Umacetylierung die entsprechenden Säureamide neben Ammoniak entstehen⁹.

V. Andere Substitutionsreaktionen.

Von sonstigen Substitutionsreaktionen ist vor allem der Umsatz von Chloramin mit GRIGNARD-Verbindungen von präparativem Interesse¹⁰, der allerdings nur zum kleinen Teil im gewünschten Sinne einer WURTZschen Synthese zum primären Amin führt (Reaktion a), während bei der Hauptreaktion umgekehrt das Chlor an die Stelle des Magnesiums an den Alkylrest tritt (Reaktion b):



Bei der Reaktionsfähigkeit der metallorganischen Verbindungen braucht die Reaktion selbst zwar nicht katalytisch beschleunigt zu werden, doch kann man durch Auswahl geeigneter GRIGNARD-Verbindungen das Verhältnis von Reaktion a zu Reaktion b weitgehend verschieben. Bereits beim Übergang von den Alkylmagnesiumchloriden zu den Jodiden nimmt die erwünschte Reaktion a

¹ Amer. P. 2192523, Chem. Zbl. 1942 I, 1185.

² DRP. 510439, Chem. Zbl. 1931 I, 1823; vgl. auch Amer. P. 2112970, ebenda 1938 II, 176. ³ Vgl. S. 264.

⁴ DE LAIRE und Mitarbeiter: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 63, 92 (1866). — BEILSTEIN: Bd. XII, S. 175.

⁵ MÉDARD: Chem. Zbl. 1936 I, 3216.

⁶ Amer. P. 1840576, Chem. Zbl. 1932 I, 3498.

⁷ KNOEVENAGEL: J. prakt. Chem. (2) 89, 20 (1914). — Amer. P. 2038574, Chem. Zbl. 1937 I, 194.

⁸ DRP. 530736, Chem. Zbl. 1931 II, 3545; DRP. 697421, ebenda 1941 I, 118.

⁹ STEPHEN: J. chem. Soc. [London] 1931, 672.

¹⁰ COLEMAN und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. 50, 1193 (1928); 51, 567 (1929); 55, 2075, 3001 (1933); 59, 1896 (1937).

merklich zu, und beim Arbeiten mit den reinen magnesiumorganischen Verbindungen vom Typus MgR_2 in Dioxanlösung tritt zum überwiegenden Teil Alkylierung des Stickstoffs ein¹. In der aromatischen Reihe kann man die GRIGNARD-Verbindung auch mit O-Methylhydroxylamin, statt mit Chloramin, umsetzen², wodurch die unerwünschte Nebenreaktion b vollständig vermieden wird.

Ähnlich der bekannten Phenolschmelze kann man in den aromatischen *Sulfonsäuren* durch Schmelzen mit Natriumamid die Sulfogruppe durch den Aminorest ersetzen³. Doch findet neben dieser Reaktion meistens noch eine weitere Substitution von Wasserstoff durch die Aminogruppe statt⁴, so daß die Methode keine größere praktische Anwendung gefunden hat.

In der Anthrachinonreihe geht diese Reaktion besonders leicht vor sich⁵, und zwar findet der Austausch bereits ohne Alkali, lediglich beim Erhitzen mit Ammoniak oder Methylamin im geschlossenen Rohre statt.

Eine direkte Substitution der *Carboxylgruppe* durch NH_2 ist nicht möglich, doch kommen die Abbaumethoden der Säureamide nach HOFMANN⁶, der Säureazide nach CURTIUS⁷ und der Hydroxamsäuren nach LOSSEN⁸ praktisch auf einen solchen hinaus.

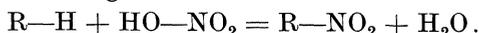
Lediglich bei der Säureazid-Methode ist ein katalytisches Verfahren bekannt geworden. Danach ist es nicht mehr erforderlich, das Azid selbst herzustellen, sondern man kann unter dem katalytischen Einfluß von Schwefelsäure oder Zinntetrachlorid die Carbonsäuren mit der Stickstoffwasserstoffsäure direkt umsetzen⁹.

D. Die Einführung der Nitrogruppe.

I. Durch Ersatz von organisch gebundenem Wasserstoff.

1. Mit freier Salpetersäure.

Die wichtigste Methode, Nitrogruppen in organische Verbindungen einzuführen, ist die direkte Nitrierung der Kohlenwasserstoffe mit Salpetersäure, die nach folgender Gleichung verläuft:



Wie bei der Halogenierung muß man auch hier wegen der verschiedenen Möglichkeiten des Ortes und auch der Zahl der eintretenden Nitrogruppen, sowie zum Ausschluß der zahlreichen Neben- und Oxydationsreaktionen, sorgfältig auf die Versuchsbedingungen achten, um jeweils zu dem gewünschten Reaktionsprodukt zu gelangen. Infolgedessen gehört diese Methode zu den am besten durchgearbeiteten organisch-chemischen Reaktionen überhaupt, und es sind eine große Zahl von Varianten entwickelt worden.

Trotzdem ist es aber nicht oder nur in wenigen Fällen möglich gewesen, diese Reaktion katalytisch zu beeinflussen. Sie kann daher im folgenden nur

¹ COLEMAN, BLOMQUIST: Chem. Zbl. 1938 II, 1574; J. amer. chem. Soc. 63, 1692 (1941).

² SCHEWERDINA, KOTSCHESCHKOW (russisch): Chem. Zbl. 1940 I, 360.

³ F. SACHS: Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 3006 (1906). — JACKSON, WING: Ebenda 19, 902 (1886). ⁴ Vgl. S. 257.

⁵ R. E. SCHMIDT: Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 69 (1904).

⁶ Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 158. Berlin 1940.

⁷ Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 159. Berlin 1940.

⁸ Liebigs Ann. Chem. 175, 313 (1875).

⁹ F. P. 671388, Chem. Zbl. 1930 I, 1536. — Betreffs Anwendungsbereich vgl. auch OESTERLIN: Angew. Chem. 45, 536 (1932).

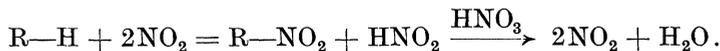
in großen Zügen behandelt werden, soweit katalytische und andere Beeinflussungsmöglichkeiten eine Rolle spielen.

a) Anwendungsformen der Salpetersäure.

Die Wirkung der Salpetersäure ist in weiten Grenzen von ihrer Konzentration abhängig, ohne daß dies direkt auf einen negativen katalytischen Einfluß des Wassers zurückgeführt werden kann. Hinsichtlich des Verhältnisses von Oxydation zu Nitrierung in Abhängigkeit von der Konzentration der Salpetersäure gilt in erster Näherung folgende Faustregel: Mit steigender Salpetersäurekonzentration steigt die Nitrierungsgeschwindigkeit unverhältnismäßig stärker an als die oxydierende Wirkung. Ähnlich wird durch Temperaturenkung die Oxydation stärker gehemmt als die Nitrierung, so daß sich durch Kombination beider Effekte nahezu in allen Fällen die Oxydation weitgehend zurückdrängen läßt, und man z. B. bei 0° mit Salpeter-Schwefel-Säure sogar aromatische Aldehyde nitrieren kann, ohne daß Oxydation zur Säure eintritt¹.

α) *Verdünnte Salpetersäure* ($d=1,0-1,4$) wirkt im allgemeinen nur bei höherer Temperatur nitrierend, wo meistens die Oxydationsreaktionen überwiegen, so daß sie nur ein sehr beschränktes Anwendungsgebiet besitzt. Sie ist vor allem geeignet zur Nitrierung von Paraffinen, die besonders leicht an tertiären², unter energischeren Bedingungen aber auch an anderen Kohlenstoffatomen³ angegriffen werden, sowie für Seitenketten-Nitrierungen aromatischer Kohlenwasserstoffe⁴. Kernnitrierungen erfolgen nur bei den reaktionsfähigen Phenolen⁵, doch überwiegen hier, und besonders bei den aromatischen Aminen, bereits die Oxydationsreaktionen.

Nach Trow⁶ fungiert als eigentliches nitrierendes Agens bei dieser Reaktion NO_2 , das durch die bei der Reaktion entstehenden niederen Stickoxyde laufend aus der Salpetersäure nachgebildet wird.



Danach handelt es sich letzten Endes um eine durch Spuren von NO_2 katalysierte Reaktion. In neuerer Zeit ist es gelungen, die Paraffinnitrierung durch Zusatz von **Aluminiumnitrat** nochmals katalytisch zu beschleunigen⁷.

β) *Konzentrierte, rauchende und rote rauchende Salpetersäure* ($d=1,4-1,53$). Mit rauchender Salpetersäure kann man schon nahezu alle Nitrierungen, insbesondere auch aromatische Kernnitrierungen ausführen, doch wird ihr wegen ihrer relativ umständlichen Beschaffung und schlechten Ausnützbarkeit (infolge der Verdünnung durch das bei der Reaktion entstehende Wasser) im allgemeinen die unter γ beschriebene Nitriersäure vorgezogen. Reine Salpetersäure findet hauptsächlich Anwendung in der aliphatischen Reihe, und zwar zur Nitrierung von Olefinen⁸ (auch von aromatischen⁹) an der Doppelbindung und von reaktionsfähigen Methylengruppen, z. B. in Ketonen¹⁰ oder Carbonsäuren¹¹. In den letzten

¹ MAUTHNER: J. prakt. Chem. (2) **104**, 132 (1922). — Vgl. REDDELIEN: Ebenda (2) **91**, 213 (1915).

² KONOWALOW: Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 1855 (1895).

³ MARKOWNIKOW: Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 1906 (1900).

⁴ KONOWALOW: a. a. O. S. 1856.

⁵ Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 246. Berlin 1940. ⁶ Chem. Zbl. **1938 I**, 1098.

⁷ Amer. P. 1588027, Chem. Zbl. **1926 II**, 1189.

⁸ HAITINGER: Liebigs Ann. Chem. **193**, 366 (1878).

⁹ ERDMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 2771 (1891). — ANSCHÜTZ, HILBERT: Ebenda **54**, 1854 (1921). — WIELAND, RAHN: Ebenda **54**, 1773 (1921).

¹⁰ FILETI, PONZIL: J. prakt. Chem. (2) **50**, 370; **51**, 498; **55**, 186; **58**, 362 (1894—98).

¹¹ BREDT: Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 1784 (1881); **15**, 2318 (1882).

beiden Fällen verlaufen die Umsetzungen aber komplizierter, und man erhält schließlich Dinitroverbindungen, zum Teil unter Abspaltung der Carboxyl- oder Carbonylgruppen.

Auch hier wird die Nitrierung durch geringe Mengen von NO_2 oder salpetriger Säure katalytisch beschleunigt, und es bleibt z. B. die Nitrierung aktiver Methylengruppen bei Verwendung völlig reiner Salpetersäure¹ aus. Man nimmt in diesem speziellen Fall an, daß intermediär Isonitrosoverbindungen auftreten.

Aromatische Verbindungen werden im allgemeinen im Kern nitriert², doch findet hier konzentrierte Salpetersäure nur in Spezialfällen Anwendung, z. B. um die eintretende Nitrogruppe in eine bestimmte Stelle zu lenken³. Bei der aromatischen Nitrierung übt salpetrige Säure zwar auch einen gewissen katalytischen Einfluß aus⁴, doch wurden grundlegende Unterschiede in der Anwendung roter rauchender und nahezu stickoxydfreier konzentrierter Salpetersäure nicht beobachtet.

Eine weitere katalytische Beeinflussung ist durch Zusatz von Quecksilbersalzen möglich. Während diese nach allgemeiner Auffassung nur die Oxydationsneigung des aromatischen Systems erhöhen⁵, so daß man z. B. in ihrer Gegenwart Pikrinsäure aus Benzol in einem Reaktionsgang herstellen kann⁶, sollen sie nach Versuchen von KIE⁷ unter bestimmten, genau einzuhaltenden Reaktionsbedingungen auch die Nitrierung selbst wesentlich beschleunigen. Ähnlich den Quecksilbersalzen zeigen auch Wismutsalze im allgemeinen eine oxydationssteigernde Wirkung⁸.

γ) *Salpeter-Schwefelsäure oder Nitriersäure* ist das wichtigste und am häufigsten angewandte Nitrierungsmittel⁹. Wenn sie auch kaum stärker nitrierend wirkt als konzentrierte Salpetersäure, so bildet sie dieser gegenüber doch den entscheidenden Vorteil, daß die Schwefelsäure in weitgehendem Maß das Reaktionswasser bindet, so daß man bei der Nitrierung von Benzol¹⁰ mit einem Überschuß von nur 5% an Salpetersäure auskommt.

Wieweit neben der wasserbindenden Wirkung der Schwefelsäure noch eine echte katalytische Beeinflussung der Reaktion vorliegt, ist umstritten. Ein gewisser Einfluß auf die Stellung der eintretenden Nitrogruppe ist in einigen Fällen ohne Zweifel vorhanden und wird weiter unten behandelt¹¹. K. LAUER¹² folgert aus kinetischen Messungen, daß die Salpetersäure in der Nitriersäure in einer besonders aktiven Form vorliegt. Nach MARKOWNIKOW¹³ soll sogar über-

¹ BEHREND und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **277**, 313 (1893); **283**, 210 (1894).

² Zum Beispiel Naphthalin: GASSMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 1243, 1521 (1896). — FRIEDLAENDER: Ebenda **32**, 3531 (1899). — Xylole: CROSSBERG: J. chem. Soc. [London] **95**, 202 (1909).

³ BRADY und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] **121**, 526 (1922).

⁴ KLEMENC und Mitarbeiter: Mh. Chem. **39**, 641 (1918); Z. anorg. allg. Chem. **141**, 231 (1924). — ARNALL: J. chem. Soc. [London] **123**, 3111 (1923). — STIG VEIBEL: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1577, 1582, 2074 (1930).

⁵ WOLFFENSTEIN und Mitarbeiter: DRP. 194833, Chem. Zbl. **1908 I**, 1005; Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 586, 589 (1913).

⁶ WOLFFENSTEIN: a. a. O. — VIGNON: Bull. Soc. chim. France (4) **27**, 547 (1920). — DESVERGNES: Chim. et Ind. **22**, 451. — Vgl. Amer. P. 1417368, Chem. Zbl. **1923 IV**, 923.

⁷ J. Soc. chem. Ind. **46**, T. 261; Chem. Zbl. **1927 II**, 910.

⁸ MENKE: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **47**, 668 (1928).

⁹ Praktische Beispiele: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 167. Berlin 1940. — HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 4, S. 178ff. Leipzig 1941. — CONRAD WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 388ff. Leipzig 1938.

¹⁰ SCHULTZ, FLACHSLÄNDER: J. prakt. Chem. (2) **66**, 156 (1902).

¹¹ Vgl. Anm. 3 und S. 273.

¹² J. prakt. Chem. **144**, 176 (1935) und zahlreiche andere Arbeiten.

¹³ Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1444 (1899).

haupt keine freie Salpetersäure mehr vorhanden sein, sondern ein gemischtes Schwefelsäure-Salpetersäureanhydrid zur Reaktion gelangen, während SCHAARSCHMIDT¹ schließlich glaubt, daß Stickstoffpentoxyd das aktive Agens ist. Auch das in Gegenwart von Schwefelsäure sich bildende Onium-Ion der Salpetersäure $[O_2N-OH_2]^+$ wird als Ursache der gesteigerten Reaktionsfähigkeit der Nitriersäure diskutiert². Die unten beschriebene leichte Substituierbarkeit aromatischer Sulfogruppen, selbst durch verdünnte Salpetersäure, läßt auch die Möglichkeit offen, daß die Nitrierung zum Teil über eine primäre Sulfonierung verläuft.

Versuche, die Reaktion durch Zusatz weiterer Katalysatoren zu beeinflussen, haben auch hier nur selten zum Ziel geführt. Mit **Quecksilbersalzen** finden ebenfalls im wesentlichen nur oxydative Nitrierungen statt³, doch gelingt es durch Anwendung von **Vanadinphosphat** und ähnlichen Verbindungen der Elemente der 5. und 6. Nebengruppe auch die Nitrierung selbst wesentlich zu beschleunigen, so daß man z. B. ohne Schwierigkeit in einem Reaktionsgang bis zu 5 Nitrogruppen in das Naphthalinmolekül einführen kann⁴. Weiterhin wirkt **Bortrifluorid**⁵ und **Fluorwasserstoffsäure**⁶ (letztere durch intermediäre Bildung von Fluorsulfonsäure) beschleunigend auf die Nitrierungsreaktion ein.

Das Nitriersäureverfahren hat im Laufe der Zeit zahlreiche Abwandlungen erfahren, insbesondere, um die Nitrierwirkung zu steigern. Gebräuchlich sind vor allem Gemische aus konzentrierter Schwefelsäure und Alkalinitraten zur Nitrierung schwer substituierbarer Verbindungen, wie Pyridin⁷ und Benzoesäure⁸, oder zur Polynitrierung von Anilin⁹. Es ist möglich, daß hier eine ähnliche Bisulfationenkatalyse vorliegt, wie sie später bei der Sulfonierung beschrieben wird¹⁰. Unter Umständen ist es erforderlich, noch **Eisen** oder **Eisensalze** als weitere Katalysatoren zuzusetzen¹¹. Starke Nitrierwirkung zeigen auch Gemische von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, z. B. bei der Darstellung von Dinitrobenzol¹², und als stärkstes Nitriermittel überhaupt die Mischung von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, mit der man in Benzol¹³ und andere aromatische Verbindungen¹⁴ drei Nitrogruppen einführen kann. Als besonders mildes Nitrierungsmittel hat sich schließlich noch die Lösung von Kaliumnitrat in wasserfreier Flußsäure erwiesen¹⁵.

Nicht mehr als Nitriersäure im üblichen Sinn ist das Gemisch der beim Einleiten von Schwefeldioxyd in konzentrierte Salpetersäure entstehenden Nitro-

¹ Z. angew. Chem. **39**, 1457 (1926).

² LANTZ: Bull. Soc. chim. France (5) **6**, 302 (1939).

³ Vgl. vorige Seite Anm. 5.

⁴ Schweiz. P. 192363; Ital. P. 351621, Chem. Zbl. **1938 I**, 3112.

⁵ THOMAS und Mitarbeiter: Ind. Engng. Chem. **32**, 408 (1940); Chem. Zbl. **1940 II**, 42. — Kurze Zusammenfassung: KÄSTNER: Angew. Chem. **54**, 296 (1941).

⁶ SIMONS und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **63**, 608 (1941).

⁷ FRIEDL: Mh. Chem. **34**, 759 (1913). — Vgl. auch KIRPAL, REITER: Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 699 (1925).

⁸ NÄGELI: Bull. Soc. chim. France (3) **21**, 786 (1899). — Praktisches Beispiel: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 4, S. 195. Leipzig 1941.

⁹ Praktisches Beispiel und Literaturangaben: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 4, S. 197. Leipzig 1941.

¹⁰ Vgl. S. 286.

¹¹ KIRPAL, REITER: a. a. O.

¹² GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 167. Berlin 1940.

¹³ HEPP: Liebigs Ann. Chem. **215**, 345 (1882). — LOBBY DE BRUYN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **13**, 149 (1894).

¹⁴ NIETZKI, ZÄNKER: Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 3953 (1903).

¹⁵ DRP. 529538, Chem. Zbl. **1931 II**, 1924.

sulfonsäure mit konzentrierter Salpetersäure¹ aufzufassen, das häufig stärker nitrierend wirkt als reine Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemische. Hier läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von **Jod** katalytisch beschleunigen.

b) Lösungsmiteleinflüsse.

Bisweilen werden Nitrierungen auch in organischen Lösungsmitteln ausgeführt, und zwar entweder aus Löslichkeitsgründen oder, wenn die Substanz gegen die Wirkung der konzentrierten Mineralsäuren geschützt werden soll. Hier hängt der Verlauf der Nitrierung, vor allem die Eintrittsstelle der Nitrogruppe², weitgehend von der Art des Lösungsmittels ab, ohne daß man häufig direkt von einer katalytischen Wirkung sprechen kann. Insbesondere beim Toluol läßt sich durch Auswahl geeigneter Lösungsmittel das Verhältnis von Kern- zu Seitenkettennitrierung weitgehend beeinflussen³. Am gebräuchlichsten sind Eisessig⁴ und vor allem Essigsäure-anhydrid⁵, das ähnlich wie Schwefelsäure, doch in viel milderer Form, das bei der Reaktion frei werdende Wasser bindet. Die gegenüber Eisessig außerordentlich gesteigerte Reaktionsfähigkeit in Essigsäure-anhydrid deutet daraufhin, daß hier neben der Bindung des Wassers auch eine echte Katalyse, etwa durch intermediäre Bildung von Acetylnitrat, stattfindet. Da Eisessig und Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur selbst unter Bildung von Nitroform oder Tetranitromethan nitriert werden⁶, kann man in ihnen als Lösungsmittel nur unter schonenden Bedingungen arbeiten.

Eine nochmalige wesentliche Steigerung der Nitrierwirkung erreicht man durch Verwendung von **Schwermetallnitrat**lösungen in Essigsäureanhydrid⁷, mit denen man bereits unter 0° Nitrierungen ausführen kann, so daß häufig andere Substitutionsprodukte entstehen, als bei normaler Nitrierung. Die Reaktion ist weitgehend abhängig von dem den Nitraten zugrunde liegenden Metall. So können mit Schwermetallnitraten nur Verbindungen mit Substituenten 1. Ordnung nitriert werden, während mit **Lithiumnitrat**, oder noch besser einem Gemisch von **Lithium- und Kupferniträt**, auch schwer nitrierbare Verbindungen, wie Chinolin, reagieren, und zwar ebenfalls unter Abweichung von den normalen Substitutionsregeln. Mit **Mercuri- und Wismutnitrat** finden schließlich auch in Essigsäure-anhydrid Oxydationsreaktionen statt⁸.

Neben Eisessig und Essigsäureanhydrid haben noch Chloroform und einige chlorierte Äthane eine gewisse Bedeutung als Lösungsmittel für Nitrierungen erlangt, da sie neben ihrer großen Lösungsfähigkeit für organische Verbindungen auch mit wasserfreier Salpetersäure in jedem Verhältnis mischbar sind⁹. Tetrachlorkohlenstoff und andere wasserstofffreie Polyhalogenparaffine zeigen dagegen diese Eigenschaft nicht¹⁰.

¹ VARMA, KULKARNI: J. Amer. chem. Soc. **47**, 143 (1925).

² ARNALL: J. chem. Soc. [London] **125**, 811 (1924).

³ USSANOWITSCH und Mitarbeiter (russisch): Chem. Zbl. **1940 II**, 1413.

⁴ PAAL: Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2413 (1895). — Praktisches Beispiel: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 4, S. 201. Leipzig 1941.

⁵ WITT, UTERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 3901 (1906). — STEINKOPF: Liebigs Ann. Chem. **403**, 27 (1914). — DRP. 299 014, Chem. Zbl. **1919 IV**, 374.

⁶ PAAL: Ber. dtsh. chem. Ges. **1910 II**, 513. — Praktische Vorschrift: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 4, S. 201. Leipzig 1941.

⁷ MENKE: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **44**, 141, 269 (1925). — BACHARACH und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **49**, 1522 (1927); Recueil Trav. chim. Pays-Bas **50**, 732 (1931); **52**, 413 (1933).

⁸ MENKE: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **47**, 668 (1928).

⁹ WILLSTÄTTER, KÜBLI: Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 4157 (1909). — DARZENS: Chem. Zbl. **1934 II**, 2925.

¹⁰ Eigene Beobachtung.

Schließlich kann man auch so empfindliche Substanzen, wie Äther¹, Alkohole², insbesondere den schwer oxydierbaren Methylalkohol³, und Aceton⁴ als Lösungsmittel für Nitrierungen verwenden, doch eignen sie sich wegen ihrer eigenen Angreifbarkeit nur für sehr leicht reagierende Stoffe, die bereits unter 0° nitriert werden. Katalytische Effekte wurden in keinem dieser Fälle beobachtet.

c) Die Lenkung der eintretenden Nitrogruppe.

Wenn die katalytische Beschleunigung der Nitrierung selbst auch nur in wenigen Fällen gelungen ist, so ist es doch wenigstens möglich, bei der Nitrierung bereits substituierter aromatischer Verbindungen den Ort des Eintritts der Nitrogruppe innerhalb gewisser Grenzen willkürlich zu beeinflussen, und zwar sowohl durch äußere, mehr oder weniger katalytische Effekte, als auch durch konstitutionelle Änderungen. In letzterem Falle bewirken oft geringfügige Abwandlungen des zu nitrierenden Moleküls ein grundsätzlich verschiedenes Verhalten, so daß man direkt von einer „innermolekularen Katalyse“ sprechen kann.

Der Ort des Eintritts der Nitrogruppe ergibt sich in erster Näherung aus den bekannten Regeln von HOLLEMAN, die hier allerdings nicht so streng erfüllt sind wie bei der Halogenierung. Ausnahmen bilden Acetophenon⁵ und Benzoesäure⁶, die beide ein Gemisch von o- und m-Nitroderivaten bilden, sowie Benzal- und Benzotrichlorid⁷, die hauptsächlich m-nitriert werden. Eine willkürliche Lenkung zwischen den beiden grundsätzlichen Reaktionstypen, der o,p-Substitution und der m-Substitution, ist allgemein nicht gelungen, und man ist für entsprechende Reaktionen, z. B. für die Darstellung von o- oder p-Dinitrobenzol⁸, nach wie vor auf Umwege angewiesen.

Eine Ausnahme bildet lediglich die Nitrierung von Anilin⁹, das aus theoretischen Gründen¹⁰ als freie Base o,p- und als Oniumsalz, z. B. in den N-Trimethylaniliniumsalzen¹¹, ausschließlich m-dirigiert. Hier wird bei Verwendung von schwachen Nitriersäuren oder bei Zurückdrängung der Salzbildung durch N-Acetylierung die o,p-Substitution begünstigt, die mit steigender Schwefelsäurekonzentration immer mehr zugunsten der m-Nitrierung zurücktritt. Infolge dieser Möglichkeit der Lenkung in sämtliche Stellen ist Anilin die einzige bekannte Substanz, in die durch direkte Nitrierung 4 Nitrogruppen eingeführt werden können.

Viel umfassender und wichtiger sind dagegen die Möglichkeiten, zwischen o- und p-Substitution zu wählen. Von großem Einfluß ist hier bereits die Reaktionstemperatur. So wird, wie auch bei der Sulfonierung¹², die Bildung reiner

¹ KLEMENC, EKL: Mh. Chem. **39**, 641 (1918). — BENEDIKT und Mitarbeiter: Ebenda **3**, 386 (1882).

² WICHART: Friedlaender **8**, 131 (1908). — REVERDIN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **48**, 838 (1929); Helv. chim. Acta **12**, 1053 (1929).

³ PLAZEK: Chem. Zbl. **1931 I**, 1427.

⁴ PSCHORR, STÖHRER: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 4395 (1902).

⁵ CAMPS: Arch. Pharmaz. **240**, 6, 423 (1902); Chem. Zbl. **1902 I**, 472.

⁶ HOLLEMAN: Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1716 (1906).

⁷ HOLLEMAN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **33**, 25, 33 (1914).

⁸ MEISENHEIMER, PATZIG: Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2528 (1906). — KÖRNER, CONTARDI: Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5) **23 I**, 283 (1914); Chem. Zbl. **1914 II**, 469 und frühere Arbeiten.

⁹ NÖLTING, COLLIN: Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 262 (1884). — VORLÄNDER: Ebenda **52**, 263, 283 (1919). — BRUNS: Ebenda **28**, 1954 (1895).

¹⁰ Vgl. z. B. EISTERT: Tautomerie und Mesomerie, S. 91—92. Stuttgart 1938.

¹¹ VORLÄNDER, SIEBERT: Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 285, 294 (1919).

¹² Vgl. S. 287.

o-Verbindungen vor allem durch eine möglichst weitgehende Temperatursenkung begünstigt, die man z. B. durch Verwendung von **Schwermetallnitraten** in Essigsäureanhydrid oder der später beschriebenen Acetyl- und Benzoylnitrate¹ als Nitrierungsmittel erzielen kann. Mit Nitriersäure entsteht dagegen im allgemeinen nur ein Gemisch der beiden Isomeren.

Eine direkte Katalyse liegt im Falle der Nitrierung des Alizarins vor, wo in Gegenwart von **Arsensäure**² die α - und in Gegenwart von **Borsäure**³ die β -Stellung substituiert wird. Wahrscheinlich zeigen hier die intermediär gebildeten Arsen- und Borsäureester eine ähnliche unterschiedliche Reaktionsfähigkeit, wie sie im folgenden bei der Nitrierung der verschiedenen Phenol- und Anilinderivate beschrieben wird.

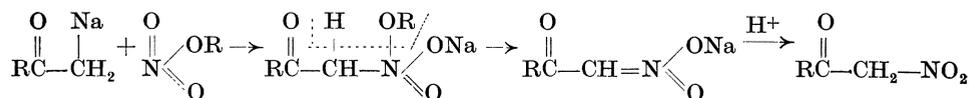
Eine letzte Beeinflussungsmöglichkeit besteht schließlich, wie schon erwähnt, in geringfügigen Veränderungen der dirigierenden Substituenten. So liefert Phenol bei der Mononitrierung nur ein Gemisch der o- und p-Verbindung⁴, sein Benzolsulfester dagegen nahezu reines p-Nitrophenol⁵. Ähnlich tritt beim Übergang vom Acet- zum Benzanilid bereits eine erhebliche Verschiebung des Isomerenverhältnisses auf⁶. Nahezu reine p-Derivate liefern folgende Anilinderivate: Acetanilid, Benzylidenanilin⁷ und Phthalanil⁸. Dagegen bereitet die Darstellung reiner o-Verbindungen beim Anilin größere Schwierigkeiten. Abgesehen von der teureren Acetylnitratmethode (a. a. O.) ist es hierfür am zweckmäßigsten, im Acet- oder noch besser in Oxalanilid die p-Stellung intermediär durch die leicht wieder abspaltbare Sulfogruppe zu ersetzen⁹.

2. Mit Salpetersäure-Derivaten.

Statt mit freier Salpetersäure werden Nitrierungen häufig auch mit ihren Derivaten durchgeführt. Diese relativ teuren Verfahren haben hauptsächlich präparatives Interesse und werden herangezogen, wenn man die Reaktion der freien Säure vermeiden oder die Substitution in eine bestimmte Richtung lenken will.

a) Mit Salpetersäure-estern.

Alkylnitraten können analog den verwandten Carbonsäure-estern mit aktiven Methylengruppen Esterkondensation eingehen, wobei Nitroverbindungen entstehen:



Die Reaktion wird katalysiert durch basische (anionide) Reagenzien, wie **Natriumäthylat** oder auch **Natriumamid**, ist also von der sauren Nitrierung grundsätzlich verschieden. Sie dient hauptsächlich zur α -Nitrierung von Carbonyl- oder auch Cyanverbindungen der gemischt aromatischen Reihe in

¹ FRANCIS: Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 3800 (1906). — NÖLTING, COLLIN: a. a. O. — Vgl. auch nächste Seite.

² DRP. 74 598. — Praktische Vorschrift: CONRAD WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 397. Leipzig 1938.

³ DRP. 74 562. — Praktische Vorschrift: CONRAD WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 397. Leipzig 1938.

⁴ Vgl. z. B. GÄTTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 246. Berlin 1940.

⁵ DRP. 91 314, Friedlaender 4, 39 (1895).

⁶ NÖLTING, COLLIN: a. a. O.

⁷ SCHWALBE: Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3301 (1902).

⁸ LESSER: DRP. 141 893. — Praktisches Beispiel: CONRAD WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 396. Leipzig 1938.

⁹ WÜLFING: DRP. 65 212. — Praktische Vorschrift: CONRAD WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 395. Leipzig 1938.

der Seitenkette¹, da der Benzolkern unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wird. Auch Cyclopentadien² und Pyrrol³ werden nach diesem Verfahren leicht nitriert.

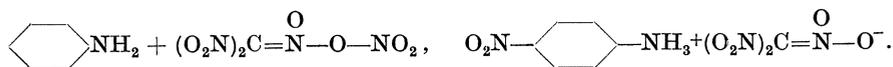
Um aromatische Kernnitrierungen mit Alkylnitratem ausführen zu können, braucht man wieder kationoide Katalysatoren, wie z. B. **Aluminiumchlorid**⁴, doch kommt dieser Methode neben der direkten Nitrierung mit freier Salpetersäure naturgemäß nur geringe Bedeutung zu.

b) Tetranitro-methan

ist nach CLAISEN⁵ als Nitrat der Aciform des Nitroforms aufzufassen⁶:

O

$(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{NO}_2$ und wirkt infolgedessen ähnlich wie die Alkylnitrate in Gegenwart basischer Reagenzien nitrierend. Als einzige Verbindung dieser Reihe ist es imstande, in alkalischem Medium auch aromatische Verbindungen zu nitrieren, und zwar werden vornehmlich schwache Basen substituiert, wobei die Nitroformsalze der Basen entstehen⁷:



In Gegenwart von **Pyridin** als Katalysator, das infolge seiner Reaktions-trägheit selbst nicht angegriffen wird, jedoch die Bindung des Nitroforms übernimmt, kann man mit Tetranitromethan auch neutrale aromatische Verbindungen im Kern und olefinischen Wasserstoff in α -Stellung zum Benzolkern nitrieren⁸.

c) Acetyl- und Benzoylnitrat.

Schließlich dienen noch die gemischten Anhydride der Salpetersäure mit einigen Carbonsäuren als Nitrierungsmittel. Sie bieten infolge ihrer großen Reaktionsfähigkeit der Nitriersäure gegenüber den Vorteil, daß man bei tiefen Temperaturen, zum Teil sogar unter 0° arbeiten kann. Ferner entsteht kein Reaktionswasser, so daß die Anwesenheit von Schwefelsäure nicht erforderlich ist. Dagegen wirkt ihre große Zersetzlichkeit häufig störend und macht das Arbeiten mit ihnen nicht ungefährlich⁹. Das Verfahren wird hauptsächlich angewandt zur Nitrierung von gegen Hydrolyse empfindlichen Estern¹⁰, sowie bei Nitrierungen in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff¹¹, wobei, wie schon erwähnt, infolge der niedrigen Reaktionstemperatur häufig reinere o-Verbindungen entstehen, als bei Verwendung von Nitriersäure. Katalytische Effekte spielen bei der Reaktionsfähigkeit dieser Reagenzien keine Rolle.

3. Nitrierungen mit salpetriger Säure.

Außer den eigentlichen Salpetersäurederivaten wirken häufig auch salpetrige Säure und ihre Derivate auf leicht substituierbare aromatische Verbindungen nitrierend

¹ WISLICENUS, ENDRES: Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1757 (1902). — Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers 27. Aufl., S. 256. Berlin 1940.

² THIELE: Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 670 (1900).

³ HALE, HOYT: J. Amer. chem. Soc. **37**, 2551 (1915).

⁴ BOEDTKER: Bull. Soc. chim. France (4) **3**, 726 (1908).

⁵ CLAISEN, HAASE: Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 3680 Anm. (1903). — Vgl. auch WILLSTÄTTER, HOTTENROTH: Ebenda **37**, 1779 (1904).

⁶ Vgl. dagegen A. WEISZBERGER, R. SÄNGERWALD: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 701 (1932). — A. J. STOSICK: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1127 (1939).

⁷ E. SCHMIDT und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1529 (1920); **55**, 1751 (1922) u. a.

⁸ Praktisches Beispiel: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 4, S. 232ff. Leipzig 1941.

⁹ PICTET, KHOTINSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1163 (1907).

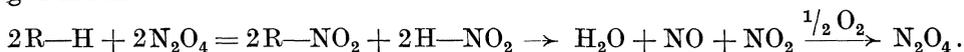
¹⁰ WEGSCHEIDER und Mitarbeiter: Mh. Chem. **29**, 720 (1908).

¹¹ FRANCIS: Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 3800 (1906).

ein. Es ist anzunehmen, daß das aktive Agens in allen Fällen das durch Disproportionierung aus der salpetrigen Säure leicht entstehende Stickstofftetroxyd ist, das auch in trockenem Zustand eine große Nitrierfähigkeit besitzt (vgl. nächsten Absatz). Präparativ wird salpetrige Säure hauptsächlich angewandt zur Nitrierung von nichtnitrosierbaren Verbindungen, wie z. B. o- und p-Phenolcarbonsäure¹ oder p-substituierten Dialkylaniline², die unter Umständen leichter und an anderen Stellen nitriert werden als mit Nitriersäure. Außer in wässriger Lösung wird die salpetrige Säure auch in Eisessiglösung³ oder in Form von Amylnitrit angewandt⁴.

4. Nitrierungen mit Stickoxyden.

Ein sehr wichtiges Nitrierungsmittel stellen schließlich noch Stickstoffdi- bzw. tetroxyd dar, die in neuerer Zeit vor allem in der Technik viel angewandt werden, da so die Darstellung der hochkonzentrierten Nitriersäuren umgangen werden kann. Infolge der gegenüber der Salpetersäure niedrigeren Oxydationsstufe wird zunächst nur die Hälfte des Tetroxyds ausgenutzt, doch kann man dieses aus dem entstehenden Stickoxyd durch Luftsauerstoff leicht wieder regenerieren:



Die Reaktion findet häufig bereits ohne Katalysator statt. So werden Phenole und andere leicht substituierbare aromatische Verbindungen durch gasförmiges N_2O_4 bereits in der Kälte angegriffen⁵. Als Lösungsmittel hierzu eignen sich bei tiefer Temperatur Benzol, Petroläther und selbst Äther, soweit das aus ihm mit N_2O_4 stets in geringen Mengen entstehende Äthylnitrit nicht stört. Bei Temperaturen um 80° reagieren dann bereits Benzol und Naphthalin, bei $115\text{--}120^\circ$ die schwerer substituierbaren Pyridinbasen⁶ und oberhalb 200° auch Paraffine⁷. Toluol wird durch gasförmiges N_2O_4 bei 100° fast ausschließlich in der Seitenkette angegriffen⁸, gegenüber fast reiner Kernnitrierung bei Verwendung stickoxydfreier Salpetersäure. Mit flüssigem Stickstofftetroxyd dagegen können schon bei Zimmertemperatur zahlreiche aromatische Nitrierungen ohne Katalysator durchgeführt werden⁹.

Wegen der großen technischen Bedeutung sind für diese Reaktion zahlreiche katalytische Verfahren entwickelt worden. Eine erste, allerdings nur in einigen Fällen wirksame Beeinflussungsmöglichkeit liegt in der *Ultraviolettbestrahlung* vor, die im Gegensatz zur Halogenierung beim Toluol auch die Kernnitrierung beschleunigt¹⁰. Weiterhin kann man mit **konzentrierter Schwefelsäure** als Katalysator arbeiten, indem man entweder direkt die durch Einleiten von N_2O_4 in Schwefelsäure erhaltene Mischsäure als Nitrierungsmittel ver-

¹ DENINGER: J. prakt. Chem. (2) **42**, 550 (1890). — Ausführliche Literaturangaben HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 4, S. 224—25 Leipzig 1941.

² HODGSON, CROOK: J. chem. Soc. [London] **1932**, 1812.

³ HÜBNER: Liebigs Ann. Chem. **195**, 7 (1879). — ZINCKE: J. prakt. Chem. **61**, 561 (1900).

⁴ WIELAND, ROSEEU: Ann. Chem. **392**, 189 (1912).

⁵ WIELAND und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 1776 (1921).

⁶ SCHORIGIN, TOPTSCHIEW: Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1874 (1936). — Vgl. auch Chem. Zbl. **1937 II**, 4039.

⁷ URBANSKI, SLON: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **203**, 620 (1936); **204**, 870 (1937). — Vgl. auch TITOW: Chem. Zbl. **1938 I**, 1098. — Amer. P. 2206813, ebenda **1941 I**, 117.

⁸ TITOW (russisch): Chem. Zbl. **1941 I**, 2233.

⁹ SCHORIGIN, TOPTSCHIEW: a. a. O.; Chem. Zbl. **1939 I**, 2173, 2174.

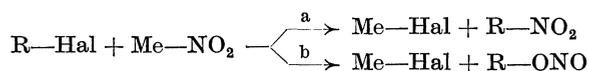
¹⁰ SCHORIGIN, TOPTSCHIEW: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1362 (1934); vgl. auch ebenda **69**, 1874 (1936).

wendet¹, oder indem man in die Mischung von Schwefelsäure und der zu nitrierenden Substanz Stickstofftetroxyd einleitet². Noch bessere Katalysatoren sind **Aluminium-** oder **Eisenchlorid**³, bei denen sämtliche durch die Verwendung von Schwefelsäure bedingten Komplikationen fortfallen. Durch Zusatz von **Chlogas** wird deren Wirkung nochmals gesteigert⁴. Auch in der Gasphase bei 300° mit **Silicagel** als Kontaktsubstanz können aromatische Kohlenwasserstoffe glatt mit NO₂ nitriert werden⁵.

Schließlich ist noch von Interesse, daß bei höherer Temperatur in Gegenwart von **Quecksilberdämpfen** als Katalysator auch beim Stickoxydverfahren Oxydationsreaktionen begünstigt werden⁶.

II. Durch Ersatz von Halogen.

Alkylhalogenide und andere Alkylierungsmittel setzen sich infolge der tautomeren Natur der salpetrigen Säure mit Metallnitriten nach folgenden beiden Gleichungen um:



von denen Gleichung (I) zur Darstellung von Nitroverbindungen verwandt werden kann. Die Reaktion dient hauptsächlich zur Einführung von Nitrogruppen in aliphatische Verbindungen, wofür sie die einzige umfassende Methode darstellt, während aromatisches Halogen, abgesehen von einigen leicht substituierbaren Jod- und Bromphenolen⁷, zu reaktionsträge ist.

Wenn auch eine direkte katalytische Beeinflussung dieser Reaktionen nicht möglich ist, so kann man doch durch Wechsel der metallischen Komponente im angewandten Nitrit oder durch konstitutionelle Änderungen des Alkylrestes und schließlich auch durch Übergang zu anderen Alkylierungsmitteln das Verhältnis von Reaktion a zu b weitgehend verschieben:

Nach V. MEYER überwiegt bei der Behandlung von Alkyljodiden mit Alkalinitrit im allgemeinen die unerwünschte Reaktion b, während bei Verwendung von Silbernitrit in relativ guter Ausbeute die Nitroverbindungen entstehen⁸. Ändert man dann den Alkylrest, indem man vom Nitromethan über die Äthylverbindung zu sekundären und tertiären Alkylderivaten übergeht, so findet auch mit Silbernitrit in steigendem Maße Reaktion b nebenher statt⁹, doch lassen sich wenigstens die Reaktionsprodukte leicht voneinander trennen.

Führt man dagegen in die Alkylkomponente in α -Stellung zum Halogen eine Carboxylgruppe ein, so wird der Reaktionstypus sofort vollständig geändert, und es tritt auch mit Alkalinitrit die Bildung von Nitroverbindungen

¹ PINCK: J. Amer. chem. Soc. **49**, 2536 (1927). — DRP. 310772, Chem. Zbl. **1922 II**, 946.

² E. P. 262097, Chem. Zbl. **1927 II**, 2352.

³ SCHAARSCHMIDT und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 2065 (1924); **58**, 499 (1925); Z. angew. Chem. **39**, 1458 (1926).

⁴ BOGDANOW: Chem. Zbl. **1933 II**, 3115.

⁵ Amer. P. 2 109 873, Chem. Zbl. **1938 II**, 593.

⁶ MENKE: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **47**, 668 (1928).

⁷ RAIFORD, HEYL: Amer. chem. J. **43**, 393; **44**, 209 (1910).

⁸ V. MEYER und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **171**, 1 (1874); **180**, 111, 140 (1876); Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 531 (1887) u. a. — KISSEL: Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 1574 (1882). — RAY: Liebigs Ann. Chem. **316**, 252 (1902). — Zahlreiche Beispiele: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 4, S. 238—39. Leipzig 1941.

⁹ TSCHERNIAK: Liebigs Ann. Chem. **180**, 158 (1875).

ein¹. Da in den so gebildeten α -Nitro-carbonsäuren die Carboxylgruppe neben der Nitrogruppe nicht beständig ist, spalten erstere sofort Kohlendioxyd ab, und es entstehen auch hier die Nitro-paraffine.

Geht man schließlich von den Alkylhalogeniden zu anderen Alkylierungsmitteln über, so kann man häufig ebenfalls schon mit Alkalinitriten Nitroverbindungen herstellen. Die wichtigsten derartigen Mittel sind: Dimethylsulfat², Diäthylsulfat und verschiedene Alkylschwefelsäuren³.

III. Sonstige Substitutionsreaktionen.

Da im allgemeinen die *Amine* aus den Nitroverbindungen durch Reduktion dargestellt werden, hat der umgekehrte Weg, der Austausch der Amino- gegen die Nitrogruppe, nur in Spezialfällen Interesse, vor allem zur Einführung der Nitrogruppe in sonst schwer zugängliche Stellen, wie etwa bei der Darstellung des o- und p-Dinitrobenzols⁴ oder des β -Nitronaphthalins⁵. Der Austausch ist möglich über die an anderer Stelle⁶ ausführlich besprochenen Diazoverbindungen, wobei ebenfalls die Verwendung von **Kupfersalzen** als Katalysatoren von Wichtigkeit ist.

Eine zweite Möglichkeit, von den Aminen zu den Nitroverbindungen zu kommen, besteht in der primären Oxydation des Amins zur entsprechenden Nitrosoverbindung mit CAROSCHER Säure und anschließender Substitution der Nitroso-Gruppe durch die Nitrogruppe, die sich durch Behandeln mit Salpetersäure relativ einfach durchführen läßt⁷. Die Reaktion findet bereits ohne Katalysator statt.

Sulfogruppen lassen sich unter Umständen schon mit verdünnter Salpetersäure durch Nitrogruppen ersetzen und gestatten so eine sehr leichte und billige Einführung von Nitrogruppen in den aromatischen Kern an genau definierte Stellen. Die Reaktion verläuft besonders glatt bei Phenol- und Naphtholsulfosäuren⁸. Ferner kann bei der Nitrierung des Phenols zur Pikrinsäure durch vorherige Sulfonierung Verharzung vermieden werden⁹.

Eine katalytische Beeinflussung dieser Reaktion wurde nicht beschrieben, doch ist sie vom Standpunkt der Katalyse insofern von Interesse, als sie möglicherweise bei der Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure-Mischungen eine Rolle spielt¹⁰.

Der Ersatz von *Carboxylgruppen* durch die Nitrogruppe wird öfters in der aromatischen Reihe beobachtet, wenn die Carboxylgruppe an besonders leicht substituierbaren Stellen steht, also z. B. in p-Stellung zu einer Hydroxyl- oder einer substituierten Aminogruppe¹¹. So erhält man aus p-Dimethylamino-benzoesäure mit Nitriersäure neben anderen Reaktionsprodukten auch 2,4-Dinitrodimethylanilin.

¹ KOLBE: J. prakt. Chem. (2) **5**, 429 (1872). — STEINKOPF: Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 3438 (1909). — Praktische Beispiele: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 161. Berlin 1940. — Org. Synthesen, Sammelbd. S. 393.

² WALDEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 3216, 4301 (1907). — KAUFLEDER, POMERANZ: Mh. Chem. **22**, 492 (1901).

³ RAY, NEOGI: Proc. chem. Soc. **22**, 259 (1906).

⁴ MEISENHEIMER, PATZIG: Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 2528 (1906). — KÖRNER, CONTARDI: Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5) **23 I**, 283 (1914). — Chem. Zbl. **1914 II**, 469.

⁵ MEISENHEIMER, WITTE: Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 4157 (1903).

⁶ Vgl. S. 189.

⁷ BRADY, WILLIAMS: J. chem. Soc. [London] **117**, 1137 (1920).

⁸ BENDER: Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 994 (1889). — KING: J. Amer. chem. Soc. **119**, 2105 (1921). — Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 199. Berlin 1940.

⁹ RICE: J. Amer. chem. Soc. **42**, 2665 (1920). — KING: a. a. O.

¹⁰ Vgl. S. 271.

¹¹ JACKSON, EARLE: Amer. chem. J. **29**, 104 (1903). — REVERDIN: Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2442 (1907).

In der aliphatischen Reihe ist eine derartige Substitution nicht möglich, doch kommt die oben beschriebene Nitromethansynthese nach KOLBE¹ praktisch auf eine solche hinaus. Besonders wenn die Carboxylgruppe am sekundären Kohlenstoffatom sitzt, geht die Reaktion sehr glatt². Katalytische Effekte spielen bei dieser Reaktion weder in der aromatischen noch in der aliphatischen Reihe eine Rolle.

E. Die Einführung von zweiwertigem Schwefel.

I. Durch Ersatz von organisch gebundenem Wasserstoff.

Der direkte Ersatz von Wasserstoff durch die Sulfhydrylgruppe ist nur in der aromatischen Reihe möglich, erfolgt hier aber ziemlich einfach durch Behandeln der Kohlenwasserstoffe mit elementarem Schwefel in Gegenwart von Aluminiumchlorid als Katalysator³, wobei sich der Schwefel gewissermaßen zwischen den Wasserstoff und den organischen Rest einschiebt. Zur Schwefelung aromatischer Amine wurde auch die Verwendung von Jod als Katalysator vorgeschlagen⁴. Die Reaktion geht leicht weiter unter Bildung von Thioäthern⁵. Bei den reaktionsfähigeren Phenolen genügt bereits alkalisches Reaktionsmedium, um die Einführung der Mercaptogruppe in o-Stellung zur OH-Gruppe zu bewirken⁶. Hier verwendet man den Schwefel am besten in Form der Alkalidisulfide.

Auch mit organischen Schwefelchloridderivaten kann man Phenole in p-Stellung zur OH-Gruppe unter Bildung von Thioäthern substituieren⁷:



Die Reaktion findet bereits ohne Katalysator statt.

II. Durch Ersatz von Halogen (oder O-Acyl).

1. Die Alkylierung von Schwefelwasserstoff und Mercaptanen.

Die Alkylierung des Schwefelwasserstoffs und der Mercaptane ist in allem der Ammoniakalkylierung sehr ähnlich, erfolgt jedoch infolge der geringeren Basizität des Schwefelwasserstoffs im allgemeinen nicht ohne Kondensationsmittel.

Eine Ausnahme bildet lediglich die sehr reaktionsfähige Mono-jodessigsäure, die mit einigen Mercaptanen auch in neutraler Lösung die entsprechenden Thioäther bildet⁸. Ferner kann man bei höherer Temperatur und Belichtung mit Schwefelwasserstoff auch im Tetrachlorkohlenstoff ein Chloratom gegen die Sulfhydrylgruppe austauschen⁹.

Am gebräuchlichsten ist die Verwendung von Alkali als Kondensationsmittel, das jedoch infolge Abfangens der in Freiheit gesetzten Halogenwasserstoffsäure auch das Reaktionsgleichgewicht beeinflusst. Die Reaktion verläuft glatt nur bei vollständiger Alkylierung des Schwefelwasserstoffs zu den Thioäthern, die bei Verwendung von neutralem Alkalisulfid zu den symmetrischen¹⁰ und bei Verwendung von Alkalimercaptiden zu den asymmetrischen¹¹ Verbin-

¹ Vgl. S. 277.

² BREDT: Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 1780 (1881); **15**, 2318 (1882).

³ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chimie. (6) **14**, 437 (1888).

⁴ KNOEVENAGEL: J. prakt. Chem. (2) **89**, 11 (1914).

⁵ DOUGHERTY, HAMMOND: J. Amer. chem. Soc. **57**, 118 (1935).

⁶ E. P. 383284, Chem. Zbl. **1933 I**, 1686.

⁷ FOSS und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **60**, 2729 (1938).

⁸ MICHAELIS, SCHUBERT: J. biol. Chemistry **106**, 331 (1934).

⁹ AVARY, FORBES: J. Amer. chem. Soc. **60**, 1005 (1938).

¹⁰ GRABOWSKY und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **171**, 251 (1874).

¹¹ KRÜGER: J. prakt. Chem. (2) **14**, 206 (1876). — GILMAN, BEABER: J. Amer. chem. Soc. **47**, 1449 (1925).

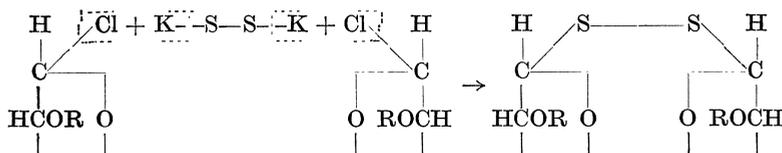
dungen führt. Mit Alkalidisulfiden entstehen in analoger Weise die wichtigen Dialkyldisulfide¹. Die Darstellung der Mercaptane erfolgt dagegen erst bei einem großen Überschuß von Kaliumsulfhydrat einigermaßen einheitlich², so daß man am zweckmäßigsten, analog der Phthalimidmethode von GABRIEL, den zweiten Wasserstoff intermediär durch leicht wieder abspaltbare Gruppen ersetzt. Für dieses Verfahren eignen sich vor allem Natriumthiosulfat³ und Kohlensäurederivate, wie Thioharnstoff⁴, Dithiocarbamate⁵ und Xanthogenate. Mit letzteren ist es z. B. gelungen, die empfindliche Acetobromglucose zunächst in das 1-Xanthogenat und dann durch Verseifen mit Kaliummethylat in die freie 1-Thiogluucose überzuführen⁶.

Außer den Alkalisalzen werden für die Darstellung der Thioäther auch die **Bleimercaptide** verwandt⁷.

Als Alkylierungsmittel dienen neben den Alkylhalogeniden, Dimethylsulfat und Alkylschwefelsäuren eigenartigerweise auch die Carbonsäure-ester⁸. Dies fällt besonders deshalb auf, weil letztere im allgemeinen mit basischen Reagenzien acylierende Spaltung erleiden, z. B. mit Ammoniak⁹, die Säure-amide bilden.

2. Mercaptale und Thioglykoside (Thioside).

Verwendet man statt der Alkylhalogenide *gem*-Dihalogenverbindungen, so entstehen bei der Reaktion mit Alkalimercaptiden die Mercaptale und Mercaptole¹⁰, bzw. aus den Aceto-halogenzuckern die Aceto-thioglykoside. Doch findet letztere Reaktion im allgemeinen nur zur Darstellung von Zuckerdisulfiden Anwendung¹¹:



Thioglykoside werden dagegen meistens, zwar nach der gleichen Methode, doch auf dem umgekehrten Wege durch Umsetzung der Silbersalze der Thiozucker mit Alkylhalogeniden dargestellt¹².

3. Aromatische Reihe.

Auch aromatische Halogenverbindungen können mit Alkalisulfhydraten zu Thiophenolen umgesetzt werden, allerdings erst unter viel schärferen Bedingungen bei 100—140° im Einschmelzrohr¹³, z. T. in Gegenwart von **Kupferpulver** als Katalysator¹⁴. Um hierbei die Bildung von Thioäthern weitgehend zurückzudrängen, setzt man dem Ansatz am zweckmäßigsten von vornherein

¹ BLANKSMA: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **20**, 133 (1901). — Vgl. auch WREDE, HETTICHE: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **119**, 52 (1922); **172**, 169 (1927).

² REGNAULT: Liebigs Ann. Chem. **34**, 25 (1840). — Vgl. auch KLASON: Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 3408 (1887).

³ Amer. P. 1729615, Chem. Zbl. **1930 I**, 436 und zahlreiche andere Patente.

⁴ ARNDT: Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2236 (1921).

⁵ v. BRAUN: Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3380 (1902); **42**, 4568 (1909).

⁶ W. SCHNEIDER und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1244 (1928).

⁷ OBERMEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2923 ff. (1887).

⁸ AUGER, BILLY: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **136**, 556 (1903).

⁹ Vgl. S. 266.

¹⁰ FROMM: Liebigs Ann. Chem. **253**, 161 (1889). — OTTO: J. prakt. Chem. (2) **51**, 517 (1895).

¹¹ WREDE: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **119**, 46 (1922). — WREDE, HETTICHE: Ebenda **172**, 169 (1927). ¹² WREDE, HETTICHE: a. a. O. S. 176.

¹³ KÖNIGS, KINNE: Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 1359 (1921). ¹⁴ DRP. 205450.

etwas von dem im Gleichgewicht erwarteten Thioäther zu¹. Bei der Billigkeit der Ausgangsmaterialien hat die Methode vor allem technische Bedeutung. Mit Alkalithiophenolaten entstehen in analoger Weise bei 235—240° die rein aromatischen Thioäther². Schließlich ist auch noch ein Kontaktverfahren beschrieben, nach dem man bei 700° mit Schwefelwasserstoff und Dehydratisierungskatalysatoren auf Trägersubstanzen, wie Thoriumoxyd-Bimsstein, aromatisches Halogen durch die SH-Gruppe ersetzen kann, ohne daß dabei wesentliche Mengen an Thioäthern entstehen³.

III. Durch Ersatz von Sauerstoff.

1. Die Substitution der alkoholischen Hydroxylgruppe.

Die direkte Umsetzung von Alkoholen mit Schwefelwasserstoff zu Mercaptanen ist wegen der Reaktionsträgheit der Teilnehmer ohne Katalysatoren nicht möglich.

a) Saure Katalyse.

Bereits in Gegenwart starker Mineralsäuren findet bisweilen der Umsatz von Alkoholen mit Mercaptanen zu Thioäthern statt⁴. Hier sind es die intermediär entstehenden Alkylester der starken Mineralsäuren, die die Alkylierung des Schwefels bewirken. In den meisten Fällen ist es jedoch zweckmäßiger, erst den Alkohol durch Zugabe von Schwefelsäure zu verestern und anschließend in einer zweiten Reaktionsphase ohne weitere Aufarbeitung die entstandenen Alkylschwefelsäuren mit Kaliumsulfhydrat umzusetzen. Auf diese Weise ergeben sich sehr bequeme Darstellungsmethoden⁵.

b) Kontaktkatalyse.

Weiterhin gelingt die Substitution der alkoholischen Hydroxylgruppe auch bei höheren Temperaturen (300—350°) im Kontaktverfahren. Als Katalysatoren werden verwandt die üblichen Dehydratisierungskontakte, wie Thorium- oder Zirkonoxyd⁶, die eventuell auf Trägersubstanzen niedergeschlagen werden⁷, ferner Metallsulfide, vor allem Aluminiumsulfid⁸, und in einigen Fällen oberflächenaktive Stoffe, wie Bleicherde oder Aktivkohle, allein⁹. Die Reaktion dient im allgemeinen nur zur Darstellung von Mercaptanen mit primären Alkylresten, da sekundäre und hauptsächlich tertiäre Alkohole unter den Versuchsbedingungen Olefine bilden. Als Nebenprodukt entstehen zuweilen Thioäther, die bei Verwendung von Äthern¹⁰, statt Alkoholen, auch als Hauptprodukt erhalten werden können. Schließlich ist es noch möglich, den Schwefelwasserstoff durch Schwefelkohlenstoff zu ersetzen¹¹. Ein interessanter Spezialfall dieser Reaktion ist die Überführung von Furan in Thiophen¹² durch Leiten der Dämpfe mit Schwefelwasserstoff über Aluminiumoxyd bei 450°. Die Reaktion ist unter geeigneten Bedingungen umkehrbar¹³.

¹ Amer. P. 1 825 662, Chem. Zbl. 1931 II, 3264.

² MAUTHNER: Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 3593 (1906).

³ DRP. 497 570, Chem. Zbl. 1930 II, 622.

⁴ COURTOT, ZWILLING: Chem. Zbl. 1939 II, 3412.

⁵ KLASON: Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 3409 (1887). — Praktisches Beispiel: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie Bd. 3, S. 1241. Leipzig 1930.

⁶ SABATIER, MAILHE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 150, 825, 1217, 1569 (1910). — F. P. 801 762, Chem. Zbl. 1936 II, 3726.

⁷ KRAMER, REID: J. Amer. chem. Soc. 43, 880 (1921).

⁸ LEVI, NATTA: Gazz. chim. ital. 54, 973 (1924).

⁹ E. P. 454 668, Chem. Zbl. 1937 I, 1275.

¹⁰ LEVI, NATTA: a. a. O.

¹¹ GILFILLAN: J. Amer. chem. Soc. 44, 1329 (1922).

¹² JURJEW: Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 440 (1936).

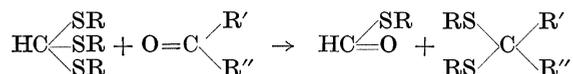
¹³ Vgl. S. 255.

2. Die Substitution von Carbonylsauerstoff.

Bedeutend leichter geht bereits der Ersatz von Carbonylsauerstoff durch zweiwertigen Schwefel vor sich, insbesondere die Darstellung der Mercaptale, während die Thioaldehyde und -ketone im allgemeinen schwieriger zu erhalten sind. Die Mercaptalbildung wird wie die Acetalbildung durch Säuren katalysiert und in der Praxis am zweckmäßigsten durch Einleiten von **Salzsäure** in die Mischung des Aldehyds oder Ketons mit dem betreffenden Mercaptan durchgeführt¹, wobei die Reaktion bereits in der Kälte unter Erwärmung einsetzt. Die Wärmetönung ist größer als bei der Acetalisierung, so daß ohne Schwierigkeit auch die Ketonmercaptale (Mercaptole) erhältlich sind, und die Kohlenhydrate nicht die Thioglykoside, sondern unter Aufspaltung des Halbacetalringes sofort die Mercaptale der sonst nur schwer zugänglichen Aldehydform liefern².

Außer Säuren kann man für diese Reaktion auch **Zinkchlorid** als Katalysator verwenden³. Hier verläuft die Reaktion bereits bei Zimmertemperatur so heftig, daß gekühlt werden muß. Bei besonders reaktionsträgen aromatischen Ketonen, wie z. B. Benzophenon, empfiehlt es sich, Zinkchlorid und Salzsäure nebeneinander zu verwenden⁴.

Eine andere Darstellungsweise geht von den Tri-thio-ortho-estern einfacher Carbonsäuren aus, die analog der Acetalbildung nach CLAISEN⁵ unter der katalytischen Einwirkung **starker Säuren** 2 Mercaptogruppen gegen den Carbonylsauerstoff austauschen⁶.



IV. Durch Ersatz von Schwefel. (Gegenseitiger Austausch von Alkylradikalen.)

Ähnlich wie bei den Aminen⁷ ist es auch bei den Mercaptanen und Thioäthern möglich, über geeigneten Kontaktsubstanzen Alkylwanderungen zwischen verschiedenen Molekülen durchzuführen. So werden bei 300—500° mit **Zink- oder Cadmiumsulfid** als Katalysator⁸, die eventuell auch in Mischung oder auf Trägersubstanzen angewandt werden können⁹, Mercaptane in ein Gemisch von Thioäthern und Schwefelwasserstoff übergeführt. Ähnlich katalysieren die **Sulfide** der Eisenmetalle in Gegenwart von Essigsäureanhydrid bei 190° die Gegenreaktion, die Bildung von Mercaptanen aus Thioäthern und Schwefelwasserstoff¹⁰.

V. Andere Reaktionen.

Während die bisher besprochenen Reaktionen fast ausschließlich in der aliphatischen Reihe von Bedeutung sind, ist für die Darstellung der Thiophenole und aromatischen Thioäther noch der Ersatz der *Aminogruppe* durch die SH- bzw. SR-Gruppe über die Diazoverbindungen von Interesse. Auch hier entstehen mit Kaliumsulfhydrat oder Ammoniumsulfid¹¹ in erster Linie Thioäther, so daß man, wie bei der Alkylierung, zur Thiophenolbildung die Diazoverbindungen besser mit Xantho-

¹ BAUMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 885 (1885). — BONGARTZ: Ebenda 21, 482 (1888).

² E. FISCHER: Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 673 (1894). — LAWRENCE: Ebenda 29, 547 (1896). ³ FROMM: Liebigs Ann. Chem. 253, 139 (1889).

⁴ BAUMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 888 (1885).

⁵ Vgl. Abschnitt Organo-oxyde S. 308.

⁶ POST: J. org. Chemistry 5, 244 (1940); Chem. Zbl. 1941 I, 640.

⁷ Vgl. S. 266.

⁸ Amer. P. 1993287, Chem. Zbl. 1935 II, 1256.

⁹ Amer. P. 2035121, Chem. Zbl. 1936 I, 4988; vgl. auch Amer. P. 2045766, ebenda 1936 II, 2796. ¹⁰ Can. P. 370264, Chem. Zbl. 1938 I, 2059.

¹¹ GRAEBE, MANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 1683 (1882).

genat umgesetzt¹. Mit Mercaptanen entstehen gemischte Thioäther². Auch in der aliphatischen Reihe können durch Umsetzung von Mercaptanen mit Diazomethan Thioäther erhalten werden, welche Reaktion z. B. von WREDE zur Darstellung von Thioglykosiden verwandt wurde³.

Katalytische Effekte spielen bei allen diesen Reaktionen keine Rolle, so daß betreffs Einzelheiten auf den Abschnitt über Diazoverbindungen verwiesen werden muß⁴.

Eine weitere Möglichkeit, Schwefel in organische Moleküle einzuführen, besteht in dem Umsatz von GRIGNARD-Verbindungen mit elementarem Schwefel, der sich unter Bildung des entsprechenden Magnesium-mercaptids zwischen Kohlenstoff und Metall einschleibt⁵. Auch diese Reaktion findet ohne Katalysatoren statt.

Schließlich kann man in der aromatischen Reihe noch die Sulfogruppe, abgesehen von der Reduktion, durch direkte Substitution gegen die SH-Gruppe austauschen. Die Reaktion erfolgt analog der Alkalischnmelze zum Phenol⁶ und der Natriumamid-schnmelze zum Amin⁷ durch Verschmelzen des Sulfonats mit Kaliumsulphhydrat⁸. Doch sind die Ausbeuten im allgemeinen schlecht⁹.

Außer den eigentlichen Substitutionsreaktionen sind noch folgende Methoden für die Bildung von Mercaptanen und Thioäthern von Bedeutung:

1. In der aromatischen Reihe die Reduktion der dort besonders leicht darstellbaren Sulfosäurechloride¹⁰.

2. In der aliphatischen Reihe die hydrierende Spaltung der Disulfide¹¹, auf welchem Wege sich die Mercaptane wegen des Nichtauftretens von Thioäthern häufig viel einfacher darstellen lassen, als durch direkte Alkylierung von Kaliumsulphhydrat.

3. Die Anlagerung von Mercaptanen an Olefine¹² und Acetylene¹³.

F. Die Einführung der Sulfinsäuregruppe.

Trotzdem die Sulfinsäuren meistens durch Umwandlung anderer Schwefelverbindungen, insbesondere durch Reduktion von Sulfosäurechloriden¹⁴, gewonnen werden, gibt es zu ihrer Darstellung auch zahlreiche direkte Substitutionsmethoden, die vor allem in der aliphatischen Reihe so leicht vor sich gehen, daß es sich manchmal sogar verlohnt, über die Sulfinsäuren und deren anschließende Oxydation die Sulfogruppe selbst einzuführen¹⁵.

I. Durch Ersatz von organisch gebundenem Wasserstoff.

Schwefeldioxyd wirkt in Gegenwart von Aluminiumchlorid substituierend auf aromatisch gebundenen Wasserstoff ein unter Bildung von Sulfinsäuren¹⁶. Doch

¹ LEUCKHARDT: J. prakt. Chem. (2) **41**, 184 (1890).

² ZIEGLER: Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2471 (1890). — DRP. 614311, Chem. Zbl. **1935 II**, 2737.

³ WREDE, HETTICHE: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **172**, 177 (1927).

⁴ Vgl. S. 189.

⁵ TABOURY: Chem. Zbl. **1908 II**, 1349. — RHEINBOLDT und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. (2) **134**, 257 (1932). ⁶ Vgl. S. 254. ⁷ Vgl. S. 268.

⁸ STADLER: Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2080 (1884).

⁹ C. SCHWALBE: Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3102 (1906).

¹⁰ VOGT: Liebigs Ann. Chem. **119**, 152 (1861). — Praktische Beispiele: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 204. Berlin 1940.

¹¹ GEBAUER-FÜLNEGG: J. Amer. chem. Soc. **52**, 4610 (1930). — WREDE und Mitarbeiter: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **119**, 46 (1922); **172**, 173 (1927). — Spaltung durch Hydrierung: BERGMANN, MICHAELIS: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 987 (1930).

¹² F. P. 804482/83, Chem. Zbl. **1937 I**, 1991. — Vgl. auch S. 109.

¹³ Schwed. P. 82 699, Chem. Zbl. **1935 II**, 3440. — F. P. 777 427, ebenda 3441.

— NAMETKIN, ROBINSON (russisch): Chem. Zbl. **1941 I**, 1815.

¹⁴ OTTO und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 1584 (1876). — CLAASS: Liebigs Ann. Chem. **380**, 303 (1911) u. a.

¹⁵ BORSCHKE, LANGE: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2766 (1905).

¹⁶ FRIEDEL, CRAFTS: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **86**, 1368 (1878). — KNOEVE-NAGEL, RENNERT: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3315 (1908).

kommt die Reaktion nur in Gegenwart von gasförmiger **Salzsäure** in Gang. Es ist anzunehmen, daß die Salzsäure mit dem Schwefeldioxyd unter der Einwirkung des Aluminiumchlorids das Halbchlorid der schwefligen Säure, $\text{H—SO}_2\text{—Cl}$, bzw. dessen Aluminiumchlorid-Additionsverbindung¹, bildet, die dann ihrerseits als Säurechlorid zur Substitution befähigt ist. Die Reaktion entspricht in allem der Aldehydsynthese mit Kohlenoxyd und Salzsäure nach **GATTERMANN-KOCH**.

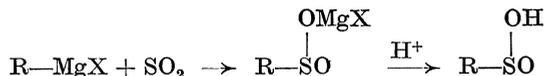
In neuerer Zeit ist es gelungen, auf dem gleichen Wege auch in aliphatische Verbindungen die Sulfinsäuregruppe einzuführen², wobei neben Aluminiumchlorid auch **Bortrihalogenide** als Katalysatoren wirksam sind. Die Anwesenheit von Chlorwasserstoff ist in diesem Fall nicht erforderlich.

II. Durch Ersatz der Aminogruppe.

Während man durch Umsetzung von aromatischen Diazoverbindungen mit Sulfid im allgemeinen die Sulfonsäuren erhält³, entstehen bei Verwendung von Schwefeldioxyd in Gegenwart von **Kupfer** oder **Kupferoxydul** die Sulfinsäuren⁴. Das Kupfer übt bei dieser Reaktion neben der katalytischen auch eine reduzierende Wirkung aus. Man kann aber die gleiche Reaktion auch mit **Kupfersulfat** als Katalysator und Alkohol als Reduktionsmittel durchführen⁵.

III. Durch Ersatz von Metall.

Die präparativ wichtigste Methode dieser Gruppe ist der Umsatz von Schwefeldioxyd mit **GRIGNARD**-Verbindungen, der in glatter Reaktion zu den Sulfinsäuren führt⁶:



Das Verfahren ist besonders in der aliphatischen Reihe von Bedeutung, findet jedoch bei der Reaktionsfähigkeit der **GRIGNARD**-Verbindungen stets ohne Katalysator statt.

Auch aus aromatischen Sulfosäurechloriden⁷ und aus Sulfurylchlorid⁸ entstehen mit **GRIGNARD**-Verbindungen Sulfinsäuren, da hier infolge des Fehlens von S—O-Doppelbindungen erstere nicht addierend, sondern nur reduzierend wirken.

G. Die Einführung der Sulfonsäuregruppe.

I. Durch Ersatz von organisch gebundenem Wasserstoff.

1. Mit Schwefelsäure.

Die Sulfonierung (der ebenfalls für die Einführung der Sulfogruppe häufig gebrauchte Ausdruck „Sulfurierung“ bleibt zweckmäßiger für die Einführung von zweiwertigem Schwefel vorbehalten) ist in allen Punkten der Nitrierung sehr ähnlich und kann allgemein von den gleichen Gesichtspunkten aus betrachtet werden. Als Sulfonierungsmittel dient hauptsächlich konzentrierte und rauchende

¹ **ADRIANOWSKY**: Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 688, 853 (1879). — **BAUD**: Ann. Chimie (8) **1**, 32 (1904).

² **I. G. Farbenindustrie AG.**: E. P. 321 843, Chem. Zbl. **1930 I**, 1366.

³ Vgl. S. 288.

⁴ **GATTERMANN**: Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1136 (1899). — **DRP.** 95 830, 100 702 (1904). ⁵ **DRP.** 130 119.

⁶ **BORSCHKE, LANGE**: a. a. O. — **v. BRAUN, WEISSBACH**: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2838 (1930).

⁷ **GILMAN, FOTHERGILL**: J. Amer. chem. Soc. **51**, 3501 (1929).

⁸ **ODDO**: Chem. Zbl. **1905 I**, 1145.

Schwefelsäure, deren Wirkung sich nur noch durch Temperaturerhöhung¹ oder allenfalls noch durch Zusatz von Phosphorpentoxyd² steigern läßt. Allerdings kann man hier infolge des Fehlens von Oxydationsreaktionen mit der Temperaturerhöhung viel weiter gehen als bei der Nitrierung.

a) In der aliphatischen Reihe

finden die Sulfonierungen im wesentlichen ohne Katalysator statt, so daß hier nur die wichtigsten Tatsachen kurz gestreift werden können:

Paraffine sind gegen Sulfonierungsmittel viel beständiger als die aromatischen Kohlenwasserstoffe, so daß sich beide durch Sulfonierung bequem trennen lassen³. Immerhin werden erstere bei höherer Temperatur ebenfalls angegriffen, und man kann z. B. 6—8gliedrige Paraffine bei ihrem Siedepunkt mit rauchender Schwefelsäure glatt in die entsprechenden Sulfosäuren umwandeln⁴.

Im allgemeinen werden in der aliphatischen Reihe jedoch nur Verbindungen mit aktiver Methylengruppe sulfoniert, die bereits beim mäßigen Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure reagieren. So liefert Essigsäureanhydrid Sulfo-essigsäure⁵, Acetaldehyd eine Disulfonsäure⁶ und Aceton sogar ein Trisubstitutionsprodukt. Unter schärferen Bedingungen werden auch Essigsäure, Acetamid, Acetonitril usw. in Disulfonsäuren übergeführt, die dann sekundär, ähnlich wie bei der Nitrierung, unter Kohlendioxydabspaltung in Methionsäure übergehen⁷.

Als einzige katalytische Reaktion dieser Gruppe wurde gelegentlich die Beschleunigung der Sulfonierung aliphatischer Carbonsäuren, Ester usw. durch niedermolekulare Oxy sulfonsäuren und ihre Derivate beobachtet⁸.

b) In der aromatischen Reihe

erfolgt die Sulfonierung im allgemeinen etwas leichter, und man verwendet als Sulfonierungsmittel entweder rauchende Schwefelsäure bei Zimmertemperatur⁹ oder konzentrierte Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur¹⁰. Doch wird in letzterem Fall häufig als störende Nebenreaktion die Bildung von Sulfonen beobachtet, die durch nochmalige Kondensation der gebildeten Sulfosäuren mit dem Kohlenwasserstoff entstehen, wenn die Schwefelsäure durch Verdünnen mit dem Reaktionswasser zu verdünnt geworden ist, um selbst noch sulfonierend wirken zu können.

α) Direkte Beeinflussung der Sulfonierung. Nach GUYOT¹¹ und COURTOT¹² genügen schon relativ kleine Beimengungen von Wasser, um die sulfonierende Wirkung der Schwefelsäure merklich herabzusetzen, und bei einer ziemlich scharfen Konzentrationsgrenze hört die Sulfonierungsfähigkeit überhaupt auf (sogenanntes π -Prinzip von REGNAULT), weil unter dieser Konzentration bereits

¹ BEHREND, MERTELSMANN: Liebigs Ann. Chem. **378**, 352 (1911).

² SENHOFER: Liebigs Ann. Chem. **174**, 243 (1874).

³ Vgl. z. B. ZALOZIECKI, HAUSMANN: Z. angew. Chem. **20**, 1763 (1907). — NAMETKIN, ROBINSON (russisch): Chem. Zbl. **1941 I**, 1815.

⁴ WORSTALL: J. Amer. chem. Soc. **20**, 664 (1898).

⁵ FRANCHIMONT: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **92**, 1054 (1881). — Vgl. auch BAUMSTARK: Liebigs Ann. Chem. **140**, 81 (1866).

⁶ DELÉPINE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **133**, 876 (1901); Bull. Soc. chim. France (3) **27**, 7 (1902).

⁷ BAUMSTARK: a. a. O. — A. W. HOFMANN: Liebigs Ann. Chem. **100**, 169 (1856). — HÜBNER: Ebenda **223**, 203 (1884) u. a.

⁸ DRP. 692729, Chem. Zbl. **1940 II**, 2107.

⁹ Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 193. Berlin 1940.

¹⁰ Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 197. Berlin 1940.

¹¹ Chim. et Ind. **2**, 879, 1167 (1919); Chem. Zbl. **1920 I**, 565, 566.

¹² C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **182**, 855 (1926).

die Sulfogruppe wieder abgespalten wird. Nach einem sehr eleganten, später von H. MEYER¹ verbesserten Verfahren gelingt es GUYOT jedoch, diese Schwierigkeit dadurch zu umgehen, daß das gebildete Reaktionswasser mit den Dämpfen des zu sulfonierenden Kohlenwasserstoffs laufend abdestilliert wird und dadurch bis zum Schluß der Reaktion eine konstante Schwefelsäurekonzentration aufrechterhalten werden kann. Nach neueren Untersuchungen von JOFFE² ist diese „negative Katalyse“ des Wassers nicht so scharf ausgeprägt, wie GUYOT sie formuliert, und es wird z. B. Naphthalin auch durch nur 61proz. Schwefelsäure noch langsam sulfoniert.

Eine positive Katalyse der Sulfonierungsreaktion ist viel häufiger gelungen als bei der Nitrierung. So übt vielfach, namentlich bei höherer Temperatur, schon die Anwesenheit von **Alkalibisulfaten** einen deutlichen katalytischen Einfluß aus³, so daß man in ihrer Gegenwart z. B. bei der Darstellung von Benzotrisulfosäure die Reaktionstemperatur von 300 auf 250° herabsetzen kann. Umstritten ist noch die Wirkung von elementarem **Jod**, das nach RAY⁴ die Sulfonierung derartig beschleunigen soll, daß man normale konzentrierte Schwefelsäure statt rauchender verwenden kann, während es nach AUGER⁵ nahezu wirkungslos ist. Auch **Bortrifluorid**⁶ und **Fluorwasserstoff**⁷ wirken beschleunigend auf die Sulfonierungsreaktion ein, letztere wahrscheinlich durch intermediäre Bildung der stark sulfonierend wirkenden Fluorsulfonsäure. Als beste Katalysatoren haben sich schließlich die Schwermetalle der 5. bis 8. Nebengruppe bzw. deren Verbindungen erwiesen, vor allem **Vanadinpentoxyd**⁸.

Von großem, wenn auch nicht katalytischem Einfluß auf die Sulfonierungsreaktion ist das Schwefeltrioxyd in der rauchenden Schwefelsäure. Nach Versuchen von K. LAUER⁹ wirkt es nicht nur auf Grund seiner stärkeren wasserbindenden Kraft, sondern ist auch selbst zur Sulfonierung befähigt¹⁰. Diese verläuft nach einem ganz anderen Mechanismus, wie die normale Schwefelsäuresulfonierung, wodurch zahlreiche Unregelmäßigkeiten bei der Reaktion mit rauchender Schwefelsäure befriedigend aufgeklärt werden konnten. Nach anderer Meinung soll die in dem stark sauren Medium vorliegende Oniumform der Schwefelsäure $[\text{HO}-\text{SO}_2-\text{OH}_2]^+$ die Ursache der gesteigerten Reaktionsfähigkeit der rauchenden Schwefelsäure sein¹¹.

β) *Die katalytische Lenkung der eintretenden Sulfogruppe.* Wie bei der Nitrierung läßt sich auch bei der Sulfonierung die eintretende Sulfogruppe relativ leicht in verschiedene Stellungen des Benzolkerns dirigieren. Während ohne Katalysator im allgemeinen die HOLLEMANSchen Substitutionsregeln eingehalten werden, treten in Gegenwart von **Quecksilbersalzen**¹² häufig weit-

¹ Liebigs Ann. Chem. **433**, 331 (1923). — Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 195. Berlin 1940.

² Chem. Zbl. **1935 I**, 392; **1940 I**, 1501/2.

³ BEHREND, MERTELSMANN: a. a. O. — SENSEMANN: J. Ind. Engng. Chem. **13**, 1124 (1921). — K. LAUER und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. (2) **145**, 287 (1936).

⁴ RAY, DEY: J. chem. Soc. [London] **117**, 1405 (1920).

⁵ AUGER, VARY: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **173**, 239 (1921).

⁶ THOMAS und Mitarbeiter: Ind. Engng. Chem. **32**, 408 (1940); Chem. Zbl. **1940 II**, 42. — Kurze Zusammenfassung: KÄSTNER: Angew. Chem. **54**, 296 (1941).

⁷ SIMONS und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **63**, 608 (1941).

⁸ SENSEMANN: a. a. O. — Vgl. auch LENHOLD, SSAFRONENKO: Chem. Zbl. **1939 I**, 383.

⁹ K. LAUER und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. (2) **143**, 133, 139; **144**, 32 (1935); Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 333, 1707 (1937).

¹⁰ Vgl. auch Schwz. P. 214609, Chem. Zbl. **1942 I**, 1055.

¹¹ LANTZ: Bull. Soc. chim. France (5) **6**, 302 (1939).

¹² BEHREND, MERTELSMANN: a. a. O. — K. LAUER: J. prakt. Chem. (2) **130**, 214, 225 (1931) und folgende Arbeiten; **135**, 173 (1932); **138**, 81 (1933).

gehende Abweichungen von diesen auf, die wahrscheinlich dadurch zustande kommen, daß in den hier intermediär entstehenden quecksilberorganischen Verbindungen direkt das Metall durch die Sulfogruppe ersetzt wird. Die bekanntesten Beispiele sind:

1. Bei der Bildung von Benzol-di-sulfonsäure aus der Mono-sulfo-Verbindung entsteht ohne Katalysator in 99proz. Reinheit die m-Säure neben 1 % der p-Verbindung, während in Gegenwart von Quecksilbersalzen beide Isomeren nebeneinander im Verhältnis 2:1 auftreten. In beiden Fällen bildet sich ein dynamisches Gleichgewicht aus, denn auch die reinen m- oder p-Disulfonsäuren lagern sich bei höherer Temperatur mit und ohne Katalysator zu denselben Gleichgewichtsgemischen um. Infolge dieser Verhältnisse kommt man, da nur die m-Verbindung noch sulfonierbar ist, auch von der p-Verbindung ausgehend bei weiterer Sulfonierung zur 1,3,5-Benzol-trisulfonsäure¹.

2. Ähnlich erfolgt die Sulfonierung des Anthrachinons² ohne Katalysator ausschließlich in β -Stellung, mit **Quecksilbersalzen** dagegen in α -Stellung oder

3. die der Phthalsäure³ in 4-, bzw. 3,5-Stellung.

Versuche, auch andere Katalysatoren, vor allem Vanadinsalze, für die Lenkung der Sulfogruppe entgegen den Substitutionsregeln zu verwenden, führten zu keinem nennenswerten Erfolg⁴. Dagegen ist es beim Naphthalin möglich, bereits durch Temperaturänderungen willkürlich zwischen α - und β -Substitution zu wählen⁵, und zwar entsteht beim Arbeiten in der Kälte die reine α -Verbindung und bei höherer Temperatur nahezu ausschließlich die β -Naphthalin-sulfonsäure.

Die willkürliche Verschiebung des Verhältnisses von o- zu p-Substitution ist hier im Gegensatz zur Nitrierung weder durch Katalysatoren noch durch Konstitutionseinflüsse möglich. Als einziges wirksames Mittel haben sich Änderungen der Reaktionstemperatur erwiesen⁶, und zwar wird, wie auch bei der Nitrierung⁷, bei hoher Temperatur die p- und bei tiefer Temperatur die o-Substitution begünstigt.

2. Andere Sulfonierungsmittel.

Neben den verschiedenen Formen der Schwefelsäure spielen andere Sulfonierungsmittel trotz zahlreicher Vorschläge nur eine untergeordnete Rolle, insbesondere vom Standpunkt der Katalyse. Zu erwähnen ist zunächst die im Prinzip ebenfalls auf einer Schwefelsäure-reaktion beruhende Sulfonierung mit Alkalisulfiten und Braunstein⁸, die u. a. zur milden Sulfonierung einiger Naphtholderivate geeignet ist, ferner die hinsichtlich ihrer Sulfonierungseigenschaften der rauchenden Schwefelsäure sehr nahe stehende Chlorsulfonsäure⁹ und schließlich auch Sulfurylchlorid¹⁰, das allerdings nur noch im Licht sulfonierend, im Dunkeln dagegen bereits chlorierend¹¹ wirkt. Ein grundsätzlich anderes Sulfonierungsmittel, das als einzige bekannte Verbindung auch in neutralem oder basischem Medium (Pyridin) Sulfonierungen ermöglicht, liegt in der Anhydro-pyridinium-sulfosäure, dem Additionsprodukt von

¹ BEHREND, MERTELSMANN: Liebigs Ann. Chem. **378**, 352 (1911).

² K. LAUER: a. a. O. — COPPENS: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **44**, 907 (1925). — Vgl. ANDRÉ MEYER: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **183**, 519 (1925).

³ WALDMANN, SCHWENK: Liebigs Ann. Chem. **487**, 287 (1931). — K. LAUER: a. a. O.

⁴ K. LAUER: J. prakt. Chem. (2) **130**, 237 (1931).

⁵ WITT: Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 751 (1915).

⁶ OBERMILLER: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3637 (1907); **41**, 697 (1908).

⁷ Vgl. S. 273.

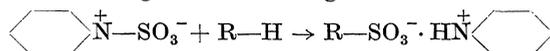
⁸ BOGDANOW (russisch): Chem. Zbl. **1940 I**, 1500, 3785.

⁹ BAUMSTARK: Liebigs Ann. Chem. **140**, 81 (1866). — DRP. 224386. — Praktisches Beispiel: Org. Synthesen, Sammelband S. 78.

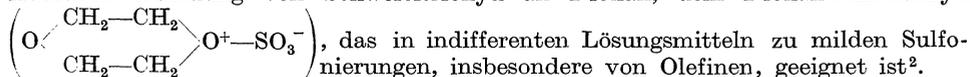
¹⁰ KHARASH, BROWN: J. Amer. chem. Soc. **62**, 925 (1940).

¹¹ Vgl. S. 236.

Schwefeltrioxyd an Pyridin, vor, die sich bei Temperaturen um 170° mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nach folgender Gleichung umsetzt¹:



Auf dem gleichen Prinzip beruht die sulfonierende Wirkung der analog gebauten Additionsverbindung von Schwefeltrioxyd an Dioxan, dem Dioxan-sulfotrioxyd

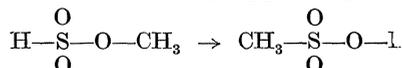


II. Durch Ersatz von Halogen.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Sulfonsäuren, die ausschließlich in der aliphatischen Reihe Anwendung findet, besteht in der Alkylierung von Alkalisulfiten³, oder noch besser von Ammoniumsulfid⁴, mit Alkylhalogeniden oder Mono- und Dialkylsulfaten⁵.

Auch diese Reaktion entspricht vollkommen der Darstellung von Nitroverbindungen aus Metallnitriten und Alkylierungsmitteln nach V. MEYER oder KOLBE⁶. Sie besitzt aber dieser gegenüber den Vorteil, daß hier keine Komplikationen durch das Auftreten tautomerer Formen vorkommen, da die Sulfonsäureform der schwefligen Säure viel stabiler ist, als die vom vierwertigen Schwefel abgeleitete Schweflignsäure-Form.

Katalytische Effekte spielen hier im allgemeinen keine Rolle, abgesehen vielleicht von der nicht rein katalytischen Wirkung des Alkalis als Kondensationsmittel. Lediglich in dem Spezialfall der Umlagerung der Schweflignsäurehalbester zu den isomeren Alkylsulfosäuren, die als eine intramolekulare Alkylierung des am Schwefel befindlichen Wasserstoffs der Sulfosäurereform der schwefligen Säure durch die Sulfoestergruppe aufgefaßt werden kann:



findet eine echte Katalyse durch Alkalijodide oder Rhodanide statt⁷.

III. Sonstige Reaktionen.

An weiteren Darstellungsmethoden für Sulfosäuren, die zum Teil nicht mehr unter den Begriff Substitution fallen, sind noch zu erwähnen:

1. Die Zersetzung von Diazoverbindungen mit Sulfit⁸.
2. Die Anlagerung von rauchender Schwefelsäure an Doppelbindungen⁹.
3. Die Oxydation von Mercaptanen und Sulfinsäuren, von denen erstere mehr in der aromatischen Reihe und letztere in der aliphatischen Reihe¹⁰ gebräuchlich sind.

¹ BAUMGARTEN: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1976 (1926). — BATTEGAY und Mitarbeiter: Bull. Soc. chim. France (4) **33**, 1667 (1923); **41**, 1491 (1927).

² SUTER und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **60**, 538 (1938); **63**, 978, 1594 (1941).

³ STRECKER: Liebigs Ann. Chem. **148**, 90, 96 (1869).

⁴ HEMLIAN: Liebigs Ann. Chem. **168**, 145 (1873); Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 562 (1873). — WAGNER, REID: J. Amer. chem. Soc. **53**, 3409 (1931).

⁵ FR. MAYER: Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 908 (1890). — Schweiz. P. 105845. — HELFERICH, GRÜNERT: Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1531 (1941). — Praktische Vorschriften: CONRAD WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 409. Leipzig 1938. ⁶ Vgl. S. 277.

⁷ ROSENHEIM und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 412 (1898); **38**, 1301 (1905). — Vgl. auch ARBUSOW: Chem. Zbl. **1909 II**, 685.

⁸ Vgl. S. 190. ⁹ Vgl. S. 115.

¹⁰ BORSCHKE, LANGE: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2766 (1905). — Vgl. auch S. 283.

Bildung und Spaltung von Organo-oxyden.

Von

F. KLAGES, München.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Einleitung	291
B. Äther	292
I. Bildung	292
1. Durch Wasserabspaltung aus 2 Molekülen Alkohol	292
a) Saure Katalyse	292
b) Kontaktkatalyse	293
2. Durch Säure-abspaltung aus Alkoholen und Estern starker Säuren ...	294
a) Alkylhalogenid und Alkoholat (Phenolat)	295
Silberoxyd als Kondensationsmittel	296
b) Dialkylsulfat und Alkali	297
c) Andere Alkylierungsmittel	298
3. Durch Zersetzung von Diazoverbindungen	298
a) Aliphatische Diazoverbindungen	298
b) Aromatische Diazoverbindungen	299
4. Sonstige Reaktionen	300
5. Cyclische Äther	300
II. Spaltung	301
1. Hydrolyse	301
a) Saure Katalyse	301
b) Alkalische Katalyse	303
c) Kontaktkatalyse	303
2. Spaltung mit chlorierenden und acetolysierenden Mitteln	303
3. Hydrierende Ätherspaltung	304
C. Acetale und Ketale	305
I. Bildung	305
1. Durch Wasserabspaltung aus Aldehyd (Keton) und Alkohol	305
a) Saure Katalyse	305
b) Salzkatalyse	306
2. Aus Halogenverbindungen und Alkoholat	306
3. Durch Umacetalisieren	307
4. Aus Ortho-ameisensäure-estern und verwandten Verbindungen	308
5. Sonstige Reaktionen	309
II. Spaltung	309
1. Hydrolyse	309
2. Hydrierende Spaltung	309
D. Glykoside und Polysaccharide	310
I. Bildung	310
1. Durch Wasserabspaltung aus Zucker und Alkohol	310
2. Durch Alkylierung der glykosidischen Hydroxylgruppe	311

	Seite
3. Aus Halogenosen und Alkohol	311
a) Mit Silbercarbonat	311
b) Mit Quecksilberacetat	312
c) Mit anderen Katalysatoren	313
4. Aus Acetylzuckern und Alkohol	313
5. Durch Anlagerung von Alkoholen an Zuckeranhydride	313
6. Durch Umglykosidifizierung	314
II. Spaltung	314
1. Hydrolyse, Alkoholyse usw.	314
a) In wässriger Lösung	314
b) In alkoholischer Lösung	315
c) In saurem Medium	315
2. Hydrierende Spaltung	316
E. Ester	316
I. Bildung	316
1. Durch Wasserabspaltung aus Säuren und Alkohol	316
a) Ohne Katalysator	316
b) Saure Katalyse	317
c) Salzkatalyse	317
d) Kontaktkatalyse	318
2. Durch Alkylieren von Säuren	318
a) Alkylhalogenid und Alkalisalz	318
b) Alkylhalogenid und Silbersalz	319
c) Dimethylsulfat und Alkalisalz	319
d) Diazomethan und freie Säure	319
3. Durch Acylieren von Alkoholen	319
a) Mit Säureanhydriden	319
b) Mit Säurechloriden	322
c) Mit Säureamiden	323
d) Mit Ketenen	324
4. Sonstige Esterbildungsreaktionen	324
a) Durch Dimerisierung von Aldehyden	324
b) Durch Umesterung	325
II. Esterspaltung	325
1. Hydrolyse oder Verseifung	325
a) Saure Katalyse	326
b) Alkalische Katalyse	327
2. Ammonolyse	329
3. Umesterung	330
F. Lactone	332
I. Bildung	333
1. Durch Wasserabspaltung aus Oxycarbonsäuren	333
2. Durch Halogenwasserstoffabspaltung aus Halogenfettsäuren	334
3. Aus $\Delta\beta, \gamma$ - oder $\Delta\gamma, \delta$ -Olefincarbonsäuren	334
4. Durch Wasserabspaltung aus γ -Ketocarbonsäuren	335
5. Aus Ringketonen und Sulfomonopersäure	335
6. Sonstige Reaktionen	335
II. Spaltung	336
1. Hydrolyse	336
2. Andere Spaltungsreaktionen	336
G. Ortho-ester	336
I. Bildung	337
1. Aus Iminoäther-chlorhydraten und Alkoholen	337
2. Aus Trihalogenverbindungen und Alkoholat	337
3. Durch Umesterung	337
4. Aus Orthokohlensäureester und Grignard-Verbindungen	338

Einleitung.	291
	Seite
II. Spaltung	338
1. Hydrolyse	338
2. Acetalisierungsreaktion	339
H. Säureanhydride	339
I. Bildung	339
1. Durch Wasserabspaltung aus 2 Molekülen Säure	339
2. Durch Umanhydrisierung	340
3. Aus Säurechlorid und Säuresalz	341
4. Sonstige Reaktionen	341
II. Spaltung	342
1. Hydrolyse	342
2. Alkohololyse, Ammonolyse usw.	343

A. Einleitung.

Dieser Abschnitt behandelt ausschließlich die Bildung und Spaltung der Sauerstoffbrücken in den Äthern, Acetalen, Glykosiden und Polysacchariden, Estern, Ortho-estern, Säureanhydriden, sowie in den cyclischen Äthern und Lactonen, während alle anderen zu diesen Verbindungen führenden Reaktionen, bei denen Änderungen des Kohlenstoffgerüsts oder der Oxydationsstufe eintreten, in den entsprechenden Abschnitten dieses Handbuches angeführt sind. Die in Frage kommenden Reaktionen werden meistens katalytisch beschleunigt, da die einfachen Grundreaktionen im allgemeinen zu träge verlaufen. Bei weitem am wichtigsten sind die Säure- und Basenkatalyse, die bei der nahen Verwandtschaft der ganzen Verbindungsklasse sowohl für die Bildungs-, als auch für die Spaltungsreaktionen, die ja nur die entgegengesetzten Richtungen ein und derselben Reaktion darstellen, nahezu universell anwendbar sind.

Neben diesen rein katalytischen Vorgängen tritt auch häufig der Fall ein, daß die die Reaktion beschleunigenden Mittel sich direkt an der Reaktion beteiligen und, z. B. durch Entfernen des einen Reaktionspartners, das Gleichgewicht in der gewünschten Richtung verschieben. Hierher gehören die Bindung des Wassers bei der Esterbildung durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, die alkalische Esterverseifung, der Alkalizusatz bei den üblichen Alkylierungsreaktionen usw. Da, wie später gezeigt wird, in allen diesen Fällen neben der Gleichgewichtsverschiebung auch echte katalytische Vorgänge stattfinden oder zumindest wahrscheinlich sind, werden im folgenden auch diese Reaktionen mit zu den katalytischen Umsetzungen gerechnet.

Die Theorie der hier hauptsächlich in Betracht kommenden Säure- und Basenkatalyse wurde bereits in einem früheren Abschnitt¹ gebracht. Die vorliegende Darstellung beschränkt sich daher auf eine methodische Beschreibung des Materials, d. h. im wesentlichen auf eine Aufzählung aller Hilfsmittel, die zur Beschleunigung der an sich einfachen Grundreaktionen zur Verfügung stehen. Daneben wurden, um einen möglichst vollständigen Überblick zu geben, auch die wichtigsten der ohne Katalysator verlaufenden Reaktionen mit angeführt.

Wegen der Enge des zur Verfügung stehenden Raumes mußte auf die wörtliche Wiedergabe von Vorschriften verzichtet werden. Hier sei auf die einschlägigen ausführlichen Handbücher² und die häufig zitierten praktischen Anwendungsbeispiele hingewiesen.

¹ Vgl. 1. Bandhälfte S. 1.

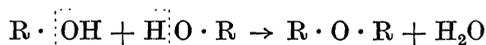
² Zum Beispiel HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl. Leipzig 1925—41. — TOLLENS-ELSNER: Handbuch der Kohlehydrate. Leipzig 1935. — WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst. Leipzig 1938 u. a.

B. Äther.

I. Bildung.

1. Durch Wasserabspaltung aus zwei Molekülen Alkohol.

Die einfachste zu einem Äther führende Reaktion ist die Wasserabspaltung aus zwei Molekülen Alkohol:

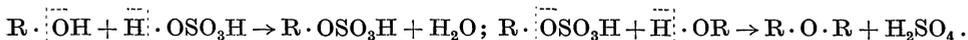


Sie verläuft jedoch im allgemeinen so träge, daß ohne Katalysator selbst bei höherer Temperatur in keiner Richtung ein merklicher Umsatz stattfindet. Zum Beispiel wandelt sich auch extrem getrockneter Alkohol nicht spurenweise in Äther um, und umgekehrt gehören die Äther zu den gegen hydrolytische Einflüsse beständigsten Verbindungen.

Immerhin sind einige Fälle einer direkten Verätherung von Alkoholen bekannt, insbesondere wenn das Carbinolkohlenstoffatom mit Phenylgruppen belastet ist. So wandelt sich Benzhydrol beim längeren Sieden am Rückfluß in Di-benzhydriyläther um¹, und das mit 3 Phenylgruppen belastete Triphenylcarbinol wird bereits mit gewöhnlichem Alkohol bei längerem Sieden, häufig sogar beim Umkrystallisieren², veräthert.

Um so wichtiger sind bei der Einfachheit der Ausgangsmaterialien die katalytischen Beeinflussungsmöglichkeiten dieser Reaktion. Man kennt zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren:

a) *Die saure Katalyse.* Als wichtigster Katalysator dient konzentrierte Schwefelsäure, deren Wirkung darauf beruht, daß sich die primär gebildete Alkylschwefelsäure mit überschüssigem Alkohol bei höherer Temperatur unter Rückbildung der Schwefelsäure zu Äther umsetzt:



Diese Reaktion findet hauptsächlich zur Darstellung der niederen Äther Anwendung³. Sie bedarf sorgfältiger Einhaltung der Versuchsbedingungen, insbesondere der Temperatur, da sich aus Alkohol und Schwefelsäure unter ähnlichen Bedingungen auch die Äthylene und Dialkylsulfate bilden. Zur Verbesserung der Ausbeute wurde daher ein Zusatz von Bleisulfat⁴ oder Aluminiumsulfat⁵ als weitere Katalysatoren vorgeschlagen, die ein Herabsetzen der Reaktionstemperatur gestatten. Aber auch so läßt sich diese Reaktion in ihrer einfachsten Form nur auf die niederen Glieder der aliphatischen Alkohole, etwa bis zum Propyläther, anwenden, während für die höheren Glieder erheblich mildere Entwässerungsbedingungen notwendig sind⁶.

Für die Darstellung von Phenoläthern kommt die Schwefelsäuremethode nicht in Frage, da die Phenole unter den Reaktionsbedingungen bereits sulfoniert⁷ werden.

¹ LINNEMANN: Liebigs Ann. Chem. **133**, 14 (1865). — STOBBE: Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1967 (1901). — NEF: Liebigs Ann. Chem. **298**, 235 (1897).

² Eigene Beobachtung.

³ Praktische Anwendungsbeispiele: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 134. Leipzig 1930. ⁴ SCHLATTER: Chem. Zbl. **1921 I**, 349.

⁵ SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **151**, 392 (1910).

⁶ Zum Beispiel für den Di-iso-amyläther: SCHRÖTER, SONDAG: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1924 (1908). — SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **181**, 698 (1925); **182**, 612; **183**, 830 (1926). — Praktische Anwendungsbeispiele: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 135. Leipzig 1930. — GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 124. Leipzig 1940.

⁷ Vgl. Abschnitt Substitution, S. 284.

Ähnlich wie Schwefelsäure wirken ihre organischen Derivate¹, die **Benzol-** oder in neuerer Zeit meistens die **p-Toluolsulfosäure**, die **Naphthalinsulfosäure** und die **Methionsäure**², die häufig zur Verätherung empfindlicher Alkohole verwandt werden, da sie im Gegensatz zu Schwefelsäure nicht oxydierend wirken. Statt der freien Säuren kann man auch ihre Chloride, z. B. *Toluolsulfochlorid*, verwenden, die sich mit den Alkoholen leichter zu den intermediär auftretenden Sulfo-estern umsetzen. Auf diesem Wege läßt sich z. B. Di-isoamyläther in 75proz. Ausbeute aus Isoamylalkohol erhalten³. Allerdings liegt hier keine katalytische Reaktion mehr vor.

Neben Schwefelsäure und den Sulfonsäuren ist die Verwendung anderer anorganischer Säuren zur Verätherung nur von untergeordneter Bedeutung. So kann man die leichter reagierenden aromatischen Alkohole auch mit **Kaliumbisulfat**⁴ veräthern, während aliphatische Alkohole bei den dann erforderlichen hohen Temperaturen ausschließlich Olefine bilden. **Salzsäure** ist bereits ein erheblich schwächerer Katalysator als Schwefelsäure und nur zur Verätherung einiger weniger Naphthole und Oxyanthracene geeignet⁵. Auch mit **Phosphorsäure**⁶ und selbst mit **Arsensäure**⁷ kann man aus Alkoholen Äther herstellen, doch ist deren veräthernde Wirkung nur noch sehr gering.

Neben den eigentlichen Säuren können schließlich noch gewisse Metallhalogenide, wie **Zink-** oder **Aluminiumchlorid**, zur Verätherung von Alkoholen herangezogen werden, doch dürfte es sich auch hier im Prinzip um eine Säurenkatalyse handeln, da diese aktiven Metallchloride nach MEERWEIN⁸ mit Alkoholen und anderen Sauerstoffverbindungen komplexe Säuren von ziemlicher Stärke bilden. Eine Reihe derartiger zur Verätherung von Alkoholen geeigneter Katalysatoren wurden von NEF⁹ zusammengestellt.

b) Die Kontaktkatalyse. Außer durch Säuren kann die Abspaltung von Wasser aus Alkoholen auch in der Gasphase durch Kontaktsubstanzen bewirkt werden. Es handelt sich vielfach um die gleichen Katalysatoren, die bei höherer Temperatur die Wasserabspaltung zu Äthylen begünstigen, so daß man die Reaktionstemperatur und sonstigen Bedingungen sehr sorgfältig einhalten muß. So entsteht z. B. beim Überleiten von Äthylalkoholdämpfen über **Aluminiumoxyd** bei 240 bis 250° noch im wesentlichen der Diäthyläther, bei 300° aber schon hauptsächlich Äthylen¹⁰, während Methylalkohol infolge der Unmöglichkeit der Olefinbildung auch bei 300° ausschließlich den Dimethyläther liefert.

Für höhere Alkohole ist das Verfahren in dieser Form unbrauchbar, weil die Verätherungstemperaturen zu hoch liegen. Bei Verwendung von bei 150° entwässertem **Alaun** jedoch findet die Verätherung bereits bei 150—200° statt, so daß die Äthylenbildung weitgehend ausgeschaltet werden kann, und z. B. Diamyl- und Diallyläther noch in 28- bzw. 40proz. Ausbeute entstehen¹¹. Auch bei der Verätherung in Gegenwart von **Aluminiumoxyd**, **Thoriumoxyd** oder **Aluminiumsulfat** unter *Druck* bei 260—265° tritt die Äthylenbildung stark zurück¹².

¹ KRAFFT: Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2829 (1893). — DRP. 69115.

² SCHRÖTER, SONDAG: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1921 (1908). — SCHRÖTER: Liebigs Ann. Chem. **418**, 200 (1918).

³ SCHORIGIN, MAKAROFF-SEMLJANSKI: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1294 (1932).

⁴ SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **188**, 1073 (1929).

⁵ LIEBERMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 1427 (1882). — LAMPE: Ebenda **42**, 1415 (1909). — DIENEL: Ebenda **38**, 2864 (1905). — DRP. 137730.

⁶ Amer. P. 1733721, Chem. Zbl. **1930 I**, 2005.

⁷ BEILSTEIN 4. Aufl., Bd. 1, S. 315. ⁸ Liebigs Ann. Chem. **455**, 227 (1927).

⁹ NEF: Liebigs Ann. Chem. **318**, 55 (1901). — Vgl. auch E. P. 350010, Chem. Zbl. **1931 II**, 1753.

¹⁰ SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **148**, 227 (1909); Ann. Chimie (8) **25**, 449 (1912). — PEASE, YUNG: J. Amer. chem. Soc. **46**, 390 (1924).

¹¹ MAILHE, GODON: Chem. Zbl. **1920 I**, 364, 561; **III**, 239. — DRP. 278777.

¹² F. P. 701335, Chem. Zbl. **1931 II**, 311; E. P. 332756, ebenda **1930 II**, 2705; vgl. auch E. P. 403402, ebenda **1934 I**, 2194.

Phenoläther kann man ebenfalls mit Hilfe einer Kontaktreaktion gewinnen, jedoch infolge der Reaktionsträgheit der Phenole erst bei viel höherer Temperatur. Die verschiedene Reaktionsfähigkeit aromatischer und aliphatischer Oxyverbindungen wirkt sich hier insofern günstig aus, als sie zum Aufbau gemischt aromatisch-aliphatischer Äther herangezogen werden kann. So entstehen z. B. beim Leiten eines Gemisches von Phenol- und Alkoholdämpfen über Thoriumoxyd bei 390—420° die Mischäther, während die Diphenylätherbildung erst zwischen 400 und 500° vor sich geht¹.

Auch Aluminiumoxyd wurde als Katalysator für diese Reaktion vorgeschlagen², über welches die Phenole, bzw. die Phenol-Alkohol-Gemische, unter Druck, zum Teil oberhalb der kritischen Temperatur, geleitet werden, um Olefinbildung und ähnliche Nebenreaktionen zu vermeiden. Als letzte Katalysatorgruppe sind schließlich noch Silicagel und andere kieselensäurehaltige Oberflächenkatalysatoren zu erwähnen, die unter erhöhtem Druck bereits bei 350° die Bildung von Diaryläthern aus Phenolen bewirken³.

Nicht mehr streng als katalytische Reaktion kann die Ätherbildung aus Alkohol und Alkoholat (bzw. Phenolat) in Gegenwart von Kohlenoxyd angesehen werden, die bei 150—180° unter 50 at Druck vor sich geht, und die wahrscheinlich über den in diesem Fall als Methylierungsmittel wirkenden Ameisensäureester als Zwischenprodukt verläuft⁴. Durch Zusatz von Natriumäthylat oder Formiat wird die Reaktion nochmals katalytisch beschleunigt.

2. Durch Säure-Abspaltung aus Alkoholen und Estern starker Säuren.

Hierher gehören die bekannten Alkylierungsreaktionen, die nach folgender Gleichung verlaufen:



Es handelt sich danach im Prinzip um die zweite Teilreaktion der unter 1 beschriebenen Säurenkatalyse. Infolge des gegenüber dem Alkohol meist wesentlich höheren Preises der Alkylester (bzw. Halogenide) ist dieses Verfahren gegenüber dem ersten wesentlich teurer. Dagegen besitzt es den großen Vorteil, daß man unter viel milderen Bedingungen arbeiten, also auch empfindliche Alkohole umsetzen kann, und vor allem, daß sich nach diesem Verfahren auch verschiedene Alkohole unter Bildung von Mischäthern miteinander veräthern lassen. Da sich die Ester (bzw. Halogenide) meist von den einfachen Alkylradikalen ableiten, die dann häufig in komplizierte Alkohole, z. B. Kohlenhydrate, eingeführt werden, spricht man allgemein von „Alkylierungsreaktion“ und „Alkylierungsmitteln“.

Auch diese Reaktion verläuft im allgemeinen so träge, daß sie nur mit Katalysatoren durchgeführt wird, es sei denn, man arbeitet bei höherer Temperatur, wie z. B. oben unter 1. Lediglich, wenn das das Halogen tragende Kohlenstoffatom besonders aktiviert ist, wie im Triphenylchlor- oder Brommethan⁵, findet bereits beim Stehen oder Umkrystallisieren aus alkoholischer Lösung Verätherung statt.

Als Reaktionsbeschleuniger kommen nur basische Mittel in Betracht, die wahrscheinlich zunächst Alkoholate bilden, die sich dann besser als die freien Alkohole mit den Alkylierungsmitteln umsetzen. Ihre Wirkung beruht im wesentlichen auf einer Gleichgewichtsverschiebung durch Wegfangen der bei der Reaktion frei werdenden Säure, ist also strenggenommen nicht katalytisch. Doch

¹ SABATIER, MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **151**, 359, 492 (1910); **155**, 260 (1922). — Vgl. auch BRINER, BRON-STALET, PAILLARD: Helv. chim. Acta **15**, 619 (1932).

² Amer. P. 1873537, Chem. Zbl. **1933 II**, 3758.

³ DRP. 530736, Chem. Zbl. **1931 II**, 3545.

⁴ ZERBE: DRP. 563969, Chem. Zbl. **1933 II**, 441.

⁵ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chimie. (6) **1**, 502, 503 (1884).

wird ohne Zweifel durch das Alkali die sonst nur sehr träge verlaufende Gleichgewichtseinstellung auch echt katalytisch beschleunigt. Auch durch Änderungen der Solvatationseigenschaften des Wassers kann unter Umständen das Alkali katalytisch einwirken:

So werden z. B. Phenole und auch aliphatische Alkohole mit Dimethylsulfat in 30proz. Natronlauge bedeutend rascher methyliert als in nur 10proz. Lauge¹, obgleich in beiden Fällen die Zahl der ausschließlich reagierenden Phenolat-ionen annähernd gleich groß sein dürfte. Da die OH-Ionen sich selbst nicht an der Reaktion beteiligen, kann ihre Wirkung nur katalytisch bedingt sein und ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Phenolat-ionen mit ihrer lipophilen Phenylgruppe in der gegenüber der verdünnten Lauge verstärkt lipophoben konzentrierten Natronlauge an die Phasengrenzfläche zwischen der Natronlauge und den lipophilen Dimethylsulfattröpfchen gedrängt und hier bevorzugt methyliert werden².

a) *Alkylhalogenid und Alkoholat (Phenolat)*. Dieses Verfahren wird meistens in der Form durchgeführt, daß man entweder das trockene Alkoholat im Alkylhalogenid suspendiert und erwärmt, oder daß man eine Alkoholatlösung mit dem Halogenalkyl vermischt und dann erhitzt³. Bei komplizierteren Alkoholen, wie z. B. partiell substituierten Zuckern, ist die Alkoholatbildung schwieriger und kann durch Umsetzung mit Natrium in indifferenten Lösungsmitteln, wie Dioxan⁴ oder flüssigem Ammoniak⁵, sowie auch durch Zersetzen von Grignard-Verbindungen⁶ bewirkt werden.

Die Bildung des Alkoholats kann ferner intermediär erfolgen durch Verwendung alkoholischer Kalilauge⁷ oder einer Suspension von Alkalikarbonat⁸ oder Alkali-hydroxyd⁹ in dem betreffenden Alkohol. Ja selbst die zweifache Alkylierung des Wassers zum symmetrischen Äther ist möglich, wie z. B. die Bildung von Dibenzyläther beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Ätznatron auf 180—200° zeigt¹⁰, eine Reaktion, deren Ausbeute in neuerer Zeit durch Zusatz von Polyalkoholen, wie z. B. von Glykol¹¹ als Katalysator wesentlich gesteigert werden konnte.

Auch diese Reaktion neigt sehr zu Nebenreaktionen, insbesondere zur Bildung von Olefinen, deren wichtigste Darstellungsmethode ebenfalls auf der Einwirkung von Alkoholat auf Halogenverbindungen beruht. Doch läßt sich unter Umständen durch Auswahl geeigneter Alkoholate, wie z. B. von Magnesiumalkoholat¹², die Olefinbildung wesentlich herabdrücken. Oder man wendet bei Mischäthern die mehr zur Abspaltung neigende Alkylkomponente, z. B. stets tertiäre Alkylverbindungen, als Alkoholat an, und die andere Seite als Alkylhalogenid. Ausschließliche Ätherbildung findet stets bei den Methylierungs- und Benzylierungsreaktionen statt, da hier keine Olefine entstehen können.

Bei entsprechend erhöhter Temperatur setzen sich nach diesem Verfahren auch die sonst so reaktionsträgen aromatischen Halogenverbindungen mit Phe-

¹ ULLMANN, WENNER: Liebigs Ann. Chem. **327**, 114 (1903); vgl. auch S. 297.

² KLAGES und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **547**, 19, 20 (1941).

³ Praktische Anwendungsbeispiele: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 141ff. Leipzig 1930.

⁴ FREUDENBERG und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **494**, 57 (1932).

⁵ FREUDENBERG, BOPPEL: Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2505 (1938). — HENDRICKS, RUNDLE: J. Amer. chem. Soc. **60**, 2563 (1938). — Amer. P. 2234200, Chem. Zbl. **1941 II**, 2734.

⁶ HOUBEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1736 (1906).

⁷ NEF: Liebigs Ann. Chem. **318**, 7 (1901).

⁸ CLAISEN: Liebigs Ann. Chem. **401**, 29 (1913).

⁹ Amer. P. 1459177, Chem. Zbl. **1925 II**, 1224.

¹⁰ DRP. 343930, Chem. Zbl. **1922 II**, 700.

¹¹ Amer. P. 2237241, Chem. Zbl. **1941 II**, 2868.

¹² DIELS, BLUMBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 2847 (1911). — CERCHEZ: Bull. Soc. chim. France (4) **43**, 762 (1928).

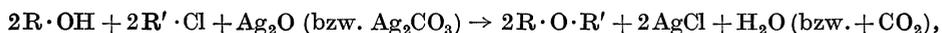
nolen unter Bildung rein aromatischer Äther um¹. Die Reaktion geht bereits bei 200° vor sich und wird am zweckmäßigsten durch Zusatz von etwas **Kupferpulver** katalysiert.

Lediglich aromatische Halogenverbindungen mit o- oder p-ständigen Nitrogruppen sind wesentlich reaktionsfähiger und lassen sich auch bei normaler Temperatur bzw. mäßiger Erwärmung mit Alkoholen oder Alkoholaten veräthern². Eine Ausnahme bilden hier allerdings die Nitrofluorverbindungen, die auch in Gegenwart von Kupferpulver erst bei 200°, wie die normalen Arylhalogenide, mit Phenolaten zu Diaryläthern umgesetzt werden können³.

Von besonderer Bedeutung für die Verätherung mit Alkylhalogeniden sind neben den Alkali-alkoholaten die Silberderivate als *Kondensationsmittel* geworden, da sich Silberverbindungen infolge der großen Affinität des Silbers zu den Halogenen besonders leicht zur Umsetzung bringen lassen. Auch reagieren die Silbersalze tautomerer Substanzen, wie z. B. AgNO₂, infolge der nicht vollständig ionogenen Bindung des Silbers häufig ganz anders wie die entsprechenden Alkalisalze⁴. So werden z. B. die im wesentlichen nur in der Enolform vorliegenden m-Polyphenole, wie Phloroglucin und Orcin, nur in Gegenwart von Silberoxyd O-methyliert, während aus den Alkaliderivaten kernsubstituierte Derivate entstehen⁵.

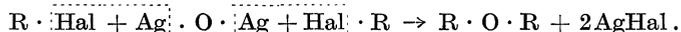
Zu allgemeiner Bedeutung gelangte die Silbermethode jedoch erst dann, als es PURDIE und Mitarbeitern gelang, die schwierige Darstellung der Silberalkoholate durch Zusatz von Silberoxyd zu der Lösung des Alkohols in dem hier gleichzeitig als Lösungsmittel dienenden Alkylhalogenid zu umgehen⁶. Bei gegen Oxydationsmittel empfindlichen Substanzen, wie z. B. bei den Kohlenhydraten, nimmt man besser Silbercarbonat als Kondensationsmittel. Methylalkohol selbst wird unter den Reaktionsbedingungen auffallend wenig angegriffen, so daß man ihn bei Methylierung von in Methyljodid schwerlöslichen Alkoholen, wie z. B. von Glykosiden, direkt als Lösungsmittel verwenden kann⁷.

Da bei dieser Reaktion Wasser entsteht:



das häufig die vollständige Umsetzung verhindert, bzw. mehr als die stöchiometrische Menge Alkylhalogenid umsetzt, muß man die Reaktion mehrmals wiederholen oder bei schwer zu veräthernden Verbindungen, wie z. B. den Tetra-acetylzuckern bei den Disaccharidsynthesen, letztere in Gegenwart von Calciumchlorid oder anderer wasserentziehender Mittel ausführen⁸.

In dem speziellen Fall der Darstellung symmetrischer Äther lassen sich auch 2 Moleküle Alkylhalogenid direkt mit Silberoxyd zum Äther umsetzen⁹:



¹ ULLMANN, SPONAGL: Liebigs Ann. Chem. **350**, 85 ff. (1906). — REILLY und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] **1927**, 67.

² RAIFORD, COLBERT: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2652 (1926).

³ RARICK, DAINS: J. Amer. chem. Soc. **55**, 1289 (1933).

⁴ So bilden z. B. Alkylhalogenide nur mit Silber- und Mercuronitrit Nitroverbindungen [vgl. z. B. BEWAD: Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, Ref. 571 (1892), ausführliche Darstellung: Abschnitt Substitution, S. 277], mit Alkalinitrit dagegen ausschließlich die Salpetrigsäureester [KAUFLER, POMERANZ: Mh. Chem. **22**, 492 (1901)].

⁵ HERZIG, ZEISEL: Mh. Chem. **10**, 144 (1889); **11**, 291 (1890). — ERTHAL: Ebenda **32**, 491 (1911). — Vgl. auch OTT, NAUEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 924 (1922). — Über weitere Möglichkeiten der O-Alkylierung vgl. FREUDENBERG: Liebigs Ann. Chem. **433**, 230 (1923).

⁶ J. chem. Soc. [London] **75**, 157, 485 (1899); **79**, 957 (1901). — IRVINE, PATERSON: Ebenda **105**, 915 (1914) u. a.

⁷ PURDIE, IRVINE: J. chem. Soc. [London] **83**, 1030 (1903); **85**, 1058 (1904) u. a.

⁸ Ausführliche Darstellung vgl. S. 311—312.

⁹ WURTZ: Ann. Chimie. (3) **46**, 222 (1856). — NEF: Liebigs Ann. Chem. **335**, 238 (1904).

Statt der nur schwer darstellbaren Silberalkoholate kann man auch die entsprechenden *Thallium*(I)-Verbindungen verwenden¹, die den Vorteil der leichteren Bildung, der geringeren Oxydationswirkung und, gegenüber der Silberoxydmethode, des Nichtauftretens von Reaktionswasser aufweisen.

Als letztes Kondensationsmittel kommen schließlich noch tertiäre Basen in Betracht, jedoch nur in dem Spezialfall, daß das Alkylhalogenid nicht zur Bildung quartärer Salze befähigt ist². Das wichtigste hierher gehörende Beispiel ist die Einführung der Triphenylmethylgruppe in primäre Alkohole, die mit „Trityl“-chlorid in Gegenwart von Pyridin bereits in der Kälte vor sich geht³.

b) *Dialkylsulfat und Alkali*. Wegen des niederen Preises von Dimethyl- und auch noch Diäthylsulfat gegenüber den teuren Alkylhalogeniden kommt diesen Substanzen die größte Bedeutung als Alkylierungsmittel zu, vor allem in der Technik. Ein weiterer Vorteil ist ihre Anwendbarkeit in wässriger Lösung bzw. Suspension, so daß man auf die Darstellung der Alkoholate völlig verzichten kann. Meistens läßt man Dimethylsulfat zu der Lösung des Alkohols (bzw. Phenols) in Alkali langsam zutropfen, bei empfindlichen Substanzen zuweilen auch gleichzeitig Dimethylsulfat und konzentrierte Alkalilauge zu der wässrigen Lösung der Substanz⁴.

Besonders geeignet sind die Dialkylsulfate zur Alkylierung von Phenolen⁵, da hier auch bei größerem Alkaliüberschuß fast ausschließlich die Phenoläther entstehen, ohne daß eine wesentliche Verseifung des Dialkylsulfates stattfindet. In der Kälte tritt meistens nur eine der Alkylgruppen unter Bildung der wesentlich beständigeren Alkylschwefelsäure in Reaktion; doch gelingt es meistens, durch Erwärmen auch den zweiten Alkylrest noch quantitativ mit dem Phenol umzusetzen:



Auch mit Alkylschwefelsäuren allein kann man bei höherer Temperatur Alkylierungen ausführen⁶. Abgesehen von dem niedrigeren Preis der Alkylschwefelsäuren bietet dieses Verfahren vor allem den Vorteil der geringeren Giftigkeit.

Bei Alkali-empfindlichen Phenolen, vor allem bei den leicht ketsierbaren Polyphenolen, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, von den Acetylverbindungen auszugehen, die bei der Verseifung in statu nascendi methyliert werden und daher ausschließlich in der Enolform reagieren⁷.

Bedeutend schwieriger ist es dagegen, alkoholische OH-Gruppen mit Dimethylsulfat zu veräthern, da sie sich viel langsamer umsetzen, und zwar größenordnungsmäßig etwa gleich schnell wie die zur Überführung in die Alkoholate benötigten OH'-Ionen. Infolgedessen wird immer ein großer Teil des Dimethyl-

¹ FEAR, MENZIES: J. chem. Soc. [London] 1926, 937.

² HENRY: Chem. Zbl. 1904 I, 1065.

³ Zusammengefaßte Literatur: HELFERICH: Z. angew. Chem. 41, 871 (1928). — Praktische Beispiele: HELFERICH, MOOG, JÜNGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 875ff. (1925). ⁴ HAWORTH, LEITCH: J. chem. Soc. [London] 113, 194 (1918).

⁵ ULLMANN, WENNER: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 2476 (1900); Liebigs Ann. Chem. 327, 114 (1903) u. a. — Praktische Anwendungsbeispiele: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 151ff. Leipzig 1930; Org-Syntheses, Sammelband, S. 50. — GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 244. Leipzig 1940.

⁶ WITT, SCHNEIDER: Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 3173 (1901). — GRAEBE: Liebigs Ann. Chem. 340, 208 (1905) u. a.

⁷ FREUDENBERG: Liebigs Ann. Chem. 433, 230 (1923).

sulfats verseift, so daß man es in großem Überschuß anwenden muß. Um nur β -Methylglucosid erschöpfend zu methylieren, ist es erforderlich, in mehreren Operationen etwa das Zehnfache der theoretisch berechneten Menge Dimethylsulfat (auf nur eine der beiden Methylgruppen bezogen!) und noch mehr Alkali einwirken zu lassen, und gar bei der Darstellung von Trimethylcellulose steigen diese Mengen nochmals auf das Doppelte bis Dreifache an. Trotz dieser ungünstigen Verhältnisse ist aber auch für aliphatische Verbindungen, insbesondere für die Methylierung von Kohlenhydraten, dieses Verfahren am meisten gebräuchlich¹, da es, abgesehen von der viel teureren Methyl-jodid-methode, an geeigneten anderen Methylierungsverfahren mangelt. In dem speziellen Fall der Alkylierung Alkali-unempfindlicher Polysaccharide kann man durch Verwendung von Acetonlösungen der Polysaccharidacetate, denen man Dimethylsulfat und Natronlauge in kleinen Portionen zusetzt, wobei sie sofort nach der Verseifung in statu nascenti methyliert werden, wenigstens teilweise in homogener Phase arbeiten und einen wesentlich günstigeren Umsatz des Dimethylsulfats erzielen². Auch Benzol hat sich als homogenisierendes Zusatzmittel bewährt³.

Lediglich die Methylierung der *aromatischen* Alkohole erfolgt etwas leichter, und zwar steigt die Methylierbarkeit mit der Reaktionsfähigkeit der OH-Gruppe vom Methylalkohol über den Benzylalkohol und Benzhydrol zum Triphenylcarbinol an⁴.

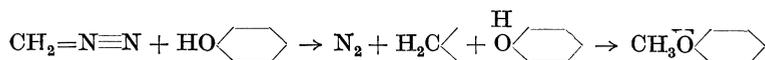
c) *Andere Alkylierungsmittel*. Außer den Estern der Schwefelsäure werden häufig auch die Ester aromatischer Sulfosäuren, insbesondere die der bei der Saccharinfabrikation abfallenden billigen p-Toluolsulfosäure zu Alkylierungsreaktionen herangezogen⁵. Die Vorteile sind die leichtere Darstellungsweise, vor allem der höheren Alkylester, und die größere Beständigkeit der entstehenden Sulfosäure gegen Reduktionsmittel, was unter Umständen für die Alkylierung empfindlicher Alkohole von Bedeutung sein kann.

An sonstigen Alkylierungsmitteln werden vorgeschlagen: 1. Die Trialkylphosphate⁶, die bereits deutlich schwächer reagieren als die entsprechenden Sulfosäure- und besonders Schwefelsäureester, und 2. die Phthalsäureester, die sich mehr für die Alkylierung von Phenolen eignen⁷. Beide Methoden haben jedoch keine große Bedeutung erlangt.

3. Durch Zersetzung von Diazoverbindungen.

Die bei der Zersetzung von Diazoverbindungen intermediär auftretenden Molekülbruchstücke stabilisieren sich meist unter Anlagerung des Lösungsmittels oder anderer anwesender Verbindungen mit aktivem Wasserstoff. Diese Reaktion wird häufig zur Bildung von Äthern herangezogen:

a) *Aliphatische Diazoverbindungen* setzen sich mit Phenolen und Säuren im Sinne folgender Gleichung zu Äther und elementarem Stickstoff um:



Die Reaktion findet nur mit ausgesprochen saurem Wasserstoff statt und kann in einigen Fällen, z. B. bei Verwendung von Diazo-essigester, direkt zu Aciditäts-

¹ HAWORTH und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] **107**, 8 (1915); **113**, 188 (1918) und viele folgende Arbeiten. — Vgl. auch TOLLENS-ELSNER: Handbuch der Kohlenhydrate, S. 28ff. Leipzig 1935.

² HAWORTH, MACHEMER: J. chem. Soc. [London] **1932**, 2270.

³ KLAGES: Liebigs Ann. Chem. **509**, 175 (1934).

⁴ AUWERS: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 533 (1931). — Vgl. auch v. BRAUN und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2847 (1930).

⁵ FÖLDI: Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1839 (1920). — DRP. 131 980, 243 649.

⁶ NOLLER, DUTTON: J. Amer. chem. Soc. **55**, 424 (1933).

⁷ KING, WRIGHT: J. chem. Soc. [London] **1939**, 1168.

messungen herangezogen werden¹. Infolgedessen lassen sich auf diesem Wege im allgemeinen nur die Äther der schwach sauren Phenole und Enole gewinnen².

Auch hier ist es bei einigen Polyphenolen besser, von ihren Acetylverbindungen auszugehen, die durch zugesetztes Piperidin gespalten und anschließend in statu nascendi methyliert werden³. Bei Konstitutionsbestimmungen von partiell veresterten Phenolen durch Methylierung der freien Hydroxylgruppe mit Diazomethan muß man beachten, daß bei dieser Reaktion unter Umständen auch Acetylwanderungen eintreten können⁴.

Aliphatische Alkohole werden dagegen von Diazomethan so langsam angegriffen, daß sie für kurze Zeit sogar als Lösungsmittel für andere Methylierungen verwandt werden können. Immerhin reagieren sie etwas, und es ist z. B. möglich, in Glucose nach tagelangem Stehen in ätherischer Diazomethanlösung (in fein verteilter Suspension) im ganzen etwa eine Methylgruppe einzuführen⁵.

In neuerer Zeit ist es gelungen, auch diese Reaktion katalytisch zu beeinflussen. So können nach MEERWEIN und HINZ⁶ Alkohole befriedigend methyliert werden, wenn man sie in Gegenwart von aciditätserhöhenden Komplexbildnern, wie $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_3$ und zum Teil auch Säuren, mit Diazomethan behandelt. Doch geht die Reaktion nicht immer glatt, da häufig auch der Katalysator selbst reagiert. In anderen Fällen genügt bereits die Verwendung von Hexan statt Äther als Lösungsmittel⁷, oder die Einführung eines aciditätserhöhenden Substituenten in das Molekül. So läßt sich z. B. freies Glykol mit Diazomethan nicht methylieren, wohl aber Mono-acetyl-glykol⁸. Ebenso werden Weinsäure, Trioxyglutarsäure und ähnliche Oxy-dicarbonsäuren durch Diazomethan, außer der normalen Veresterung der Carboxylgruppen, auch mehr oder weniger vollständig an den alkoholischen Hydroxylgruppen methyliert⁹.

Trotz des relativ geringen Anwendungsbereiches ist die Diazomethanmethode von großer Bedeutung, da sie unter den denkbar mildesten Bedingungen eine quantitative Methylierung auch empfindlicher Phenole gestattet. Doch ist sie sehr teuer und findet infolgedessen nur im Laboratorium zur Methylierung kostbarer Substanzen Anwendung.

Neben Diazomethan wird allenfalls noch Diazoäthan zu analogen Äthylierungsreaktionen verwandt¹⁰, doch entsteht es nach den für Diazomethan üblichen Darstellungsmethoden nur noch in Ausbeuten von etwa 20%. Höhere Diazoparaffine sind auf diesem Wege überhaupt nicht mehr erhältlich, doch ist es in neuerer Zeit gelungen, über die Anlagerungsverbindungen primärer Amine an Mesityloxyd die ganze Reihe der höheren Homologen des Diazomethans (einschließlich der Vinyl- und Propenyl-derivate) darzustellen¹¹. Sie sind in gleicher Weise, wie Diazomethan, zu Alkylierungsreaktionen befähigt, werden praktisch jedoch noch wenig angewandt.

b) *Aromatische Diazoniumsalzlösungen* reagieren bekanntlich beim Verkochen in ähnlicher Weise mit dem meist als Lösungsmittel dienenden Wasser zu Stickstoff und Phenolen. Bei der Zersetzung in alkoholischer Lösung entstehen in analoger

¹ FRAENKEL: Z. physik. Chem. **60**, 202 (1907).

² v. PECHMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 857 (1895). — Praktische Beispiele vgl. HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 158 ff. Leipzig 1930.

³ NIERENSTEIN: J. Amer. chem. Soc. **52**, 4012 (1930).

⁴ KUBOTA, PERKIN: J. chem. Soc. [London] **127**, 1889 (1925).

⁵ Eigene, nicht veröffentlichte Versuche. — Vgl. auch L. SCHMID, ZENTNER: Mh. Chem. **49**, 111 (1928). ⁶ Liebigs Ann. Chem. **484**, 1 (1930).

⁷ MEERWEIN, BERSIN: Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1006 (1929). — Vgl. auch Abschnitt Substitution S. 259.

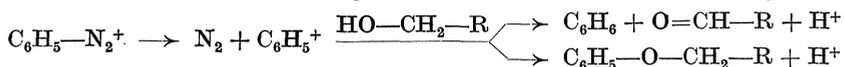
⁸ NIERENSTEIN: Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1820 (1927).

⁹ SCHMIDT und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 2120, 2127 (1934); **74**, 33 (1941).

¹⁰ v. PECHMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2643 (1898).

¹¹ KENNER und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] **1933**, 363; **1935**, 286.

Reaktion Phenoläther, doch verläuft die Reaktion nicht ausschließlich in dieser Richtung, sondern der Alkohol wirkt auch reduzierend auf das intermediär entstehende Radikal ein unter Bildung von Kohlenwasserstoff und Aldehyd:



Während beim Methylalkohol noch zum größten Teil der Äther entsteht, überwiegt bereits beim Äthylalkohol und noch mehr bei den höheren Alkoholen die zweite Reaktion, so daß dieser Möglichkeit keine große praktische Bedeutung zukommt¹.

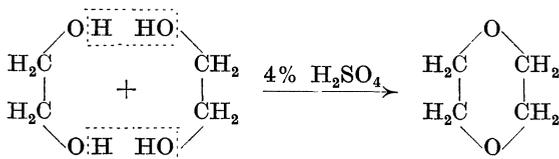
4. Sonstige Reaktionen.

An weiteren Reaktionen sind vor allem die Anlagerung von Alkoholen an Mehrfachbindungen² und die partielle Abspaltung von Alkoholen aus Acetalen zu Enoläthern³ zu erwähnen, die von großer praktischer Bedeutung sind, jedoch an anderer Stelle dieses Buches eingehend behandelt werden.

5. Cyclische Äther.

Cyclische Äther werden prinzipiell nach den gleichen Methoden gewonnen wie die acyclischen, doch ergeben sich Abweichungen hinsichtlich der Bedeutung der verschiedenen Reaktionen. Eine starke Abhängigkeit der Anwendbarkeit der einzelnen Verfahren von der Ringweite des Äthers, etwa wie bei den Lactonen⁴, wird nicht beobachtet. Auch sind Äther mit erheblich kleineren Ringen bekannt, bis herab zum Äthylenoxyd. Trotzdem wird auch hier eine gewisse Bevorzugung 5- und 6gliedriger Ringe beobachtet, wie z. B. aus der Bildung von Dioxan hervorgeht, das statt Äthylenoxyd beim Versuch der intramolekularen Verätherung des Glykols entsteht. Die Oxo-cyklo-desmotropie der Kohlenhydrate deutet darauf hin, daß bei den Äthern, ebenfalls im Gegensatz zu den Lactonen, die 6-Ringe stabiler sind als die 5-Ringe⁵.

Die für die Darstellung niedriger Äther wichtigste Reaktion durch Wasserabspaltung unter dem katalytischen Einfluß von Schwefelsäure spielt hier nur eine untergeordnete Rolle und führt lediglich bei Verwendung von 1,4- und 1,5-Poly-methylen-glykolen zum Ziel⁶. Bei Verwendung von Äthylenglykolen entstehen dagegen aus zwei Molekülen Glykol cyclische Di-äther, wie z. B. das technisch wichtige Dioxan⁷:



Bei weitem die größte Bedeutung für die Darstellung cyclischer Äther kommt der *Halogenwasserstoffabspaltung* aus Alkylen-chlorhydrinen⁸ durch Auftropfen-

¹ REMSEN und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 65 (1885); Amer. chem. J. 8, 243 (1886). — HANTZSCH und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 3337 (1901); 36, 2061 (1903). — CAMERON: Amer. chem. J. 20, 229 (1898).

² Vgl. Abschnitt SEKA, S. 71. ³ Vgl. Abschnitt ULMANN, S. 182. ⁴ Vgl. S. 332.

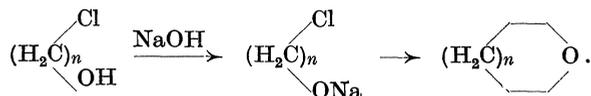
⁵ Zusammenfassende Darstellung vgl. TOLLENS-ELSNER: Handbuch der Kohlenhydrate, S. 19ff. Leipzig 1935. — HAWORTH: The constitution of sugars, S. 34ff. London 1929. U. a.

⁶ LIPP: Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 2569 (1889). — DEMJANOW: J. russ. physik.-chem. Ges. 22, 389 (1890). — BEILSTEIN: 4. Aufl., Bd. 17, S. 12.

⁷ FAWORSKI: J. russ. physik.-chem. Ges. 38, 741 (1906); Chem. Zbl. 1907 I, 15. — Praktische Labor.-Vorschrift: WAGNER, SIMONS: J. chem. Educat. 13, 265 (1936).

⁸ ROITNER: Mh. Chem. 15, 665 (1894). — DERICK, BISSEL: J. Amer. chem. Soc. 38, 2483 (1916). — Vgl. auch FREUDENBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 2034 (1914).

lassen auf festes *Alkali* zu, die eine intramolekulare Alkylierung darstellt und für sämtliche Ringweiten universell anwendbar ist:



Zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen ist es zweckmäßiger, statt der freien Chlorhydrine die an der OH-Gruppe acetylierten Verbindungen auf das Alkali einwirken zu lassen, die dann intermediär zu den Chlorhydrinen verseift werden.

Schließlich kann man auch cyclische Äther direkt aus den *Dihalogenparaffinen* durch Umsetzung mit Zinkoxyd und Wasser bei höherer Temperatur erhalten¹ wobei intermediär ebenfalls die oben als Zwischenstufen angenommenen Halogenalkoholate entstehen.

II. Spaltung².

1. Hydrolyse.

Die Äther gehören zu den gegen hydrolytische Einflüsse beständigsten Verbindungen und lassen sich daher ohne Katalysatoren überhaupt nicht aufspalten. Eine Ausnahme macht lediglich das in diesem Zusammenhang weniger interessierende Äthylenoxyd, dessen stark gespanntes Ringsystem bereits spontan ohne weitere Katalysatoren durch Wasser, Amine, Alkohol usw. aufgesprengt wird. Für die eigentliche Ätherhydrolyse unterscheidet man:

a) *Saure Katalyse*. Wie die Ätherbildung, so wird auch die Gegenreaktion, die Hydrolyse, vor allem durch Säuren katalysiert. Infolge der außerordentlichen Beständigkeit der Ätherbindung wirken diese allerdings in wässriger Lösung außerordentlich langsam, und es beträgt z. B. nach SKRABAL³ die Halbwertszeit der hydrolytischen Spaltung des Diäthyläthers in 1 n Salzsäure bei 25° etwa 2 Jahre.

Bei Temperaturen unter 100° reagieren die Säuren mit annehmbarer Geschwindigkeit daher nur in ihrer konzentriertesten Form, so daß man nicht mehr von einer hydrolytischen Spaltung sprechen kann: So bildet z. B. konzentrierte Schwefelsäure mit Äther, ähnlich wie mit Wasser, unter Erwärmen eine Additionsverbindung, die sich dann weiter zu Alkylschwefelsäure und Alkohol umsetzt. Erstere reagiert häufig weiter und kann, z. B. beim Zusatz von Eisessig, auf diesen wieder veresternd wirken⁴. Besonders leicht reagiert absolute Salpetersäure mit aliphatischen Äthern, die sie bereits bei -15° unter Bildung von Äthylnitrat und Alkoholen aufspaltet⁵. Doch ist diese Methode wegen der möglichen Nebenreaktion praktisch ohne Bedeutung.

Die Spaltung mit Halogenwasserstoffsäuren erfolgt erheblich schwieriger, weil diese im allgemeinen weder sehr konzentriert, noch bei hoher Temperatur zur Anwendung gebracht werden können. Aus diesem Grunde wird nur die Jodwasserstoffsäure, die die konzentriertesten und am höchsten siedenden wässrigen Lösungen bildet, direkt zur Ätherzersetzung herangezogen. Die bekannteste Anwendung ist die ZEISELSche Methoxybestimmung⁶, die für alle Alkyläther,

¹ ALLAN, HIBBERT: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1400 (1934).

² Fortschrittsbericht über Aufspaltung aromatischer Äther vgl. LÜTTRINGHAUS SÄÄF: Angew. Chem. **51**, 915 (1938).

³ SKRABAL, AIROLDI: Mh. Chem. **45**, 13 (1924).

⁴ WOHL, BERTHOLD: Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2177 (1910).

⁵ VAN ALPHEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49**, 492 (1930).

⁶ Ausführliche Beschreibung: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie Bd. 3, S. 185 ff. Leipzig 1930. — HANS MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung, 6. Aufl., S. 598 ff. Wien 1938.

nicht aber Diaryläther anwendbar ist¹. Als Reaktionsprodukte entstehen im allgemeinen bei aliphatischen Äthern auf beiden Seiten die Jodide, bei Phenoläthern Alkyljodid und freies Phenol. Außerdem muß mit Reduktionswirkungen gerechnet werden.

Mit wässriger Chlor- und Bromwasserstoffsäure läßt sich dagegen eine Ätherspaltung nur im geschlossenen Rohr erzielen². Lediglich in Eisessig als Reaktionsmedium in Anwesenheit von nur wenig Wasser genügt auch längeres Erhitzen am Rückfluß³. Um bei diesen Säuren eine rein acidolytische Spaltung zu erreichen, muß man im Gegensatz zur Jodwasserstoffsäure in völlig wasserfreiem Medium arbeiten⁴. Das hierbei nur schwer zu vermeidende Arbeiten unter Druck kann man nach einem sehr eleganten Verfahren von KLEMENC⁵ umgehen, indem man die Phenoläther durch Zusammenschmelzen und Erhitzen mit salzsaurem Anilin oder ähnlichen Salzen zerlegt, wobei die aliphatische Komponente als flüchtiges Alkylchlorid aus dem Gleichgewicht entweicht. Hier wird die erforderliche Konzentrierung und Temperaturbeständigkeit der Salzsäure durch Bindung an das Anilin erreicht. Ähnlich kann man auch mit Pyridinhydrochlorid oder Bromid Ätherspaltungen durchführen⁶.

Setzt man dagegen der Halogenwasserstoffsäure noch weitere Katalysatoren zu, wie Schwefelsäure⁷, **Zink-** oder **Eisenchlorid**⁸, sowie **organische Basen**⁹, so lassen sich auch mit Chlor- und Bromwasserstoffsäuren aliphatische Äther aufspalten. Eigenartigerweise entstehen in diesem Fall auch in Gegenwart von Wasser nur die entsprechenden Alkylhalogenide.

Nur in wenigen Ausnahmefällen lassen sich Äther wesentlich leichter hydrolysieren, nämlich stets dann, wenn durch entsprechende Substitution die Ätherbindung gelockert wird. So werden z. B. die (auch in ihrer Bildung bevorzugten¹⁰) Triphenyl-methyl-äther schon durch verdünnte **Bromwasserstoffsäure** wieder zerlegt¹¹, was präparativ für ihre Verwendung in der Chemie der Polyoxyverbindungen von außerordentlicher Bedeutung ist. Weiterhin lassen sich im Gegensatz zu den normalen Äthern die Enoläther auffallend leicht, und zwar bereits durch **verdünnte Säuren** in der Kälte hydrolysieren¹². Sie verhalten sich in dieser Beziehung ähnlich wie die im nächsten Abschnitt behandelten Acetale bzw. Halbacetale, und es ist daher leicht möglich, daß dieser auffallende Unterschied dadurch zustande kommt, daß primär die Säure oder Wasser an die Doppelbindung unter Bildung eines Halbacetals angelagert wird, das dann leicht den Alkohol unter Aldehyd- bzw. Ketonbildung abspalten kann. Allerdings entspricht nach kinetischen Messungen von SKRABAL¹³ der Reaktionstyp mehr dem einer reinen Ätherhydrolyse.

Unter Umständen können statt der erwarteten Hydrolyse auch Nebenreaktionen eintreten. So hat ZIEGLER¹⁴ beobachtet, daß Diphenyl-alkyl-carbinol-äther bereits

¹ HOFFMEISTER: Ber. dtsch. chem. Ges. **3**, 747 (1870).

² GRAEBE, MARTZ: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 215 (1903). — SCHOLTZ: Arch. Pharmaz. **253**, 622 (1916); Chem. Zbl. **1916 I**, 709. — LIEBERMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1928 (1909). — SCHNEIDER, SEEBACH: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2301 (1921).

³ STOERMER: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 321 (1908). — SEER, SCHOLL: Liebigs Ann. Chem. **398**, 86 (1913).

⁴ MAYO und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **63**, 426 (1941).

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1371 (1916). — ZOFIN, TSCHECHIKOWADSE: Chem. Zbl. **1933 II**, 3118. ⁶ PREY: Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1219 (1941).

⁷ Amer. P. 2218018, Chem. Zbl. **1941 I**, 1607.

⁸ Amer. P. 2084710, 2100822, 2108937, Chem. Zbl. **1937 II**, 2900; **1938 I**, 3388; **1938 II**, 769.

⁹ DRP. 659927, Chem. Zbl. **1938 II**, 2840. ¹⁰ Vgl. S. 292, 294.

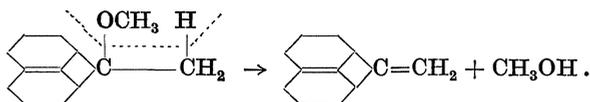
¹¹ HELFERICH, KLEIN: Liebigs Ann. Chem. **450**, 222 (1926).

¹² FAWORSKY: J. prakt. Chem. (2) **37**, 534 (1888).

¹³ Z. physik. Chem., Abt. A **181**, 449 (1938).

¹⁴ ZIEGLER, SCHNELL: Liebigs Ann. Chem. **437**, 228 (1924).

beim Kochen mit Alkohol und Eisessig, also unter sehr milden Bedingungen, unter Abspaltung von Methylalkohol in das entsprechende Äthylen übergeführt werden:



b) *Alkalische Katalyse.* Aliphatische Äther sind gegen Alkali in jeder Form völlig beständig. Aromatische Äther jedoch, die sich von den schwach sauren Phenolen ableiten, zeigen in dieser Beziehung bereits eine erste Annäherung an die Ester und können, allerdings nur unter sehr scharfen Bedingungen (15- bis 24stündiges Erhitzen mit alkoholischem *Alkali* auf 180—200°) gespalten werden¹. Bei 300° wird dann sogar der schon sehr reaktionsträge Diphenyläther durch Alkali hydrolysiert, jedoch nur bis zu einem sich von beiden Seiten einstellenden Gleichgewicht².

Eine gewisse praktische Bedeutung kommt dieser Methode für die Spaltung von Polyphenoläthern zu, da sie unter geeigneten Bedingungen eine partielle Verseifung der Methoxylgruppen gestattet³.

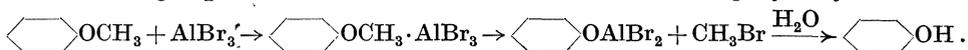
Durch Einführung negativer Gruppen, insbesondere von Nitrogruppen in das Phenol, die ja auch eine Aciditätserhöhung bewirken, tritt eine noch stärkere Annäherung an die Säureester ein, und man kann z. B. Trinitro-anisol (Pikrinsäure-, „ester“) bereits mit *alkoholischem Kali* ja selbst mit Ammoniak verseifen⁴.

Bei höheren Temperaturen über geeigneten Katalysatoren ist schließlich auch eine aminolytische Aufspaltung normaler aromatischer Äther möglich, die jedoch nur für die Darstellung alkylierter Amine von Bedeutung ist und daher an anderer Stelle⁵ ausführlich behandelt wird.

c) *Kontaktkatalyse.* Auch ein reines Kontaktverfahren zur hydrolytischen Ätherzerlegung wurde entwickelt, nach dem man bei etwa 300° und 120 at Druck in Gegenwart eines Mischkatalysators aus 95% Al_2O_3 und 5% NiO aliphatische Äther ohne Säuren durch Wasser allein hydrolysieren kann⁶.

2. Spaltung mit chlorierenden und acetolysierenden Mitteln.

Neben der Hydrolyse läßt sich durch geeignete Katalysatoren auch eine chlorierende Aufspaltung der Äther erreichen. Strenggenommen gehört bereits die obenerwähnte ZEISELSche Methoxylbestimmung hierher. Daneben ist es aber auch möglich, ohne jede Säure, nur durch komplexbildende Metallchloride oder andere Halogenüberträger, Phenoläther zu zerlegen. So entsteht z. B. beim Erhitzen von Anisol mit **Aluminiumchlorid**⁷ auf 120—200° (oder unter noch mildernden Bedingungen mit **Aluminiumbromid**⁸) Methylhalogenid und Aluminium-halogen-phenolat, das dann leicht mit Wasser völlig hydrolysiert:



¹ STOERMER und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1812 (1901); **36**, 3995 (1903).

² K. H. MEYER, BERGIUS: Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 3158 (1914).

³ LIEBERMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 2277 (1886). — DRP. 78 910, 92 651, 162 658.

⁴ CAHOURS: Liebigs Ann. Chem. **69**, 237 (1849). — SALKOWSKY: Ebenda **174**, 257 (1874). — Vgl. auch BLOM: Helv. chim. Acta **4**, 510 (1921).

⁵ Vgl. Abschnitt Substitution, S. 265.

⁶ BALANDIN und Mitarbeiter: Chem. Zbl. **1933 I**, 2359.

⁷ GATTERMANN, HARTMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 3531 (1892). — Ausführliche Literaturangaben vgl. LÜTTINGHAUS, SÄÄF: l. c.

⁸ PFEIFFER und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **460**, 156 (1927); J. prakt. Chem. **147**, 293 (1936). Praktische Anwendungsbeispiele ebenda. — SPÄTH, KAINRATH: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1662 (1938).

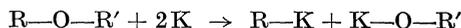
Ähnlich kann man beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid und Pyridin Phenoläther unter Alkylchloridbildung aufspalten¹. Mit Säurebromiden² oder Säurechloriden³ unter der katalytischen Einwirkung von Zinkchlorid oder andern komplexbildenden Metallchloriden⁴, sowie von Bortrifluorid⁵, lassen sich dann auch rein aliphatische Äther zu den entsprechenden Alkylhalogeniden und Säureestern zerlegen, eine Reaktion, die bei höherer Temperatur im Kontaktprozeß über Al_2O_3 als Katalysator schließlich auch mit so milden Chlorierungsmitteln, wie Chloroform und Methylchlorid, durchführbar ist⁶.

Analog der chlorierenden Spaltung kann man mit Essigsäure-anhydrid und FeCl_3 auch eine Acetolyse des Diäthyläthers zu 2 Mol Äthylacetat bewirken⁷. Die Reaktion findet auch mit aromatischen Säure-anhydriden⁸ statt und ist unter Umständen umkehrbar, wenn das bei der Gegenreaktion neben dem Äther entstehende Säureanhydrid sich leicht zersetzt und dadurch aus dem an sich ungünstig liegenden Gleichgewicht entfernt werden kann. So erhält man z. B. in Gegenwart von FeCl_3 neben Diäthyläther aus Äthylformiat: CO, aus Diäthyl-oxalat: CO und CO_2 und aus Diäthylcarbonat: CO_2 , usw.

3. Hydrierende Ätherspaltung.

Eine weitere wichtige Spaltungsreaktion für aromatische Äther, vor allem für Benzyl⁹ und Triphenylmethyläther¹⁰, ist die Hydrierung der Ätherbindung durch katalytischen Wasserstoff zu Toluol bzw. Triphenylmethan und den aliphatischen Alkohol. Die Bedeutung dieser Reaktion liegt in der Möglichkeit, in Polyoxyverbindungen bestimmte OH-Gruppen durch Verätherung zu blockieren und dann unter den denkbar mildesten Bedingungen wieder freizulegen, was besonders in der Kohlenhydratchemie vielfach angewandt wird¹¹.

Auch mit Natrium und Alkohol sind verschiedentlich aromatische Äther unter Ersatz der Methoxygruppe durch Wasserstoff gespalten worden¹². Schließlich ist es auch möglich, durch die Alkalimetalle selbst im Sinne folgender Gleichung Äther reaktiv zu zerlegen,



wie SCHORIGIN¹³ und vor allem ZIEGLER¹⁴ gezeigt haben. Nach letzterem wirkt das Metall schon bei relativ niedriger Temperatur auf die valenzmäßig etwas aufgelockerten Äther der Diphenyl- und Triphenylmethanreihe ein.

¹ AUGER, DUPUIS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **146**, 1153 (1908).

² LYDÉN: Chem. Zbl. **1930 I**, 2379.

³ DESCUDÉ: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **132**, 1129 (1901). — WEDEKIND, HÄUSERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **132**, 2081 (1901). — UNDERWOOD, WAKEMANN: J. Amer. chem. Soc. **52**, 387 (1930).

⁴ MEERWEIN und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. (2) **134**, 51 (1932).

⁵ KÄSTNER: Z. angew. Chem. **54**, 301 (1941).

⁶ DRP. 634549, Chem. Zbl. **1936 II**, 4048; DRP. 659927, ebenda **1938 II**, 2840.

⁷ KNOEVENAGEL: Liebigs Ann. Chem. **402**, 134 (1913). — Über den Mechanismus dieser Katalyse vgl. MEERWEIN und Mitarbeiter: a. a. O.

⁸ VAN ALPHEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas. **49**, 492 (1930).

⁹ FREUDENBERG und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1742 (1928). — E. MERCK: DRP. 407487. — DUZEE, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **57**, 147 (1935) u. a.

¹⁰ MICHEEL: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 262 (1932).

¹¹ Vgl. auch S. 309, 316.

¹² SEMMLER: Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1774, 2556 (1908).

¹³ SCHORIGIN und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 176 (1923); **57**, 1627 (1924); **58**, 2028 (1925); **59**, 2510 (1926).

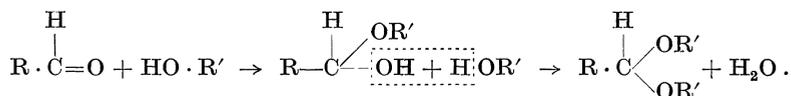
¹⁴ ZIEGLER und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1740 (1923); Liebigs Ann. Chem. **437**, 227 (1924).

C. Acetale und Ketale.

I. Bildung.

1. Durch Wasserabspaltung aus Aldehyd (bzw. Keton) und Alkohol.

Diese einfachste zu Acetalen führende Reaktion geht in zwei Stufen vor sich: 1. Die Anlagerung eines Alkoholmoleküls an die C=O-Doppelbindung unter Bildung eines Halbacetals, und 2. Die Verätherung der OH-Gruppe des Halbacetals mit einem zweiten Alkoholmolekül zum eigentlichen Acetal:



Die erste der beiden Teilreaktionen erfolgt im allgemeinen von selbst beim Lösen des Aldehyds (bzw. Ketons) im Alkohol¹, analog der Hydratation, während die zweite Reaktionsstufe, wie jede Verätherung, am zweckmäßigsten katalytisch beschleunigt wird. Immerhin geht die Reaktion infolge der stärkeren Belastung des Kohlenstoffatoms mit positivierenden Gruppen erheblich leichter vor sich als die eigentliche Ätherbildung, so daß sie bei höherer Temperatur auch ohne Katalysator durchführbar ist², doch ist der Umsatz dann häufig nicht vollständig.

a) Saure Katalyse. In Frage kommen in erster Linie starke Mineralsäuren, die hier bereits in sehr geringen Mengen wirksam sind. So genügt nach E. FISCHER³ für die Darstellung aliphatischer Aldehydacetale das Behandeln des Aldehyds mit 2proz. alkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur, wobei man zur Einstellung eines günstigen Gleichgewichtes den Alkoholüberschuß möglichst groß nimmt. Aromatische Aldehyde werden erheblich schwerer acetalisiert, und man muß das Reaktionsgemisch zum vollständigen Umsatz unter sonst gleichen Bedingungen einige Zeit zum Sieden erhitzen⁴. Auch in anderen Fällen wird eine weitgehende Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (bis zu —45° gemessen⁵) und auch der Lage des Gleichgewichtes von der Struktur des zugrunde liegenden Aldehyds beobachtet⁶.

In neuerer Zeit werden neben Salzsäure noch konzentrierte Schwefelsäure⁷ und aromatische Sulfosäuren, wie z. B. TWITCHELLS Reagens⁸ als Katalysatoren für diese Reaktion vorgeschlagen.

Ungeeignet ist dieses einfachste Verfahren dagegen für die Darstellung von Ketonacetalen (Ketalen), wahrscheinlich, weil infolge ihrer leichten Hydrolysierbarkeit das Reaktionsgleichgewicht zu ungünstig liegt. Ebensovienig gelingt auf diese Weise die Darstellung von Phenolacetalen⁹ und von Acetalen α, β -ungesättigter Aldehyde¹⁰,

¹ VOSS: Liebigs Ann. Chem. **485**, 283 (1931), speziell S. 285, Anm. 1.

² GEUTHER: Liebigs Ann. Chem. **126**, 62 (1872). — STOLLÉ: Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 1345 (1901).

³ E. FISCHER, GIEBE: Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 3054 (1897). — Praktisches Beispiel: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie Bd. 3, S. 193ff. Leipzig 1930.

⁴ Praktisches Anwendungsbeispiel: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie Bd. 3, S. 194. Leipzig 1930.

⁵ BELL, NORRIS: J. chem. Soc. [London] **1941**, 118.

⁶ ADKINS und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **50**, 178 (1928); **55**, 299 (1933).

⁷ DRP. 621962, Chem. Zbl. **1936 I**, 1109.

⁸ ZAGANLARIUS: Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2002 (1938).

⁹ CLAISEN: Liebigs Ann. Chem. **237**, 261 (1887). — CLAUS, TRAINER: Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 3009 (1886).

¹⁰ FISCHER, GIEBE: Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 3056 (1897).

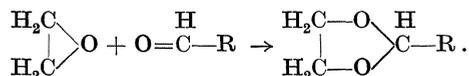
da unter den Reaktionsbedingungen bei ersteren para-Wanderung der Substituenten und bei letzteren Anlagerung des Alkohols an die doppelte Bindung eintritt.

Einen wesentlichen Fortschritt bedeutet daher eine Variation dieser Methode von SALMI, nach der das gebildete Wasser durch azeotrope Destillation entfernt wird¹. Unter diesen Umständen kommt man mit minimalen Säuremengen aus und kann auch schwieriger zu acetalisierende Aldehyde und insbesondere Ketone quantitativ umsetzen. Das Verfahren ist allgemein anwendbar bis auf die niedrigst siedenden Verbindungen, da sich hier das Reaktionswasser durch Destillation nur schlecht entfernen läßt.

In dem speziellen Fall der Acetalisierung von Kohlenhydraten und andern höheren Polyalkoholen, die sich nicht als Lösungsmittel eignen, verwendet man umgekehrt die Aldehyde bzw. Ketone als Lösungsmittel. Man geht hier meist so vor, daß man eine Suspension des zu acetalisierenden Zuckers in Aceton² oder Benzaldehyd³ unter Zusatz des Kondensationsmittels so lange schüttelt, bis er unter Bildung der entsprechenden Aceton- bzw. Benzalverbindung in Lösung gegangen ist. Als Katalysatoren verwendet man außer der schon erwähnten Salz- und Schwefelsäure auch **Phosphorpentoxyd**, **Borsäure** und die im folgenden beschriebenen Neutralsalze.

b) *Salzkatalyse*. In neuerer Zeit verwendet man vielfach statt der freien Säuren leicht hydrolysierende saure Salze, wie SnCl_4 , **Ferrisulfat**, **Kupfersulfat**, **Zinkchlorid** und selbst **Calciumchlorid** oder **Salmiak** als Katalysatoren für die Acetalisierung⁴. Sie bieten den Vorteil der Anwendbarkeit in größerer Menge, so daß gleichzeitig das Reaktionswasser gebunden und damit das Gleichgewicht zugunsten der Acetalbildung verschoben wird. Die eigentliche Katalyse bewirken die geringen Mengen der durch Hydrolyse frei werdenden Säuren. Derartige Salze werden hauptsächlich zur Acetalisierung von gegen Säure empfindlichen Substanzen, wie z. B. von Kohlenhydraten, angewandt.

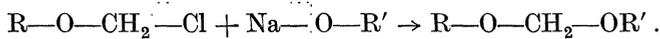
Für die Darstellung der cyclischen Acetale der mehrwertigen Alkohole besteht noch eine sehr interessante Variation dieser Methode in der direkten Umsetzung von Äthylenoxyd-derivaten mit Aldehyden im Sinne folgender Gleichung⁵:



Die Reaktion verläuft in Gegenwart von SnCl_4 , AlCl_3 usw. äußerst heftig und bietet den großen Vorteil der vollständigen Vermeidung des Auftretens von Reaktionswasser.

2. Aus Halogenverbindungen und Alkoholat.

Diese der Alkylierungsreaktion entsprechende Methode ist vor allem von Bedeutung für die Darstellung von gemischten Acetalen, die sich z. B. aus den leicht erhältlichen Chlormethyläthern auf diesem Wege bequem darstellen lassen⁶:



¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1803 (1938).

² Literaturzusammenstellung: TOLLENS-ELSNER: Handbuch der Kohlehydrate, S. 29ff. Leipzig 1935. — Praktische Vorschrift: WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 310. Leipzig 1938.

³ Praktische Vorschrift: ZERVAS: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2293 (1931). — WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 311. Leipzig 1938.

⁴ HAWORTH, LAPWORTH: J. chem. Soc. [London] **121**, 76 (1922). — ADKINS und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **44**, 2749 (1922); **47**, 1358 (1925). — Praktische Vorschrift: Org. Syntheses Sammelbd. S. 1.

⁵ BERSIN, WILLFANG: Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2167 (1937); ferner: Ebenda **74**, 144 (1941).

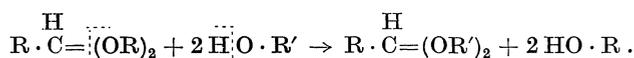
⁶ SABETAY, SCHVING: Bull. Soc. chim. France (4) **43**, 1341 (1928).

Statt der Alkoholate verwendet man häufig auch die Alkohole selbst in Gegenwart von **Pyridin** als Kondensationsmittel¹.

Bei Verwendung von gem. Dihalogenverbindungen entstehen in entsprechender Weise durch zweifache Alkylierung die normalen Acetale, doch findet diese Reaktion wegen der schwierigen Beschaffung der Halogenverbindungen nur beschränkte Anwendung in den Fällen, wo die FISCHERSche Methode versagt, also vor allem bei einigen aromatischen Aldehyden² und verschiedentlich auch zur Darstellung von Phenolacetalen³. Im letzteren Fall wurde zuweilen **Naturkupfer C** als Katalysator zugesetzt.

3. Durch Umacetalisieren.

Analog dem Austausch der OH-Gruppen der Alkohole und Halbacetale gegen Alkoxygruppen bei der Verätherung und Acetalisierung kann man mit den gleichen Katalysatoren auch verschiedene Alkoxyreste gegeneinander austauschen:



Diese als Umacetalisierung oder Umesterung bezeichnete Reaktion ist von großer Bedeutung sowohl für den Aufbau wie für den Abbau von Acetalen, Glykosiden, Estern usw. und findet stets dann Anwendung, wenn die reagierenden Stoffe gegen die Wirkung der sonst üblichen Reagenzien geschützt werden sollen, oder die normalen Methoden aus anderen Gründen versagen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß hierbei kein Wasser auftritt, bzw. aus dem Gleichgewicht entfernt werden muß, und daß infolgedessen nur minimale Mengen an Katalysator erforderlich sind.

Am gebräuchlichsten ist diese Methode für den Austausch kleiner Alkylreste gegen größere. Hier genügt es z. B., das Methylacetal mit dem doppelten der erforderlichen Menge des höheren Alkohols und einer Spur **Salzsäure** als Katalysator einige Zeit zu erhitzen und fraktioniert zu destillieren⁴, um vollständigen Umsatz zu erzielen, da der Methylalkohol unter diesen Umständen quantitativ abdestilliert und so aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Ohne fraktionierte Destillation werden allerdings bevorzugt die größeren Alkylreste gegen kleinere ausgetauscht⁵. Ebenfalls auf dem Prinzip der Umesterung beruht eine wichtige Methode zur Darstellung von Ketalen, nach der man in den relativ leicht erhältlichen Mercaptolen (Ketonmercaptalen) die Mercapto-reste durch Alkoxyreste, durch Kochen mit Alkoholen in Gegenwart geringer Mengen von **Mineralsäuren**, ersetzt⁶. Das Verfahren bietet vor allem den Vorteil, daß keinerlei das Reaktionsgleichgewicht verschiebendes Reaktionswasser auftritt.

Ähnlich dieser gegenseitigen Verdrängung der Alkoxygruppen erfolgt beim Erhitzen eines Acetals mit einem anderen überschüssigen Aldehyd auch eine Umacetalisierung unter Bildung von dessen Acetal. In dieser Form hat diese Methode allerdings noch keine Anwendung gefunden, doch beruht auf dem gleichen Prinzip die im folgenden Abschnitt beschriebene Übertragung der Alkoxygruppen vom Ortho-ameisensäure-ester und anderen Alkoxyreichen Verbindungen, die infolge der Anreicherung positiver Gruppen an einem Kohlenstoffatom zu dieser Abspaltung besonders befähigt sind, auf Aldehyde und Ketone.

¹ PALOMAA, KANTOLA: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1593 (1932).

² FOSSE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **130**, 725 (1900).

³ ARNHOLD: Liebigs Ann. Chem. **240**, 201 (1887). — BISCHOFF, FRÖHLICH: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2789 (1907).

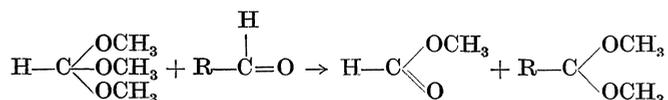
⁴ DELÉPINE: Bull. Soc. chim. France (3) **25**, 574 (1901).

⁵ GEUTHER, BACHMANN: Liebigs Ann. Chem. **218**, 44 (1883).

⁶ Amer. P. 2 229 665, Chem. Zbl. **1941 II**, 535.

4. Aus Ortho-ameisensäure-estern und verwandten Verbindungen.

Diese der Umacetalisierung analoge Reaktion ist präparativ von großer Bedeutung und geht nach folgender Gleichung vor sich:



Sie wird am zweckmäßigsten in alkoholischer Lösung durchgeführt. Wegen der großen Abspaltungstendenz der Alkoxygruppen in den Ortho-estern¹ genügt meistens ein geringer Überschuß des Esters. Als Katalysatoren werden Spuren von **Mineralsäuren**, saure Salze, wie **Eisenchlorid**, sowie die Salze starker Säuren mit Ammoniak und organischen Basen verwandt². Nach neueren Untersuchungen soll **p-Toluolsulfosäure** Salzsäure überlegen sein³. Die Reaktion ist ziemlich allgemein anwendbar, wird jedoch wegen der umständlichen Beschaffung der Ortho-ester nur für die Darstellung sonst schwer zugänglicher Acetale (z. B. für Ketale) verwandt.

Unter Umständen kann man die Isolierung des Ortho-ameisensäure-esters umgehen und direkt vom Formimidoäther-chlorhydrat ausgehen, aus dem bei mehrtägigem Stehen mit dem Aldehyd in alkoholischer Lösung über den intermediär gebildeten Ortho-ester in einer Operation das Acetal entsteht⁴. Als Katalysator dient in diesem Falle der bei der Bildung des Ortho-esters abgeschiedene **Salmiak**. Aber auch die infolge des Arbeitens mit wasserfreier Blausäure etwas unbequeme Darstellung des Formiminoäther-chlorhydrates kann man vermeiden, indem man die aus Quecksilbercyanid, Salzsäure und Alkohol direkt erhältliche Quecksilberchlorid-additionsverbindung des Formiminoäthers verwendet, die in gleicher Weise zu Acetalisierungen befähigt ist⁵.

In neuerer Zeit hat man versucht, den Ortho-ameisensäure-ester durch einfacher darzustellende Poly-alkoxy-verbindungen zu ersetzen. Neben den von **HELFERICH** eingeführten *Ortho-kieselsäureestern*⁶ haben hier vor allem die *Ester der schwefligen Säure* eine große Bedeutung erlangt⁷, die auch mit höheren Alkoholen leicht zugänglich sind und vor allem den großen Vorteil bieten, daß als Umsetzungsprodukt außer dem Acetal lediglich gasförmiges Schwefeldioxyd auftritt. Auch der überschüssige Ester läßt sich durch Schütteln mit Natronlauge leicht entfernen. Als Katalysatoren dienen wie beim Ortho-ameisensäure-ester Spuren von **Mineralsäuren**.

Unter Umständen kann man die Darstellung der höheren Schwefligsäureester sogar umgehen, indem man dieses Verfahren mit der oben beschriebenen Umacetalisierung vereinigt und z. B. Benzaldehyd mit Dimethylsulfit und überschüssigem Butylalkohol unter der katalytischen Wirkung einer Spur **Salzsäure** umsetzt⁸. Bei der fraktionierten Destillation geht wieder der im Gleichgewicht vorhandene freie Methylalkohol mit den ersten Anteilen über, so daß das gewünschte Benzaldehyd-dibutyl-acetal in guter Ausbeute erhalten wird.

¹ Vgl. S. 338.

² CLAISEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 1005 (1896); **40**, 3903 (1907); **47**, 3171 (1914). — H. O. L. FISCHER, BAER: Helv. chim. Acta **18**, 516 (1935).

³ JOHANNISSIAN, AKUNIAN: Chem. Zbl. **1930 II**, 552.

⁴ CLAISEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1010 (1898). — Vgl. auch F. PAUER: Mh. Chem. **58**, 1 (1931).

⁵ HILL, BLACK: Amer. chem. J. **31**, 207 (1904). — Praktisches Beispiel: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 200. Leipzig 1930.

⁶ HELFERICH, HAUSEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 795 (1924).

⁷ VOSS: Liebigs Ann. Chem. **485**, 283 (1931).

⁸ Liebigs Ann. Chem. **485**, 294 (1931).

5. Sonstige Reaktionen.

Schließlich lassen sich Acetale auch durch Anlagerung von zwei Molekülen Alkohol an dreifache Bindungen oder von einem Molekül Alkohol an Enoläther darstellen, doch werden diese Reaktionen an anderer Stelle ausführlicher besprochen¹.

II. Spaltung.

1. Hydrolyse, Alkoholyse usw.

Infolge der Anhäufung positiver Gruppen an einem Kohlenstoffatom sind die Acetale viel leichter hydrolysierbar als die Äther, doch gleichen sie ihnen qualitativ in der auffallenden Resistenz gegenüber reinem Wasser und alkalischen Reagenzien, sowie in der Hydrolysierbarkeit durch Säuren. Die saure Hydrolyse erfolgt sehr rasch, entspricht aber in der Kinetik nach eingehenden Untersuchungen von SKRABAL² trotz des großen graduellen Unterschiedes vollkommen der Ätherhydrolyse. Die Spaltungsgeschwindigkeit schwankt innerhalb weiter Grenzen in Abhängigkeit von der Struktur sowohl der Alkohol-, als auch der Aldehyd- bzw. Ketonkomponente. Im allgemeinen tritt jedoch schon beim längeren Stehen mit verdünnten Mineralsäuren³ in der Kälte, zuweilen sogar bereits durch Carbonsäuren⁴, vollständige Hydrolyse ein. Besonders groß ist die Verseifungsgeschwindigkeit der Ketale⁵.

Zur Spaltung empfindlicher Acetale empfiehlt es sich, diese mit wasserfreier Oxalsäure, Essigsäure oder Säureanhydriden zu Aldehyd und Ester umzusetzen⁶. Unter Umständen kann man diese Reaktion noch durch Zugabe von etwas konzentrierter Schwefelsäure beschleunigen⁷.

Durch konzentrierte Jodwasserstoffsäure werden Acetale unter Alkyljodidbildung gespalten, so daß Alkoxybestimmungen nach ZEISEL möglich sind⁸.

Gegen wässriges Alkali sind die Acetale zwar völlig beständig, doch lassen sie sich unter Umständen aminolytisch aufspalten. So entsteht z. B. beim Erhitzen von Acetophenon-acetal mit Anilin ohne weiteren Katalysator in glatter Reaktion Acetophenon-anil und Alkohol⁹.

2. Hydrierende Spaltung.

Analog den Benzyläthern¹⁰ kann man auch die Benzal-acetale durch katalytischen Wasserstoff in Toluol und den zugehörigen Alkohol aufspalten. Diese Reaktion wird bei Kohlenhydraten¹¹ und anderen Polyoxyverbindungen¹² vielfach angewandt, da hier eine Abspaltung von Substituenten unter Bedingungen möglich ist, unter denen andere Acetale, Glykoside, Äther und Ester beständig sind. Man kann hier also auf einfachem Wege zu partiell substituierten Derivaten dieser Verbindungen kommen.

¹ Vgl. Abschnitt SEKA, S. 1, 82 u. 75.

² SKRABAL und Mitarbeiter: Z. physik. Chem. **122**, 349 (1926); **130**, 29 (1927); **99**, 290 (1921); **111**, 98, 109 (1924) und zahlreiche andere. — Vgl. auch LEININGER und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **61**, 2510 (1939).

³ F. G. FISCHER, ERTEL, LÖWENBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 33 (1931). — Vgl. IRVINE, PATTERSON: J. chem. Soc. [London] **105**, 907 (1914).

⁴ LÖBERING und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1713, 2331 (1937).

⁵ CLAISEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1017 Anm. (1898).

⁶ BEILSTEIN: Liebigs Ann. Chem. **112**, 239 (1859). — NATTERER: Mh. Chem. **3**, 447 (1882). — Vgl. auch DRP. 528 823, Chem. Zbl. **1931 II**, 1921.

⁷ WOHL: Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 217 (1907).

⁸ Vgl. S. 301 Anm. 6.

⁹ KNOEVENAGEL: Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1929 (1922).

¹⁰ Vgl. S. 304.

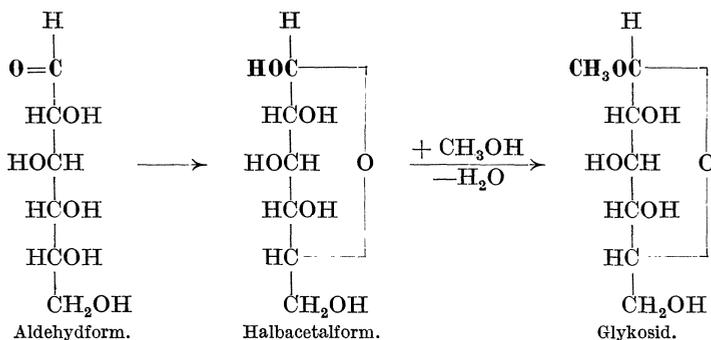
¹¹ FREUDENBERG und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1754, 1759 (1928).

¹² Zum Beispiel zur Darstellung β -veresterter Glycerine: BERGMANN, CARTER: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **191**, 211 (1930).

D. Glykoside und Polysaccharide.

I. Bildung.

Eine Mittelstellung zwischen Äthern und Acetalen nehmen die Glykoside ein. Sie leiten sich von der TOLLENSschen Halbacetalform der Zucker ab durch Verätherung der am Kohlenstoffatom 1 entstandenen OH-Gruppe:



Es handelt sich also um echte Acetale, deren eine Alkoxygruppe ringförmig durch das eigene Molekül gebildet wird, so daß, da die freien Zucker fast ausschließlich in der Halbacetalform vorkommen, zu ihrer Darstellung nur die zweite der auf S. 305 beschriebenen Teilreaktionen, die Verätherung einer OH-Gruppe, vorgenommen werden muß. Man kann daher in erster Näherung die glykosidische OH-Gruppe als eine alkoholische ansehen und die oben beschriebenen Verätherungs-, sowie insbesondere die später behandelten Veresterungsreaktionen, ohne weiteres auf sie übertragen.

Da das glykosidische Kohlenstoffatom asymmetrisch ist, und infolgedessen bei jeder Substitution zwei diastereomere Formen auftreten können, die von den verschiedenen Katalysatoren in verschiedener Weise begünstigt werden, muß man bei der Auswahl der Katalysatoren auf die sterischen Verhältnisse besonders Rücksicht nehmen.

1. Durch Wasserabspaltung aus Zucker und Alkohol.

Diese einfachste Glykosidifizierungsmethode wurde von E. FISCHER¹ eingeführt und erfolgt als typische Acetalisierungsreaktion bereits beim Erhitzen des Zuckers in verdünnter alkoholischer Salzsäure. Praktisch anwendbar ist sie allerdings nur für die niedersten Alkohole, da die Kohlenhydrate und vor allem auch die Glykoside selbst in den höheren Alkoholen zu schwer löslich sind. Sterisch verläuft die Reaktion uneinheitlich und es entsteht stets ein Gemisch der beiden möglichen Formen, in dem bei den bekannteren Zuckern meistens die α -Form überwiegt, die dann leicht rein gewonnen werden kann². Das sich einstellende Gleichgewicht ist ein dynamisches, d. h. es findet ein dauernder Austausch der Alkoxygruppe zwischen Glykosid und Alkohol statt, so daß auch ein sterisch einheitliches Glykosid unter den Reaktionsbedingungen in ein Gemisch der α - und β -Form umgelagert wird.

Lediglich bei der Darstellung der sonst schwer zugänglichen Furanoside läßt sich diese Reaktion in geringem Maße steuern. Furanoside verseifen bekanntlich um

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2400 (1893). — Vgl. auch LEVENE und Mitarbeiter: J. biol. Chemistry **95**, 699 (1932) und zahlreiche andere.

² Praktische Anwendungsbeispiele: MICHEEL, LITTMANN: Liebigs Ann. Chem. **466**, 124 (1928); Org. Syntheses Sammelbd., S. 356.

mehrere Größenordnungen schneller als die normalen Pyranoside und werden dementsprechend auch schneller gebildet. Schüttelt man nun die Suspension des glykosidifizierenden Kohlenhydrates mit kalter alkoholischer Salzsäure, statt sie, wie üblich, zum Sieden zu erhitzen, so wird aus dem in Lösung sich einstellenden Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Formen des freien Kohlenhydrates immer die Furanoseform herausgefangen und glykosidifiziert, so daß sich vor Einstellung des endgültigen Gleichgewichtes der Glykoside die Furanoside verhältnismäßig stark anreichern und häufig isoliert werden können¹.

Außer alkoholischer Salzsäure sind für die Darstellung der Glykoside der niederen Alkohole keine weiteren Katalysatoren in Anwendung gekommen. Dagegen dient für den stöchiometrischen Umsatz mit komplizierten Alkoholen, speziell für Disaccharidsynthesen, **Phosphorpentoxyd** mit Erfolg als Kondensationsmittel. Doch hat dieses hier nebenbei noch die Funktion der Wasserbindung zu übernehmen². Leider läßt sich auch diese Reaktion sterisch nicht in die gewünschte Richtung lenken³, so daß die versuchte Synthese des Rohrzuckers und der α, α -Trehalose nicht gelang.

2. Durch Alkylierung der glykosidischen Hydroxylgruppe.

Die Alkylierung von in 1-Stellung unbesetzten Kohlenhydratderivaten mit Alkylhalogenid und Silbercarbonat ist ohne große Bedeutung, da sie sterisch nicht einheitlich verläuft, selbst wenn man von sterisch einheitlichen Ausgangsmaterialien ausgeht⁴. Es stellt sich hier bereits am Katalysator vor der eigentlichen Reaktion ein Gleichgewicht zwischen der α - und β -Form des Zuckers ein.

Bei Verwendung von Dimethylsulfat und Alkali liegen die Verhältnisse ähnlich, sind jedoch insofern günstiger, als im Gleichgewicht die β -Form stark überwiegt, so daß man die β -Glykoside häufig isolieren kann. Man verwendet diese Möglichkeit hauptsächlich für die Darstellung vollständig methylierter Zucker, da man auf diese Weise Glykosidifizierung und Verätherung in einer Operation durchführen kann⁵. Permethylierte α -Glykoside und auch sehr reine β -Glykoside stellt man dagegen besser über die reinen Glykoside her.

3. Aus Halogenosen und Alkohol.

Von erheblich größerer Bedeutung ist dagegen der entgegengesetzte Vorgang, die Umsetzung von 1-Halogen-zuckern mit Alkoholen, da diese Reaktion unter geeigneten Bedingungen sterisch einheitlich verläuft. Die Reaktion geht prinzipiell auch ohne Katalysator beim Kochen der Halogenosen mit Alkohol vor sich, doch lagert die frei werdende Salzsäure dann die gebildeten Glykoside wieder zum Gleichgewichtsgemisch um. Man verwendet daher in erster Linie basische Kondensationsmittel, die neben der Herabsetzung der Reaktionstemperatur auch die gebildete Halogenwasserstoffsäure abfangen:

a) *Mit Silbercarbonat.* Diese gebräuchlichste Methode zur Glykosiddarstellung wurde von KÖNIGS und KNORR⁶ eingeführt. Am zweckmäßigsten schüttelt man die Halogenose in Gegenwart von Silbercarbonat im überschüssigen Alkohol als Lösungsmittel oder bei komplizierteren Alkoholen in indifferenten Lösungsmitteln

¹ E. FISCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 1980 (1914). — R. CH. MENZIES: J. chem. Soc. [London] **121**, 2238 (1922). — SCHLUBACH, RAUCHALLES: Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1842 (1925).

² PICTET, VOGEL: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **186**, 724 (1928); Helv. chim. Acta **11**, 436 (1928); Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1418 (1929) u. a.

³ KLAGES, NIEMANN: Liebigs Ann. Chem. **529**, 185 (1937).

⁴ KLAGES, NIEMANN: l. c.

⁵ HAWORTH, LEITCH: J. chem. Soc. [London] **113**, 194 (1918) u. a. — Vgl. auch TOLLENS-ELSNER: Handbuch der Kohlehydrate, S. 28. Leipzig 1935.

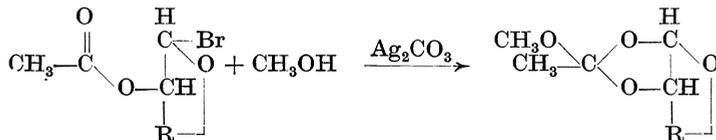
⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 966 (1901).

ja selbst in Chinolin¹, bis zur Beendigung der CO₂-Entwicklung. Das Verfahren ist auch für Disaccharidsynthesen² geeignet, doch ist es in diesem Fall zweckmäßig, zur Steigerung der Ausbeute das bei der Umsetzung des Silbercarbonats entstehende Wasser³ durch Zusätze von Calciumchlorid⁴ oder besser Drierit⁵ (CaSO₄) oder Calciumhydrid⁶ zu binden. Mit Calciumchlorid treten bisweilen Additionsverbindungen mit der alkoholischen Komponente auf, die die Ausbeute wesentlich herabsetzen⁷. Zur Beschleunigung der in dem extrem trockenen Reaktionsmedium häufig stark gehemmten Umsetzung empfiehlt sich zuweilen ein Zusatz von Jod als Katalysator⁸.

Die Reaktion von KÖNIGS und KNORR geht stets sterisch einheitlich, jedoch unter WALDENSCHER Umkehrung vor sich, so daß man, da die Halogenosen der bekannten Zucker im allgemeinen der α -Reihe angehören, auf diesem Wege nur die β -Glykoside herstellen kann. Immerhin ist es nach der geglückten Synthese von β -Halogenosen⁹ möglich geworden, auch α -Glykoside nach dieser Methode zu gewinnen, doch sind hierzu wegen der großen Umlagerungsfähigkeit der β -Halogenosen besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich¹⁰, so daß sich das Verfahren nicht eingebürgert hat.

Bei größeren Ansätzen ist es unter Umständen von Bedeutung, daß man das teure Silbercarbonat ohne wesentliche Beeinträchtigung der sterischen Einheitlichkeit der synthetisierten Glykoside auch durch das billigere *Bleicarbonat* ersetzen kann¹¹.

Leider ist die Methode von KÖNIGS und KNORR nicht allgemein anwendbar, da alle Acetohalogenosen, bei denen das zweite Kohlenstoffatom 1-konfiguriert ist (Mannose, Rhamnose usw.), und damit die OH-Gruppe in trans-Stellung zum Halogen steht, statt der Glykosidifizierung unter Bildung eines Ortho-esterderivates folgende Ausweichreaktion zeigen¹²:



Die Glykoside dieser Kohlenhydrate müssen auf Umwegen dargestellt werden.

b) *Mit Quecksilberacetat.* Eine interessante Variation dieser Methode hat ZEMPLÉN¹³ eingeführt, der Quecksilberacetat als Kondensationsmittel verwandte und in Benzol als indifferentem Lösungsmittel arbeitete. In diesem Falle ist es

¹ HAGEDORN und Mitarbeiter: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **264**, 25 (1940).

² Zum Beispiel Gentiobiose: HELFERICH und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **447**, 27; **450**, 219 (1926). — Cellobiose und Cellotriose: FREUDENBERG und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1961 (1930); Liebigs Ann. Chem. **494**, 63 (1932) und viele andere. — Vgl. auch TOLLENS-ELSNER: Handbuch der Kohlehydrate, S. 421. Leipzig 1935. ³ Vgl. S. 296.

⁴ HELFERICH und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 989 (1930). — SCHLUBACH, SCHETELIG: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **213**, 83 (1932).

⁵ REYNOLDS, EVANS: J. Amer. chem. Soc. **60**, 2559 (1938).

⁶ LETTRÉ, HAGEDORN: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **243**, 210 (1936).

⁷ HELFERICH, GOERDELER: Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 532 (1940).

⁸ HELFERICH und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 989 (1930).

⁹ SCHLUBACH und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 840 (1926); **61**, 287 (1928).

¹⁰ BRIGL, KEPPLER: Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1588 (1926). — SCHLUBACH, SCHRÖTER: Ebenda **61**, 1216 (1928). ¹¹ Eigene unveröffentlichte Beobachtung.

¹² DALE: J. Amer. chem. Soc. **46**, 1046 (1924). — FREUDENBERG: Naturwiss. **18**, 393 (1930). — Ausführliche Beschreibung: TOLLENS-ELSNER: Handbuch der Kohlenhydrate, S. 46, 304. Leipzig 1935.

¹³ ZEMPLÉN und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 368, 2720 (1930); **64**, 744, 1545, 1852 (1931) und zahlreiche spätere Mitteilungen.

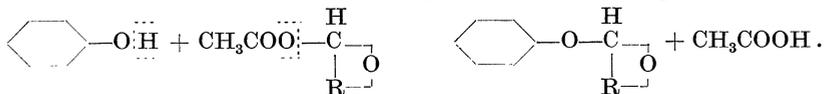
nämlich möglich, die Menge des zugesetzten Alkohols genau zu dosieren, und es stellte sich hierbei heraus daß je nach dem verwandten Alkoholüberschuß nach Belieben reine α - oder reine β -Glykoside hergestellt werden können. Die Verhältnisse sind nicht immer gleich, und es ist zum Teil zweckmäßiger, zur Erzielung von α -Glykosiden die Quecksilberacetatmenge etwas zu variieren¹, zum Teil konnten überhaupt keine α -Glykoside erhalten werden². Eigenartigerweise findet die Reaktion nur dann statt, wenn die Quecksilberacetatmenge nicht völlig zur Bindung der entstehenden Bromwasserstoffsäure ausreicht. Sie wird danach anscheinend durch geringe Spuren freier **Bromwasserstoffsäure** oder ein Quecksilberkomplexsalz katalysiert.

Auch dieses Verfahren konnte für Synthesen von Di- und Tri-sacchariden sowohl mit α -, als auch mit β -glykosidischen Bindungen verwendet werden³, und zwar lagen die erzielten Ausbeuten im allgemeinen über denen nach der Methode von KÖNIGS und KNORR erhaltenen.

c) *Mit anderen Katalysatoren.* Neben den genannten wurden früher auch eine Reihe anderer Kondensationsmittel in ihrer Wirkung auf diese Reaktion untersucht, vor allem Natriumphenolat⁴ und Chinolin⁵. Diese Substanzen sind insofern von Interesse, als mit ihnen zwar auch in glatter Reaktion die Glykoside entstehen, jedoch nur als Gemisch der α - und β -Form, trotzdem auch hier die entstehende Halogenwasserstoffsäure quantitativ abgefangen wird. Eine präparative Bedeutung haben diese Möglichkeiten daher nie erlangt.

4. Aus Acetylzuckern und Alkohol.

Eine weitere Methode, die namentlich für die Darstellung von Phenolglykosiden von Bedeutung geworden ist, wurde von HELFERICH⁶ ausgearbeitet. Danach setzen sich am glykosidischen Kohlenstoffatom acetylierte Zucker mit Phenolen unter der Einwirkung gewisser Katalysatoren zu Glykosid und Essigsäure um, also formal nach einer ähnlichen Gleichung wie bei der vorhergehenden Reaktion:



Nur wird diese Reaktion von sauren Katalysatoren, wie **Toluolsulfosäure**, **Zinkchlorid** usw., beschleunigt, dürfte also einen andersartigen Verlauf nehmen. Je nach Art und Menge des angewandten Katalysators kann man auch hier nach Belieben reine α - und β -Verbindungen erhalten.

Ebenfalls von den Acetaten ausgehend kann man nach ZEMPLÉN⁷ reine α -Glykoside darstellen, wenn man die Acetate in alkoholfreiem Chloroform mit der berechneten Menge der Oxyverbindung und frisch sublimiertem **Eisenchlorid** als Katalysator zum Sieden erhitzt. Die Methode ist jedoch nicht allgemein anwendbar und wurde später zugunsten der Quecksilberacetatmethode wieder verlassen.

5. Durch Anlagerung von Alkoholen an Zuckeranhydride.

Bei der Anlagerung von Alkoholen an Zuckeranhydride lagern sich erstere unter Glykosidbildung an die Sauerstoffbrücke an⁸. Als einzige Reaktion dieser Gruppe

¹ ZEMPLÉN und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1852 (1931).

² KLAGES, NIEMANN: Liebigs Ann. Chem. **529**, 195 (1937).

³ ZEMPLÉN und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 744, 1545, 1852 (1931).

⁴ MICHAEL: Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 2260 (1879).

⁵ E. FISCHER und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 2813 (1916).

⁶ HELFERICH, SCHMITZ-HILLEBRECHT: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 378 (1933) u. a.

⁷ ZEMPLÉN, CSÜROS: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 985 (1929); **64**, 993 (1931).

⁸ HICKINGBOTTOM: J. chem. Soc. [London] **1928**, 3140. — H. VOGEL: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1670 (1933).

hat eine gewisse Bedeutung die Umsetzung von Glykalen mit Benzopersäure und Alkoholen erlangt, wobei sich der Alkohol an das intermediär gebildete Äthlyenoxyd unter Bildung von Glykosiden anlagert¹, in denen unter geeigneten Umständen das Kohlenstoffatom 2 epimer zum Ausgangszucker konfiguriert ist. Auf diesem Wege konnten verschiedentlich neuartige Disaccharide synthetisiert werden².

6. Durch Umglykosidifizierung.

Ähnlich wie die Acetale kann man auch die Glykoside durch Behandeln mit anderen Alkoholen in Gegenwart von starken Säuren „umacetalisieren“, nur wird diese Reaktion in der Kohlehydratchemie mehr zum Abbau als zum Aufbau komplizierter Glykoside verwandt, zumal bei ihr im Sinne der obigen Ausführungen stets ein Gemisch der α - und β -Form entsteht. In einem Fall ist es jedoch E. BERNER³ gelungen, durch Alkohololyse von Inulin und Rohrzucker ohne Säuren bei erhöhter Temperatur die Fruktosekomponente als sterisch nahezu einheitliches α -Methyl-fructo-furanosid zu isolieren und damit diese, sonst nur schwer darzustellende Verbindung zugänglich zu machen. Die Reaktion wird katalytisch durch die Art des Gefäßmaterials beeinflusst, insbesondere wirken alkalische Gläser (eventuell Zusatz von **Glaspulver**) stabilisierend auf die Konfiguration des Fructo-furanosids. Auch das **Eisen** von Stahlröhren wirkt katalytisch auf diese Reaktion ein⁴.

II. Spaltung.

1. Hydrolyse, Alkohololyse usw.

Die Glykoside und Polysaccharide sind als echte Acetale gegen Wasser und Alkalien stabil und werden fast ausschließlich nur durch Säuren gespalten. Die einzelnen Methoden unterscheiden sich lediglich durch die Art des Reaktionsmediums.

Als einzige Ausnahme muß die hydrolytische Spaltung von Polysacchariden, wie Rohrzucker und auch Stärke, unter der Einwirkung von *Wechselstrom* erwähnt werden⁵.

a) *In wässriger Lösung* findet eine reine Hydrolyse statt, bei der das freie Kohlenhydrat und der Alkohol gebildet werden. Im allgemeinen genügt für die vollständige Spaltung 1—2stündiges Erhitzen des Glykosids oder Disaccharids mit 2-normaler **Salz-** oder **Schwefelsäure** auf 100°. Polysaccharide kann man auch, um in homogener Lösung zu arbeiten, in 70proz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur hydrolysieren⁶.

Die Spaltungsgeschwindigkeit der verschiedenen Glykoside zeigen große Unterschiede⁷, insbesondere sind die Furanoside allgemein um mehrere Größenordnungen leichter spaltbar als die Pyranoside, so daß man hier besonders vorsichtig sein muß und mit n/100-Säuren bei der Hydrolyse leicht auskommt⁸. In einigen Fällen, z. B. beim Rohrzucker, genügt bereits überhitztes Wasser oder längeres Kochen bei gewöhnlichem Druck, um eine wenigstens teilweise Hydrolyse zu erreichen.

¹ BERGMANN, SCHOTTE: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1564 (1921).

² BERGMANN, SCHOTTE: a. a. O. — BERGMANN: Liebigs Ann. Chem. **434**, 94 (1923). — HAWORTH und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] **1931**, 1354.

³ Liebigs Ann. Chem. **505**, 71 (1933); Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1077 (1933).

⁴ E. BERNER: Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2028 (1937).

⁵ Amer. P. 2047839, Chem. Zbl. **1936 II**, 4047.

⁶ FREUDENBERG und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1510 (1930).

⁷ Literaturzusammenstellung: TOLLENS-ELSNER: Handbuch der Kohlehydrate, S. 62ff. Leipzig 1935. — Vgl. auch KLAGES: Liebigs Ann. Chem. **509**, 165 (1934).

⁸ HAWORTH und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] **1930**, 649, 2625. — PURVES, HUDSON: J. Amer. chem. Soc. **59**, 1170 (1937). — Vgl. MICHEEL: Chemie der Zucker und Polysaccharide, S. 89. Leipzig 1939.

b) *In alkoholischer Lösung* findet Umglykosidifizierung statt, d. h. hierbei wandert der eintretende Alkylrest immer an die glykosidische und niemals an die alkoholische Komponente. Da hierbei stets ein Gemisch der α - und β -Glykoside entsteht, findet diese Methode nur Anwendung aus Löslichkeitsgründen oder, wenn die entstehenden Reaktionsprodukte gegen die Wirkung der wässrigen Säure geschützt werden sollen¹.

Bei höherer Temperatur erfolgt die alkoholytische Rohrzuckerspaltung auch in neutralem Medium unter der katalytischen Einwirkung von **Glaspulver** oder metallischen Gefäßwänden². Infolge der Abwesenheit von Säuren verläuft in diesem Falle die Alkoholyse sterisch einheitlich und kann für die Darstellung einheitlicher Fructofuranoside auch präparativ ausgewertet werden (vgl. oben).

c) *Der Abbau in stark saurem Medium* ist besonders für die Polysaccharidspaltung von Bedeutung. Auch hier geht die Glykosidspaltung unter Zersetzung des Reaktionsmediums vor sich, und zwar wie bei der Alkoholyse in der Weise, daß die aktive Gruppe jeweils an das glykosidische Kohlenstoffatom tritt, während das Alkylradikal als Alkohol abgespalten wird. So entsteht z. B. aus Trimethylcellulose mit ätherischer Salzsäure die 1-Chlor-2,3,6-trimethyl-glucose³.

Die wichtigste hierher gehörende Reaktion ist die *Acetolyse*, bei der die Polysaccharidbindungen durch Essigsäure oder noch besser durch Essigsäureanhydrid aufgespalten werden. Die Reaktion wird durch konzentrierte **Schwefelsäure**⁴, in geringem Maße anscheinend auch durch **Zinkchlorid**⁵, katalysiert. Da diese Substanzen neben der eigentlichen Acetylose auch die viel schneller verlaufende Acetylierung bewirken⁶, entstehen als Endprodukte der Acetolyse stets vollständig acetylierte Zucker.

Neben der Acetolyse ist vor allem die Aufspaltung mit Halogenwasserstoffsäuren gebräuchlich, die in Äther⁶ und Eisessig bzw. Essigsäureanhydrid⁷ als Lösungsmittel durchgeführt wird. Man kann auch die Halogenwasserstoffsäure aus Acetylbromid intermediär entstehen lassen⁸, doch ist die Frage, ob hierbei das Acetylbromid selbst bereits eine acetolysierende Funktion ausüben kann, noch nicht entschieden⁹. Auch bei dieser Reaktion wird, wie schon erwähnt, die Polysaccharidbindung stets unter Bildung der entsprechenden α -Halogenose aufgespalten, während die alkoholische OH-Gruppe intakt bleibt oder in den beiden letztgenannten Lösungsmitteln acetyliert wird.

Die auf diese Weise entstandenen Halogenosen kann man direkt mit Alkohol und Silbercarbonat weiter zu sterisch einheitlichen Glykosiden umsetzen. So ist es z. B. möglich, die Trimethylcellulose durch Spaltung mit ätherischer Chlorwasserstoffsäure, Abdampfen der Säure im Vakuum und Behandeln der rohen Trimethylhalogenose mit Methylalkohol und Silber- oder Bleicarbonat, in einer Operation in sterisch einheitliches 2,3,6-Trimethyl- β -methylglykosid überzuführen¹⁰.

¹ HESS, MICHEEL: Liebigs Ann. Chem. **466**, 108 (1928).

² E. BERNER: Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2028 (1938) und dort zitierte frühere Arbeiten.

³ Vgl. unten, Anm. 6.

⁴ H. OST: Liebigs Ann. Chem. **398**, 323, 332 (1913) und zahlreiche andere Autoren. — Vgl. TOLLENS-ELSNER: Handbuch der Kohlehydrate, S. 552. Leipzig 1935. — Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 390. Berlin 1940.

⁵ H. OST: J. angew. Chem. **19**, 999 (1906).

⁶ FREUDENBERG, BRAUN: Liebigs Ann. Chem. **460**, 288 (1928).

⁷ BERGMANN, KNEHE: Liebigs Ann. Chem. **445**, 1 (1925).

⁸ KARRER und Mitarbeiter: Helv. chim. Acta **4**, 263, 678, (1921). — ZECHMEISTER: Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 573 (1923).

⁹ KARRER: a. a. O. — PEAT, WHETSTONE: J. chem. Soc. [London] **1940**, 276.

¹⁰ Eigene Beobachtung.

2. Hydrierende Spaltung.

Die bereits bei den Äthern und Acetalen besprochene¹ Möglichkeit der Hydrierung der Benzyl- und Benzalverbindungen zu Toluol und den freien Alkoholen läßt sich auch auf die Benzylglykoside übertragen². Die Bedeutung dieser Reaktion liegt darin, daß damit eine Möglichkeit gegeben ist, auch aus Polysaccharidglykosiden bzw. ihren Derivaten die aldehydische Gruppe zu regenerieren, ohne daß dabei die Polysaccharidbindungen selbst mit angegriffen werden.

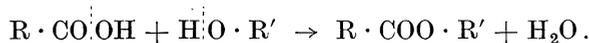
E. Ester.

I. Bildung.

Trotz des grundsätzlich gleichartigen Aufbaues sämtlicher Ester wendet man zu ihrer Darstellung völlig verschiedene Methoden an, je nachdem, auf welche der Komponenten das Interesse besonders gerichtet ist. Man unterscheidet daher am zweckmäßigsten neben der eigentlichen Esterbildung aus Säure und Alkohol, bei der es im allgemeinen auf die Esterbildung schlechthin ankommt und keine der Komponenten besonders bevorzugt ist, die Alkylierung komplizierterer Carbonsäuren mit den bekannten Alkylierungsmitteln und die Acylierung von Phenolen und komplizierteren Alkoholen. In den beiden letzteren Fällen wird die bevorzugte Komponente mit einer besonderen aktiven Form der anderen Komponente umgesetzt, um eine möglichst schonende und quantitative Veresterung zu erzielen.

1. Durch Wasserabspaltung aus Säure und Alkohol.

Die einfachste zu einem Ester führende Reaktion ist die Wasserabspaltung aus je einem Molekül Säure und Alkohol:



a) *Ohne Katalysator.* Die Reaktion geht bereits ohne Katalysator vor sich, da die schwach sauren Carbonsäuren in geringem Maße selbst katalytisch wirken, jedoch nur bis zur Einstellung des nicht sehr günstig liegenden Gleichgewichtes. Eine präparative Anwendung ist daher nur dann möglich, wenn es gelingt, das gebildete Reaktionswasser zu entfernen, z. B. beim Oxalsäure-diäthylester durch azeotrope Destillation³ oder bei Triglyceriden durch Anwendung von Temperaturen⁴ bis 240°.

Im allgemeinen verläuft die direkte Veresterung aber zu träge, und vor allem liegt das Gleichgewicht für die Esterbildung zu ungünstig, so daß der Zusatz eines Katalysators zweckmäßig ist. Diesem fällt neben der eigentlichen Katalysatorwirkung häufig auch die Aufgabe zu, das Reaktionswasser zu binden und dadurch das Gleichgewicht in günstigem Sinne zu verschieben. Man wendet ihn daher meistens in größeren Mengen an. Außer durch das Kondensationsmittel kann man das Gleichgewicht auch dadurch günstig beeinflussen, daß man den im allgemeinen billigeren Alkohol, oder in selteneren Fällen auch die Säure⁵, im Überschuß zusetzt.

Bereits das Lösungsmittel übt häufig auf die Veresterungsgeschwindigkeit einen großen Einfluß aus. So wirkt z. B. Benzin in den meisten Fällen geschwindigkeits-

¹ Vgl. S. 304, 309.

² FREUDENBERG und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1961 (1930); Liebigs Ann. Chem. **494**, 65 (1932). ³ Org. Syntheses, Sammelbd., S. 256.

⁴ VERKADE, LEE, MEERBURG: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51**, 851 (1932).

⁵ SCHEIJ: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **18**, 189 (1899).

steigernd, bei Verwendung von **Pikrinsäure** als Katalysator jedoch verzögernd¹. Ebenso wirkt Pyridin auf die Bildung von Essigester verzögernd ein².

b) *Saure Katalyse*. Die Geschwindigkeit der Esterbildung ist direkt proportional der Konzentration der H⁺-Ionen³, hängt aber daneben auch weitgehend von der Konstitution der zu veresternden Säure ab⁴. Am gebräuchlichsten ist die Verwendung von **Salz-** oder **Schwefelsäure**. Erstere wurde von E. FISCHER⁵ eingeführt, der die zu veresternde Säure mehrere Stunden in überschüssiger 1—5proz. alkoholischer Salzsäure zum Sieden erhitzte, wobei die Ester in guter Ausbeute entstehen. Ähnlich wirkt konzentrierte Schwefelsäure⁶, die im allgemeinen in der zur Bindung des Wassers (zum Monohydrat) erforderlichen Menge zugesetzt wird und besonders dann von Vorteil ist, wenn der gebildete Ester bereits während der Reaktion abdestillieren kann. Für die Darstellung nicht destillierbarer Ester von Polyalkoholen nimmt man dagegen zweckmäßiger nur wenig Schwefelsäure und destilliert das gebildete Wasser ab⁷.

In einigen Fällen kann man die durch Schwefelsäure katalysierte Veresterungsreaktion nochmals wesentlich beschleunigen, wenn man durch das Reaktionsgemisch einen **Wechselstrom** leitet, so daß die Veresterung auch bei Zimmertemperatur möglich ist⁸.

Neben Salz- und Schwefelsäure treten andere Säuren als Veresterungsmittel fast völlig zurück. Lediglich bei empfindlichen Substanzen verwendet man öfters, ähnlich wie bei der Verätherung und Acetalisierung, statt der aggressiven Schwefelsäure die milder wirkenden organischen Sulfonsäuren, vor allem **Toluol-** und **Naphthalinsulfonsäure**⁹ oder **Twitchells Reagens**¹⁰. Auch mit **Flußsäure**¹¹ und **Perchlorsäure**¹² als Katalysatoren wurden bisweilen Veresterungen durchgeführt.

Bei einigen Polyalkoholen, z. B. bei der Veresterung von Glycerin, kann man durch Verwendung verschiedener Katalysatoren (H₂SO₄, ZnCl₂ oder H₃PO₄) die verschiedenen partiellen Acylierungsprodukte in jeweils optimaler Ausbeute erhalten¹³.

c) *Salzkatalyse*. Bei empfindlichen Säuren kann man statt der genannten starken Säuren auch neutrale und saure Salze, wie **Kaliumpyrosulfat** und Schwermetallsulfate, insbesondere entwässertes **Kupfersulfat**, als Katalysatoren verwenden¹⁴. Diese Stoffe haben in der Hauptsache die Aufgabe, das Reaktionswasser zu binden, während die bei der Hydrolyse bzw. Alkoholyse in Spuren auftretende freie Säure (unter Umständen kann man auch etwas freie Säure zusetzen) zur eigentlichen Reaktionsbeschleunigung ausreicht.

Als weitere Gruppe von neutralen Katalysatoren müssen die ausgesprochenen Komplexbildner, wie FeCl₃, AlCl₃¹⁵ und auch ZnCl₂¹⁶, angeführt werden, die nach

¹ BHIDE: J. Indian chem. Soc. 7, 575; Chem. Zbl. 1930 II, 9.

² BAILEY: J. chem. Soc. [London] 1928, 1204, 3256.

³ GOLDSCHMIDT, MELBYE: Z. physik. Chem., Abt. A 143, 139 (1929).

⁴ SMITH: J. Amer. chem. Soc. 62, 1136 (1940).

⁵ FISCHER, SPEICHER: Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 3252 (1895). — Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 275. Berlin 1940.

⁶ Praktische Beispiele: Org. Synthesen 10, 49. — GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 147. Berlin 1940.

⁷ Amer. P. 1583658, Chem. Zbl. 1926 II, 1191.

⁸ Amer. P. 2047839, Chem. Zbl. 1936 II, 4047.

⁹ KRAFFT, ROOS: Friedlaender 4, 17 (1899). — TWITCHELL: J. Amer. chem. Soc. 29, 566 (1907).

¹⁰ ZAGANIARIS, VARVOGLIS: Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2277 (1936).

¹¹ SIMONS, MEUNIER: J. Amer. chem. Soc. 63, 1921 (1941).

¹² TRIMBLE, RICHARDSON: J. Amer. chem. Soc. 62, 1018 (1940).

¹³ SCHÜTTE, SAH: J. Amer. chem. Soc. 48, 3161 (1926).

¹⁴ BOGOJAWLENSKI, NARBUTT: Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 3344 (1905). — DRP. 23775.

¹⁵ AKOPJAN: Chem. Zbl. 1937 II, 3594; 1939 I, 4923.

¹⁶ SCHUETTE, SAH: a. a. O.

MEERWEIN¹ mit dem Alkohol starke komplexe Säuren bilden, also letzten Endes auch als saure Katalysatoren wirken. Auch das nicht mehr salzartige **Borfluorid** gehört zu dieser Gruppe, das entweder direkt² oder bereits in Form einer komplexen Säure, der **Dihydroxy-fluor-borsäure** $(F_2B[OH]_2) \cdot H^3$, angewandt wird.

Eine letzte Gruppe von Katalysatoren stellen schließlich die ebenfalls nicht mehr salzartigen **Carbonsäurechloride** dar, die unter Umständen stärker veresternd wirken wie die freie Salzsäure selbst⁴.

d) *Kontaktkatalyse*. Schließlich ist es auch möglich, in der Dampfphase bei 240° über **Zirkon-** oder **Thoriumoxyd** als Katalysator Säure und Alkohol zum Ester umzusetzen. A. MAILHE⁵ hat auf diesem Wege sämtliche Ester des Äthyl- bis Isoamylalkohols mit der Essig- bis Buttersäure in befriedigender Ausbeute dargestellt. Nach PEARCE⁶ beruht die Dehydratationswirkung des **Thorium-** und auch des **Aluminiumoxyds** auf einer bevorzugten Absorbierbarkeit von Wasser bei höherer Temperatur.

An weiteren Katalysatoren wurden vorgeschlagen: **Silicagel**⁷ und andere nach speziellen Verfahren hergestellte Kieselsäurekontakte⁸ mit **Phosphorsäure** behandelte Aktivkohle⁹, sowie eine Reihe von **Metalloxyden** auf Trägersubstanzen¹⁰.

Nicht mehr streng als katalytische Reaktion kann die Umsetzung von carbon-sauren Salzen mit Alkoholen bei 180° unter der Einwirkung Kohlenoxyd (50 at Druck) angesehen werden. Die Reaktion verläuft analog der oben beschriebenen Ätherdarstellung¹¹, indem der intermediär gebildete Ameisensäureester umesternd auf die zu veresternde Carbonsäure bzw. deren Salze einwirkt¹².

2. Durch Alkylierung von Säuren.

Diese Reaktion dient zur quantitativen Veresterung von kostbaren oder schwer zu veresternden Säuren (z. B. tertiären Carbonsäuren), aber auch zur Veresterung höhermolekularer Säuren mit höhermolekularen Alkoholen, wie z. B. zur Darstellung von Wachsestern. Auch hier werden die Alkylierungsmittel mit den Salzen der Carbonsäuren umgesetzt, um die entstehenden freien Mineralsäuren abzufangen.

a) *Alkylhalogenid und Alkalisalz*. Die Umsetzung der Alkylhalogenide mit den Alkalisalzen der Carbonsäuren geht im allgemeinen nicht sehr glatt und verläuft ohne Katalysator nur bei Verwendung von Jodiden mit genügender Geschwindigkeit, um präparative Verwendung zu finden. Bei den Chlor- und Bromverbindungen setzt man entweder **Natriumjodid** als Katalysator zu¹³, das intermediär die entsprechenden Alkyljodide bildet, oder aber man arbeitet bei höherer Temperatur ohne Lösungsmittel und Katalysatoren¹⁴, eventuell mit einem geringen Zusatz von **Kupfer-**¹⁵ oder **Eisensalzen**¹⁶. Auch in **Pyridin** oder **Chinolin**

¹ MEERWEIN und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **455**, 227 (1927).

² NIEUWLAND und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **54**, 2017 (1932); **58**, 271 (1936).
— Zusammenfassende Darstellung: KÄSTNER: Angew. Chem. **54**, 273, 296 (1941).

³ NIEUWLAND und Mitarbeiter: Proc. Indiana Acad. Sci. **46**, 115; Chem. Zbl. **1938 II**, 4018.

⁴ FREUDENBERG, JAKOB: Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1001 (1941).

⁵ Chem. Zbl. **1921 I**, 488.

⁶ PEARCE, ALVARADO: J. physic. Chem. **29**, 256 (1925).

⁷ MILLIGAN, REID: J. physic. Chem. **28**, 872 (1924).

⁸ KOROLEW: Z. chem. Ind. [russ.] **4**, 547; Chem. Zbl. **1927 II**, 2174.

⁹ TUROWA und Mitarbeiter: Chem. Zbl. **1936 II**, 293.

¹⁰ VERNON, BROWN: Ind. Engng Chem. **32**, 534 (1940); Chem. Zbl. **1940 II**, 3404.

¹¹ Vgl. S. 294. ¹² DRP. 563969, Chem. Zbl. **1933 II**, 441.

¹³ MICHEL, HAARHOF: Liebigs Ann. Chem. **545**, 31 (1940).

¹⁴ Amer. P. 2207611, Chem. Zbl. **1941 I**, 447.

¹⁵ Amer. P. 2207613, Chem. Zbl. **1941 I**, 447.

¹⁶ F. P. 850751, Chem. Zbl. **1940 I**, 2578.

als Lösungsmittel läßt sich diese Veresterung durchführen¹, wobei beide Substanzen eine deutliche katalytische Funktion ausüben, eigenartigerweise, ohne daß wesentliche Mengen quartärer Salze gebildet werden. Lediglich bei Verwendung von Polyhalogenverbindungen, z. B. zur Darstellung von Glykoldiacetat aus Äthylenbromid², verläuft die Reaktion auch bei Verwendung der Chlor- und Bromderivate ohne Schwierigkeiten.

b) *Alkylhalogenid und Silbersalz*. Weit gebräuchlicher ist die Umsetzung der Alkylhalogenide mit den Silbersalzen der Säuren, analog der Reaktion von PURDIE³. Je nach der Heftigkeit der Reaktion läßt man beide Reagenzien in indifferentem Medium oder direkt in überschüssigem Alkylhalogenid als Suspensionsmittel aufeinander einwirken⁴. Wie bei der Verätherung kann man auch hier die Darstellung der Silbersalze durch Zugabe von Silberoxyd oder -carbonat zur Lösung der Säure im Alkylhalogenid umgehen⁵.

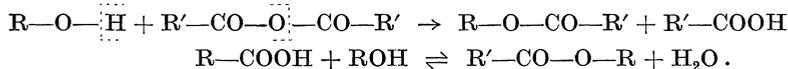
Zur Vermeidung der Oxydationswirkung des Silberions ist es in einigen Fällen zweckmäßiger, von den völlig analog reagierenden *Thallium(I)*-salzen der Carbonsäuren auszugehen⁶.

c) *Dimethylsulfat und Alkalisalz*. Gegenüber den Alkylhalogeniden zeigt in dem speziellen Fall der Methylierung die Verwendung von Dimethylsulfat erhebliche Vorteile. So kann man in wässriger Lösung arbeiten, Alkalisalze statt der teuren Silbersalze verwenden, ja sogar mit überschüssiger Alkali- oder Sodalösung arbeiten, ohne daß die Ausbeute wesentlich beeinträchtigt wird⁷.

d) *Diazomethan und freie Säure*. Schließlich kann man Carbonsäuren infolge ihrer Acidität auch mit Diazomethan methylieren⁸. Hinsichtlich der Anwendbarkeit der Methode gilt das schon früher bei den Äthern Gesagte⁹.

3. Durch Acylierung von Alkoholen.

Als aktive Säurederivate zur Einführung eines Acylrestes in einen Alkohol kommen vor allem die Säurechloride und -anhydride in Frage. Der Vorteil ihrer Anwendung liegt weniger in der Reaktionsbeschleunigung, da zumindest die Säureanhydride nur in Gegenwart von Katalysatoren genügend schnell mit Alkoholen reagieren, sondern in der Vermeidung einer Gleichgewichtsreaktion, denn die neben dem Ester als Reaktionsprodukt auftretende freie Säure wirkt nicht wieder spaltend wie das bei der eigentlichen Veresterung gebildete Wasser, sondern ebenfalls noch veresternd auf den Alkohol ein:



a) *Mit Säureanhydriden*. Infolge der relativ umständlichen Darstellung der höheren Säureanhydride¹⁰ und der Ausnützbarkeit nur einer Molekülhälfte finden Acylierungen mit Carbonsäureanhydriden nur bei den niedrigsten Gliedern der Reihe statt, also vor allem Acetylierungen, bei denen das billige Essigsäureanhydrid das

¹ Schw. P. 103 885, Chem. Zbl. 1925 I, 1367.

² GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 123. Leipzig 1940. ³ Vgl. S. 296.

⁴ R. MEYER, MARX: Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 2459 (1908). — Ausführliche Beschreibung und praktische Beispiele: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 2, S. 657. Leipzig 1925.

⁵ LIEBERMANN, LINDENBAUM: Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 1397 (1909).

⁶ FEAR, MENZIES: J. chem. Soc. [London] 1926, 937.

⁷ Ausführliche Beschreibung: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 2, S. 660ff. Leipzig 1925.

⁸ PECHMANN und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 502 (1898) u. a.

⁹ Vgl. S. 298—99. ¹⁰ Vgl. S. 340f.

Acetylchlorid fast völlig verdrängt hat. Daneben werden in neuerer Zeit auch Propionylierungen, Butyrylierungen und allenfalls noch Benzoylierungen mit den Anhydriden durchgeführt. Die ohne Katalysator auch bei erhöhter Temperatur nur sehr langsam verlaufende Reaktion wird durch eine große Zahl von Verbindungen wirksam beschleunigt, die sich vor allem bei der Veresterung glykosidischer OH-Gruppen in der sterischen Lenkbarkeit der Reaktion unterscheiden.

Die katalytische Wirkung der Schwefelsäure beruht auf der intermediären Bildung eines gemischten Schwefelsäure-carbonsäure-anhydrids¹, das in der Reaktionsfähigkeit den Säurechloriden nahesteht, bzw. diese noch übertrifft. Die Methode ist präparativ² und technisch³ von großer Bedeutung, z. B. für die Darstellung von Acetyl- und auch Propionylcellulose⁴. Da hierbei kein Wasser entsteht, kann die Katalysatormenge sehr klein gehalten werden, was für die Darstellung von Acetylcellulose unbedingt erforderlich ist, damit neben der sehr schnell verlaufenden Acetylierung kein wesentlicher acetolytischer Abbau des Polysaccharides stattfindet⁵. Neben Schwefelsäure wurde daher für diese Reaktion auch die weniger zur Polysaccharidspaltung neigende Methansulfonsäure⁶ oder in andern Fällen auch Phosphorsäure⁷ als Katalysator vorgeschlagen.

Die Acylierung der glykosidischen Hydroxylgruppe erfolgt bei Anwendung saurer Katalysatoren sterisch nahezu einheitlich unter Bildung der α -Form. So entsteht z. B. bei der Acetolyse von Cellulose ausschließlich α -Octaacetyl-cellobiose. Das sich zwischen α - und β -Form einstellende Gleichgewicht ist ein dynamisches, d. h. auch β -Pentaacetyl-glucose wird durch das mit Schwefelsäure aktivierte Acetylierungsgemisch in die nahezu einheitliche α -Verbindung übergeführt⁸.

Der Hauptnachteil der Schwefelsäuremethode liegt in der bei höherer Temperatur leicht erfolgenden Umlagerung des gemischten Essigsäure-Schwefelsäure-anhydrids in Sulfo-essigsäure, die dann nicht mehr oder zumindest viel schwächer katalytisch wirksam ist⁹. Man darf daher nur bei relativ niedrigen Temperaturen arbeiten und muß auch die Darstellung des Acetylierungsgemisches selbst unter sorgfältiger Kühlung vornehmen.

Im Gegensatz hierzu kann die Acetylierung mit Zinkchlorid¹⁰ als Katalysator bei höherer Temperatur, ja sogar beim Siedepunkt des Essigsäureanhydrids durchgeführt werden. Da Zinkchlorid als aktives Metallchlorid mit dem Acetylierungsgemisch komplexe Säuren bildet¹¹, handelt es sich auch hier um eine typische Säurekatalyse, und man muß infolgedessen bei der Acetylierung von Glykosiden und Polysacchariden die Möglichkeit der Spaltung mit in Betracht ziehen.

Sterisch wirkt Zinkchlorid als saurer Katalysator wie Schwefelsäure, d. h. es entstehen nahezu ausschließlich α -Verbindungen, und β -Verbindungen werden infolge der Einstellung eines dynamischen Gleichgewichts in α -Verbindungen über-

¹ RUSSEL, CAMERON: J. Amer. chem. Soc. **60**, 1345 (1938). — MURRAY, KENYON: Ebenda **62**, 1230 (1940).

² Praktische Beispiele: WOHL, OESTERLIN: Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 1139 (1901). — HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 2, S. 664ff. Leipzig 1925.

³ Hinsichtlich der sehr zahlreichen Literatur muß auf Spezialhandbücher verwiesen werden, z. B. K. HESS: Chemie der Cellulose. Leipzig 1928. — DEODATA KRÜGER: Celluloseacetate u. a.

⁴ Can. P. 312906, Chem. Zbl. **1934 II**, 371. ⁵ Vgl. S. 315.

⁶ F. P. 684273, Chem. Zbl. **1930 II**, 2333.

⁷ WJASKOWA: Chem. Zbl. **1936 I**, 2536. — REGIJANT (russisch): Ebenda **1940 II**, 2923. ⁸ MAQUENNE, GOODWIN: Bull. Soc. chim. France (3) **31**, 856 (1904).

⁹ H. OST: Liebigs Ann. Chem. **398**, 323 (1913). — O. STILLICH: Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1241 (1905). — MURRAY, KENYON: J. Amer. chem. Soc. **62**, 1230 (1940).

¹⁰ FRANCHIMONT: Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 2059 (1879). — HUDSON, DALE: J. Amer. chem. Soc. **37**, 1264 (1915) u. a.

¹¹ Vgl. MEERWEIN: Liebigs Ann. Chem. **455**, 227 (1927).

geführt¹. Bei Lactose z. B. sind im Gleichgewicht 86 % α - und nur 14 % β -Verbindung vorhanden.

Auch die wasserfreien Alkaliacetate bewirken bei höherer Temperatur eine Veresterung von OH-Gruppen², doch ist der Mechanismus dieser Katalyse noch wenig geklärt. Sterisch wirken sie anders wie die sauren Katalysatoren, denn der Zucker wird in der meist vorliegenden β -Form verestert, und, da sich kein dynamisches Gleichgewicht ausbildet, können auch α -Verbindungen nicht in β -Verbindungen übergeführt werden³.

Im Pyridin liegt das erste typisch alkalische Veresterungsmittel vor⁴. Es wirkt äußerst milde und bewirkt schon in der Kälte vollständige Veresterung, doch muß es in größerer Menge, zumindest ein Mol, zugesetzt werden, da es neben der eigentlichen Katalysatorwirkung die bei der Reaktion gebildete Essigsäure abfängt. Der Mechanismus der Katalyse entspricht völlig dem der unten beschriebenen EINHORNschen Reaktion.

Sterisch ist die Wirkung des Pyridins besonders interessant, da es als basischer Katalysator kein dynamisches Gleichgewicht ausbildet, also die Zucker in der Form acetyliert, in der sie gerade in Lösung vorliegen⁵. So erhält man z. B. beim Acetylieren von Glucose in der Kälte nahezu die reine α -Form, wie sie in der krystallisierten Form vorgelegen hat, in der Hitze dagegen, wenn sich das Lösungs-gleichgewicht eingestellt hat, bereits weitgehend die im Gleichgewicht vorherrschende β -Form. Man kann dieses Verhalten direkt zur Einfrierung des bei verschiedenen Temperaturen vorliegenden Gleichgewichts zwischen α - und β -Form sowie zwischen Pyranose- und Furanoseform benützen⁶.

Trotz der relativ großen Empfindlichkeit des Essigsäureanhydrids und auch der gebildeten Ester gegenüber wässrigen Alkalien⁷ kann man auch mit Säureanhydriden Acylierungen analog der SCHOTTEN-BAUMANNschen Reaktion durchführen. So lassen sich z. B. mit Essigsäureanhydrid in wässrig-alkalischer Suspension Polyphenole⁸ partiell acetylieren. Benzoesäureanhydrid ist wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser für diese Reaktion wesentlich geeigneter, muß aber oberhalb seines Schmelzpunktes (42°) angewandt werden⁹.

Schließlich ist es auch noch möglich, das Säureanhydrid direkt mit den Alkoholen umzusetzen. Diese Reaktion ist für die Veresterung von schwer veresterbaren Säuren von Bedeutung, wie z. B. der Camphersäure¹⁰. Statt der Alkali-alkoholate kann man auch die durch Zersetzung von Grignard-Verbindungen erhältlichen Magnesiumalkoholate verwenden¹¹.

Neben Essigsäureanhydrid wurde in einigen Fällen auch Benzoesäureanhydrid zu Acylierungen verwandt¹². Auch mit Propionsäure- und Buttersäureanhydrid wurden gelegentlich Veresterungen durchgeführt¹³, doch kommt all diesen Methoden

¹ HUDSON und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **37**, 1264, 1270, 1276, 1589 (1915).

² LIEBERMANN, HÖRMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **11**, 1618 (1878). — TANRET: Bull. Soc. chim. France (3) **13**, 261 (1895). — E. FISCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 584 (1916). — Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 386. Berlin 1940.

³ Vgl. MICHEEL: Chemie der Zucker und Polysaccharide, S. 121. Leipzig 1939.

⁴ BEHREND, ROTH: Liebigs Ann. Chem. **331**, 359 (1914). — FISCHER, BERGMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 1059 (1917) u. a. m. ⁵ BEHREND, ROTH: a. a. O.

⁶ SCHLUBACH, PROCHOWNICK: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1502 (1929). ⁷ Vgl. S. 342.

⁸ LESSER, GAD: Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 233 (1926). — CHATTAWAY: J. chem. Soc. [London] **1931**, 2495.

⁹ AUTHENRIETH, THOMÄ: Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1002 (1924).

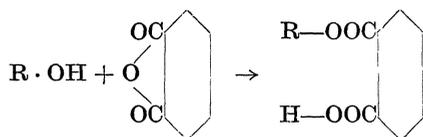
¹⁰ BRÜHL: Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 285, 337, 1097 (1893).

¹¹ HOUBEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1736 (1906).

¹² LIEBERMANN, GIESEL: Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 3196 (1888).

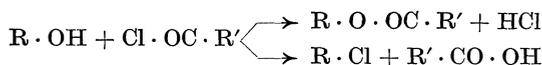
¹³ HESS, MESSMER: Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 511, 513 (1921). — Zahlreiche Patente der letzten Jahre, z. B. Chem. Zbl. **1930 II**, 1803, 2333; **1931 II**, 2678; **1932 II**, 2764; **1934 II**, 371.

keine große praktische Bedeutung zu. Mit cyclischen Säureanhydriden entstehen saure Halbestere:



die unter Umständen zur Überführung von Alkoholen in saure Produkte Bedeutung haben. FREUDENBERG z. B. verwandte derartige Phthalsäurehalbestere zur Abtrennung mindermethylierter Zucker von den bereits vollmethylierten Produkten¹.

b) *Mit Säurechloriden.* Zur Einführung sämtlicher anderer Säurereste geht man am zweckmäßigsten von den viel reaktionsfähigeren Säurechloriden aus. Allerdings muß man hierbei beachten, daß diese als gemischte Anhydride nicht nur acylierend, sondern auch chlorierend wirken können:



So ist es z. B. üblich, zur Darstellung vieler Triaryl-chlormethane aus den entsprechenden Carbinolen diese mit Acetylchlorid umzusetzen². Ähnlich entsteht nur beim Umsatz der alkoholischen Gruppen eines Kohlenhydrats mit Toluolsulfochlorid der normale Toluolsulfo-ester, während die glykosidische OH-Gruppe chloriert wird³.

Die Säurechloride reagieren bei höherer Temperatur mit Alkoholen, Phenolen usw. auch *ohne Katalysator*, wahrscheinlich weil der abgespaltene Chlorwasserstoff bereits katalytisch wirkt. Es lassen sich daher, soweit die Salzsäure nicht stört, eine ganze Reihe von Estern durch direkte Einwirkung von Säurechloriden auf Alkohole oder Phenole darstellen, und zwar entweder in überschüssigem Säurechlorid oder in indifferenten Lösungsmitteln⁴. Unter Umständen ist es auch möglich, das Säurechlorid erst intermediär entstehen zu lassen, indem man, z. B. bei der Darstellung von Phenolestern, die Säure, das Phenol und Phosphoroxychlorid miteinander erhitzt⁵.

Unter den übrigen Methoden ist am bekanntesten diejenige von SCHOTTEN-BAUMANN⁶, nach der man zu der Lösung des Alkohols bzw. Phenols in überschüssiger Natron- oder Kalilauge (mindestens ein Mol zur Neutralisation der gebildeten Salzsäure) unter Umschütteln das Säurechlorid zutropfen läßt. Bei empfindlichen Substanzen, wie z. B. Polyphenolen, verwendet man statt des freien Alkalis auch Natriumcarbonat oder Bicarbonatlösungen.

Es ist erstaunlich, daß die Reaktion von SCHOTTEN-BAUMANN in dieser Form überhaupt durchführbar ist, da an sich das Benzoylchlorid in erster Linie mit den stark basischen OH-Ionen reagieren sollte, statt die schwach basischen Phenolat-Ionen zu benzoyleieren. Dieser Widerspruch ist am einfachsten dadurch zu erklären, daß die Phenolat-Ionen mit ihrer lipophilen Phenylgruppe vor den stark lipophoben OH-Ionen bevorzugt an der Oberfläche der Benzoylchloridtröpfchen adsorbiert und damit auch benzoyleiert werden⁷.

Diese bei der Empfindlichkeit der Säurechloride und der gebildeten Ester gegen freies Alkali ziemlich rohe Methode hat sich vor allem für die Einführung aromatischer Acylreste bewährt, trotzdem auch hier infolge zahlreicher Neben-

¹ FREUDENBERG und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **494**, 56 (1932).

² GOMBERG, DAVIS: J. Amer. chem. Soc. **25**, 1271 (1903).

³ Eigene, nicht veröffentlichte Beobachtung.

⁴ Praktische Anwendungsbeispiele: MEYER, MARX: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2459 (1908). — HOUBEN-WEIL: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 2, S. 666. Leipzig 1925.

⁵ RASINSKY: J. prakt. Chem. (2) **26**, 62 (1882). — Ebenda (2) **31**, 467 (1885).

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2445 (1884); **19**, 3218 (1886).

⁷ KLAGES und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **547**, 19 (1941).

reaktionen¹ das Acylierungsmittel in großem Überschuß (5—6fache Menge) angewandt werden muß, weniger dagegen bei den reaktionsfähigeren aliphatischen Säurechloriden.

Um die auch bei aromatischen Verbindungen häufig störenden Nebenreaktionen bzw. Minderacylierungen auszuschließen, wurden zahlreiche Abänderungsvorschläge gemacht. So schränkt E. FISCHER² bei seinen Polydepsidsynthesen durch Zusatz von Aceton und Anwendung nur wenig konzentrierter Natronlauge die Wirkung des wässrigen Alkalis weitgehend aus, wobei als weiterer Vorteil das Arbeiten in nahezu homogener Phase erreicht wird. CLAISEN arbeitet in völlig wasserfreiem Medium, indem er das Säurechlorid mit dem Phenol in ätherischer Lösung in Gegenwart von festem Kaliumcarbonat oder Erdalkalicarbonaten umsetzt³.

Bei allen diesen Schwierigkeiten bedeutete daher der Abänderungsvorschlag von EINHORN und HOLLAND⁴, die Acylierung in homogenem Medium mit **Pyridin**, **Chinolin** oder auch anderen **tertiären Basen**⁵ als Katalysatoren vorzunehmen, eine wesentliche Verbesserung. Da die genannten Basen als OH-freie Verbindungen keinerlei verseifende Wirkung besitzen und als tertiäre Basen auch nicht mit den Säurechloriden reagieren, finden selbst bei höheren Temperaturen keine Nebenreaktionen mehr statt, so daß auch mehrwertige Alkohole vollständig acyliert werden. Trotz dieser großen Vorzüge hat aber die Pyridinmethode das ursprüngliche Verfahren von SCHOTTEN-BAUMANN nicht völlig verdrängen können, da dieses nicht nur viel billiger arbeitet, sondern in einigen Fällen, z. B. bei der Synthese von Polydepsiden⁶, erstaunlicherweise auch viel glatter verläuft.

Der Mechanismus dieser Katalyse wurde in neuerer Zeit von W. HÜCKEL⁷ eingehend diskutiert. Danach muß man annehmen, daß sich aus dem Säurechlorid und Pyridin intermediär ein quartäres Salz bildet, das dann seinerseits wieder acylierend auf den Alkohol einwirkt. Für diese Auffassung spricht u. a. vor allem eine starke elektrische Leitfähigkeitserhöhung nach dem Zusammengeben der Reaktionskomponenten. Es finden also bei dieser Reaktion, ganz abgesehen von der Gleichgewichtsverschiebung durch Wegfangen der frei werdenden Salzsäure, auch echte katalytische Vorgänge statt.

Als letzte Gruppe von Katalysatoren sind noch die *flüchtigen Metallchloride*, wie SnCl_4 , TiCl_4 , PbCl_4 usw., zu erwähnen, die wahrscheinlich über intermediär auftretende Komplexsalze die Acylierungsreaktion beschleunigen. So kann man z. B. Phenol mit Benzoylchlorid nach Zugabe einiger Tropfen Zinntetrachlorid bereits bei Zimmertemperatur unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung benzylieren⁸.

c) *Mit Säureamiden*. Säureamide sind im allgemeinen keine Acylierungsmittel, weil die Acylierungsreaktion nur beim Austausch schwach basischer gegen stark basische Gruppen in der gewünschten Richtung vor sich geht, so daß normalerweise umgekehrt die Ester mit Ammoniak zu Säureamiden reagieren⁹. Führt man dagegen

¹ PANORMA: Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, Ref. 971 (1891). — SKRAUP: Mh. Chem. **10**, 390 (1889).

² E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ: Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 59 (1918) und dort zitierte frühere Arbeiten. — Vgl. auch KLAGES und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **541**, 49 (1939).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 3182 (1894).

⁴ Liebigs Ann. Chem. **301**, 95 (1898). — Praktische Beispiele: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 2, S. 668 ff. Leipzig 1925.

⁵ ULLMANN, NÁDAI: Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1872 (1908).

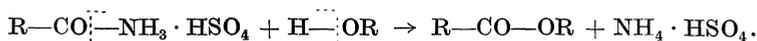
⁶ KLAGES und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **541** a. a. O.

⁷ Liebigs Ann. Chem. **540**, 283 (1939).

⁸ DRP. 463 518, Chem. Zbl. **1929** I, 2235.

⁹ Vgl. S. 329.

durch Salzbildung die Säureamide in Ammoniumverbindungen über, so sinkt die Basizität der Amidogruppe derartig, daß jetzt bei höheren Temperaturen mit Alkoholen der Ester dargestellt werden kann¹:



Auch durch Komplexbildner, wie ZnCl_2 oder HgCl_2 , kann diese Reaktion „katalysiert“ werden². Hier wird durch die Komplexbildung die Basizität der Amide derartig geschwächt, daß die Reaktion in der gewünschten Richtung verläuft.

Als eine Art intramolekularer Veresterung mit Säureamiden muß die *Acylwanderung* vom Stickstoff zum Sauerstoff bei einigen Aminophenolen angesehen werden, die unter der Einwirkung von POCl_3 oder SOCl_2 vor sich geht³ und wahrscheinlich ebenfalls über intermediär gebildete Komplexverbindungen führt.

d) *Mit Ketenen.* Ein weiteres Acylierungsmittel stellen die monomolekularen Säureanhydride, die Ketene, dar, an die sich die Alkohole unter Esterbildung anlagern können und die hauptsächlich für Acetylierungen von Bedeutung geworden sind:



Die Reaktionsfähigkeit der zu acetylierenden Verbindung steigt erwartungsgemäß mit deren Basizität. So werden Amine vor Alkoholen acetyliert⁴ und diese wiederum vor Phenolen und Carbonsäuren. Während die Alkohole noch unter den denkbar mildesten Bedingungen beim Einleiten von Keten in der Kälte⁵ reagieren, muß man bei Phenolen und Carbonsäuren⁶ schon höhere Temperaturen⁷ oder Katalysatoren anwenden. Als solche haben sich bewährt: konzentrierte Schwefelsäure⁸, *p*-Toluolsulfosäure und in einigen Fällen auch Wasser, Natriumacetat⁹ und selbst organische Basen, wie z. B. Pyridin¹⁰.

4. Sonstige Esterbildungsreaktionen.

a) *Durch Dimerisation von Aldehyden.* Diese Reaktion stellt die Vorstufe der CANNIZZAROSCHEN Reaktion dar und spielt auch in der Natur eine gewisse Rolle, z. B. bei der Entstehung des Walrates und einiger Wachsester. Unter der Einwirkung von Aluminium- und Magnesiumalkoholat ist sie auch präparativ auswertbar¹¹, findet jedoch infolge des Vorliegens einfacherer Methoden nur in Spezialfällen Anwendung. Einige Lösungsmittel, wie Ameisensäure-methyl- und Essigsäure-äthylester, werden auf diesem Wege technisch dargestellt¹². Auch über Metallkatalysatoren in Gegenwart von Wasserstoff ist diese Disproportionierung durchgeführt worden¹³, doch muß hier betreffs Einzelheiten auf den Abschnitt Oxydo-reduktion¹⁴ dieses Werkes hingewiesen werden.

¹ Amer. P. 1584907, Chem. Zbl. 1926 II, 1191; E. P. 313316, ebenda 1929 II, 3068. ² E. P. 307137, Chem. Zbl. 1929 II, 350.

³ BERGMANN, BRAND: Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1280 (1923).

⁴ DRP. 453577, Chem. Zbl. 1928 I, 2663. — BERGMANN, STERN: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 437 (1930).

⁵ WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 307. Leipzig 1938. — Amer. P. 2018759, Chem. Zbl. 1936 I, 1502. ⁶ Vgl. auch S. 342.

⁷ Amer. P. 1898687, Chem. Zbl. 1933 I, 3243. — Vgl. auch VAN ALPHEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 44, 838 (1925).

⁸ Amer. P. 1685220, Chem. Zbl. 1929 I, 143; Amer. P. 2007968, ebenda 1935 II, 3299.

⁹ MOREY: Ind. Engng. Chem. 31, 1129 (1939); Chem. Zbl. 1940 I, 2307.

¹⁰ HURD und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. 61, 426, 3355 (1939).

¹¹ TISCHTENKO: J. russ. physik.-chem. Ges. 38, 398, 482; Chem. Zbl. 1906 II, 1309, 1552. — CHILD, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 45, 3013 (1923); 47, 798 (1925).

¹² Patentszusammenstellung: ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 4, S. 684. Berlin und Wien 1929.

¹³ ABRAMOWA, DOLGOW (russisch): Chem. Zbl. 1940 I, 2455.

¹⁴ Vgl. I. Bandhälfte, S. 780.

b) *Durch Umesterung.* Diese für die Esterspaltung so wichtige und dort auch eingehend behandelte Reaktion findet für die Darstellung von Estern nur wenig Anwendung, da meistens einfachere Methoden vorliegen. In gewissem Sinne gehören hierher die unter 2 angeführten Alkylierungsreaktionen von carbonsauren Salzen, die ja letzten Endes den Austausch einer Mineralsäuregruppe gegen einen Carbonsäurerest in den anorganischen Alkylestern darstellen. Der gegenseitige Austausch von Carbonsäureresten in rein organischen Estern zum Zweck der Estersynthese wird zur Darstellung der oft nur schwierig zu erhaltenden Ester tertiärer Alkohole verwandt. Hierzu geht man von den leicht darstellbaren Ameisensäureestern der tertiären Alkohole aus und setzt sie in Gegenwart des tertiären **Metallalkoholats** als Katalysator mit dem Methylester der einzuführenden Säure um, wobei der entstehende Ameisensäuremethylester aus dem Gleichgewicht abdestilliert¹. Auch mit **Bortrifluorid** als Katalysator wurden derartige Umesterungen durchgeführt².

Einen zweiten Reaktionstyp stellt die Verdrängung des Acylrestes eines Esters durch eine zugesetzte zweite Säure, bzw. deren Alkalisalz dar, der z. B. bei der Überführung eines Alkohols in seinen optischen Antipoden durch Umesterung des Toluolsulfo-esters mit Kaliumacetat verwirklicht ist³. Hier wird die WALDENsche Umkehr dadurch ermöglicht, daß der Toluolsulfoester, wie alle Ester starker Säuren, an der O-Alkyl-Bindung gespalten wird⁴, daß also der Substituentenwechsel nicht am Sauerstoff, wie bei Umesterungen von Carbonsäure-estern, sondern am asymmetrischen Kohlenstoff selbst erfolgt. Die Ausführung dieser Reaktion auf dem Wege einer Umesterung ist erforderlich, weil bei der direkten Verseifung der Toluolsulfo-ester häufig Nebenreaktionen eintreten, wie Äthylen- oder bei Polyoxyverbindungen auch Äthylenoxydbildung.

Auch die umgekehrte Reaktion, die Verdrängung der Alkylkomponente durch einen anderen anwesenden Alkohol, wird in einigen Fällen zur Synthese komplizierterer Ester angewandt. Als Beispiel sei die Bildung des sonst nicht zugänglichen Geraniol-esters der Anthranilsäure erwähnt, der aus Anthranilsäuremethylester und Geraniol in Gegenwart von $\frac{1}{20}$ Mol **Na-, Mg- oder Al-Alkoholat** in glatter Reaktion entsteht⁵. Auch technisch werden derartige Umesterungen mit Aluminiumalkoholat als Katalysator ausgeführt⁶.

II. Esterspaltung.

Zur Spaltung von Estern sind eine große Anzahl von Methoden entwickelt worden, da die primitive alkalische Hydrolyse oder Verseifung, die der ganzen Reaktionsgruppe den Namen gegeben hat, in vielen Fällen zu roh ist und weitere Umwandlungen, insbesondere der alkoholischen Komponente, bewirkt. Man unterscheidet am zweckmäßigsten, je nach dem Reaktionsmedium, drei Arten der Esterspaltung: die eigentliche Hydrolyse oder Verseifung, die Ammonolyse und schließlich die Alkoholyse oder Umesterung.

1. Die Hydrolyse oder Verseifung.

Ester sind im allgemeinen gegen Wasser ziemlich stabil und werden *ohne Katalysator* auch bei höherer Temperatur nicht zerlegt, woran zum Teil wohl auch die geringe gegenseitige Löslichkeit schuld ist. Eine Ausnahme bilden

¹ VERLEY: Bull. Soc. chim. France (4) 41, 803 (1927).

² SOWA: J. Amer. chem. Soc. 60, 654 (1938).

³ PHILLIPS und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] 125, 44 (1924); 127, 399, 2563 (1925). — Vgl. auch P. WALDEN: Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 237 (1925); Naturwiss. 13, 359 (1925). ⁴ Vgl. auch S. 280, 328, 330, 331, 332.

⁵ VERLEY: Bull. Soc. chim. France (4) 41, 802 (1927).

⁶ F. P. 625 209, Chem. Zbl. 1928 I, 2308.

lediglich die sehr leicht spaltbaren Borsäure-trialkyl-ester, die infolge der Elektronenlücke am zentralen Boratom bereits mit Wasser sehr leicht reagieren, und von organischen Estern der Ameisensäure-äthylester, der beim Kochen mit Wasser ziemlich rasch zerlegt wird¹.

Nur scheinbar ohne Katalysator verläuft dagegen die Hydrolyse von Estern, die noch andere saure oder basische Gruppen im Molekül enthalten, da diese dann die Verseifung katalysieren. So werden z. B. Aminosäure-ester beim Erhitzen mit Wasser gespalten², ebenso gewisse Alkaloide der Tropa-reihe³ oder acylierte Oxycarbonsäuren, wie z. B. Glykolsäurebenzoat⁴. Schließlich werden auch wasserlösliche Ester, wie z. B. die Glykolhalbester⁵ oder an der Carboxylgruppe veresterte Oxy-carbonsäuren⁶, infolge ihrer Wasserlöslichkeit schon ohne Katalysator verseift.

In gleichem Sinne wirkt erhöhte Temperatur, insbesondere überspannter Wasserdampf wird in der Technik häufig zur Esterspaltung verwandt⁷.

a) *Saure Katalyse*. Die Hydrolyse der Ester unter der Einwirkung von Säuren beruht auf einem ähnlichen Mechanismus wie die schon besprochene Katalyse der Äther- und Acetalspaltung⁸. Infolgedessen sind Säurespaltungen nur bei Estern von Sauerstoffsäuren möglich, die ein durch Säuren angreifbares Brückensauerstoffatom haben, nicht aber bei Alkylhalogeniden und ähnlichen Verbindungen⁹.

Die Hydrolysegeschwindigkeit ist im allgemeinen nicht sehr groß¹⁰ und steht etwa in der Mitte zwischen der der Äther und Acetale, so daß man unter Umständen in Zuckermolekülen, die gleichzeitig Ester- und Acetalgruppen enthalten, letztere durch Säuren partiell unter Erhaltung der Estergruppen abspalten kann¹¹. Eine Ausnahme bildet lediglich die saure Hydrolyse der *Salpetrigsäureester*, die gegen reines Wasser und Alkali relativ beständig sind, jedoch schon durch Spuren von Säuren unmeßbar rasch gespalten werden. Dem Reaktionstypus nach handelt es sich jedoch auch hier um eine echte Ätherhydrolyse¹².

Die Einwirkung der Säure geschieht im allgemeinen durch Kochen oder Schütteln des Esters mit mehr oder weniger konzentrierten wässrigen Lösungen der starken Säuren¹³, wobei unter Umständen Methylalkohol, Aceton usw. zur besseren gegenseitigen Löslichkeit zugesetzt werden¹⁴. Die präparative Bedeutung dieser Methode liegt in der gegenüber dem Alkali häufig milderer Einwirkung der Säuren, insbesondere auf die alkoholische Komponente. So liegt z. B. in

¹ DÖBEREINER: Liebigs Ann. Chem. **3**, 145 (1833). — HOUBEN-WEIL: Methoden der organischen Chemie Bd. 2, S. 680. Leipzig 1923—25.

² E. FISCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 445 (1901). — EINHORN, MEYENBERG: Ebenda **27**, 2470 (1894).

³ EINHORN und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 48 (1888); **25**, 1397 (1892). — WILLSTÄTTER: Ebenda **28**, 3279 (1895).

⁴ M. SENFF: Liebigs Ann. Chem. **208**, 274 (1881).

⁵ ERLÉNMEYER: Liebigs Ann. Chem. **192**, 249 (1878).

⁶ L. SCHREINER: Liebigs Ann. Chem. **197**, 7, 12, 15 (1879).

⁷ UBBELOHDE-GOLDSCHMITT Bd. 3, S. 135.

⁸ Vgl. S. 301, 309. — Über die Theorie der sauren Esterspaltung vgl. INGOLD und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] **1939**, 838, 840. — UREY, ROBERTS: J. Amer. chem. Soc. **61**, 2584 (1939).

⁹ OLIVIER, BERGER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **41**, 637 (1922).

¹⁰ HARNED, ROSS: J. Amer. chem. Soc. **63**, 1993 (1941).

¹¹ E. FISCHER, NOTH: Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 336 (1918). — HAWORTH, PORTER: J. chem. Soc. [London] **1929**, 2796 u. a.

¹² SKRABAL und Mitarbeiter: Z. physik. Chem., Abt. A **183**, 345 (1939).

¹³ Praktische Anwendungsbeispiele: HOUBEN-WEIL: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 2, S. 682ff. Leipzig 1923—25

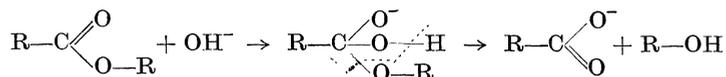
¹⁴ E. FISCHER und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges.; **52**, 833 (1919) u. a.

der Verseifung mit 50proz. Schwefelsäure¹ oder p-Toluolsulfosäure² ein ausgezeichnetes Mittel für *Acetylbestimmungen* vor, während mit der früher vielfach verwendeten Natronlauge, namentlich bei den Kohlehydraten, häufig zuviel Säure gefunden wurde.

Auch technisch hat die Methode Anwendung gefunden für die Fettsäuregewinnung aus Fetten. Das Verfahren bietet vor allem den Vorteil, daß die freien Fettsäuren statt der bei der alkalischen Verseifung anfallenden Seifen entstehen, und daß die ungesättigten und Oxyfettsäuren als Sulfosäuren herausgefangen werden³, so daß man nur die höchst schmelzenden gesättigten Säuren erhält. In neuerer Zeit verwendet man statt der Schwefelsäure als Katalysatoren auch Alkalibisulfate⁴ oder organische Sulfosäuren⁵, speziell TWITCHELLS Reagens, das gleichzeitig ein guter Emulgator ist und daher schnell durchreagiert.

Nicht mehr streng im Sinne einer Hydrolyse wirkt die Spaltung durch konzentrierte Säuren, z. B. durch konzentrierte Schwefelsäure, die zur Bildung von Alkylschwefelsäuren führt, also den gleichen Produkten, die auch bei der Veresterung intermediär entstehen. Ähnlich entstehen bei der Umsetzung mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren die Alkylhalogenide neben den freien Carbonsäuren⁶. Die wichtigste Anwendung findet diese Reaktion bei der schon früher⁷ besprochenen ZEISELSCHEN Methoxybestimmung. Bei flüchtigen Estern kann man mit Salzsäure die gleiche acidolytische Spaltung auch in der Gasphase über **Oberflächenkatalysatoren** erreichen⁸.

b) In der *alkalischen Hydrolyse* liegt die Verseifungsreaktion im ursprünglichen Sinne vor und damit wohl die wichtigste Art der Esterspaltung überhaupt. Wie aus der Reaktionsgleichung hervorgeht:



übt das Alkali hier eine Doppelfunktion aus, indem es einerseits die Reaktion beschleunigt und andererseits durch Abfangen der freien Säure das Gleichgewicht zugunsten der Verseifung verschiebt. Es muß also mindestens ein Mol des Katalysators zugegen sein.

Daß neben dieser Abfangreaktion tatsächlich auch eine echte katalytische Reaktionsbeschleunigung durch das alkalische Reagens stattfindet, geht aus folgenden Argumenten hervor:

1. Werden Ortho-ester durch Alkali nicht gespalten⁹, obgleich hier eine Salzbildung möglich ist, und
2. wird die unten beschriebene alkalische Umesterung durch basische Stoffe katalysiert, obgleich hier keine Salzbildung möglich ist.

Es kommt danach bei dieser Reaktion weniger auf die Salzbildung an, als auf die Basizität des spaltenden Reagenzes, bzw. Katalysators. Je stärker basisch dieser

¹ OST und Mitarbeiter: Z. ang. Chem. **19**, 995 (1906). — GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 88. Berlin 1940. — HANS MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung, 6. Aufl., S. 428. Wien 1938.

² FREUDENBERG, WEBER: Z. angew. Chem. **38**, 280 (1925). — PREGL, SOLTYS: Mikrochemie **7**, 1 (1929).

³ GEITEL: J. prakt. Chem. **37**, 53 (1888).

⁴ DAWSON und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] **1933**, 291.

⁵ E. TWITCHELL: J. Amer. chem. Soc. **22**, 22 (1898); **28**, 196 (1900). — UBBELOHDE-GOLDSCHMIDT Bd. 3, S. 151ff. — Ausführliche Beschreibung und Patentszusammenstellung: ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 5, S. 263. Berlin und Wien 1929.

⁶ BUTLEROW: Liebigs Ann. Chem. **118**, 326 (1861). — AUWERS, MEYER: Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 298 (1890). — E. FISCHER: Ebenda **34**, 2902 (1901) u. a.

⁷ Vgl. S. 301, 309.

⁸ DRP. 686849, Chem. Zbl. **1940 I**, 2857.

⁹ Vgl. S. 338.

ist, um so leichter erfolgt die Addition an die Carbonylgruppe zum Ortho-esterderivat, das heute allgemein als intermediäres Reaktionsprodukt bei der alkalischen Esterspaltung angesehen wird¹. Dieser Auffassung entsprechend geht die Hydrolysegeschwindigkeit nicht nur der Basizität des Verseifungsmittels, sondern auch der Acidität der veresterten Säure, und damit der davon abhängigen Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe, symbat². Doch wird diese einfache Beziehung häufig durch sekundäre Effekte (sterische Hinderung usw.) überlagert. So sind z. B. die Ester der schwachen Kohlensäure leichter und die Ester der relativ starken Benzoesäure schwerer verseifbar als die Essigsäureester. Alles in allem besteht eine weitgehende Abhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit sowohl von der Acyl-³ als auch von der Alkylgruppe⁴ des jeweiligen Esters, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden kann.

Die keine Doppelbindungen enthaltenden Ester anorganischer Säuren, z. B. Dimethylsulfat, werden naturgemäß nicht mehr nach diesem Schema aufgespalten, sondern es tritt entsprechend ihrer Natur als Alkylierungsmittel Hydrolyse der Sauerstoff-Alkyl-Bindung ein. Eigenartigerweise macht Trimethylphosphat trotz seiner ausgesprochenen Methylierungseigenschaften hiervon eine Ausnahme und wird unter geeigneten Bedingungen auch an der P—O-Bindung gespalten⁵.

Für die Ausführung der Verseifung sind eine große Zahl von Methoden entwickelt worden, die hier nicht einzeln wiedergegeben werden können⁶. Die gebräuchlichsten sind: Kochen mit mehr oder weniger konzentrierter **Natron-** oder **Kalilauge**, Schütteln mit Lauge in der Kälte, z. T. nach Zusatz von Aceton oder Alkohol zu der Mischung von Natronlauge und Ester zur Beschleunigung des Umsatzes durch Erhöhung der gegenseitigen Löslichkeit. In letzterem Falle findet allerdings keine reine Verseifung mehr statt, sondern daneben auch in mehr oder weniger starkem Maße die in Abschnitt 3 beschriebene Alkohololyse bzw. alkalische Umesterung.

Neben den kaustischen Alkalien werden häufig auch **Barium-**⁷ oder seltener **Calciumhydroxyd**⁸ zur Verseifung verwandt. Sie wirken wesentlich milder als die Ätzalkalien, was für die Freilegung empfindlicher Alkohole von Bedeutung ist. Besonders in der Zuckerchemie hat die Methode zeitweilig weitgehende Anwendung gefunden⁹, wurde allerdings in neuerer Zeit durch die noch milderen Umesterungsverfahren verdrängt. Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht darin, daß die hier entstehenden Bariumsalze der Carbonsäuren auf die einfachste Weise durch Schwefelsäure wieder zersetzt werden können.

Bei der großen Empfindlichkeit der Ester gegen alkalische Reagenzien können außer den genannten auch erheblich mildere Mittel zur Spaltung herangezogen

¹ BELLET: C.R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **194**, 1655 (1932). — HINSELWOOD, NIEUWLAND: J. chem. Soc. [London] **1936**, 1357. — INGOLD und Mitarbeiter: Ebenda **1939**, 838, 840. — QUAYLE, NORTON: J. Amer. chem. Soc. **62**, 1170 (1940).

² OLSSON: Z. physik. Chem. **133**, 233 (1928).

³ KINDLER: Liebigs Ann. Chem. **450**, 1 (1926); **452**, 90 (1927); **464**, 278 (1928). — HINSELWOOD und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] **1936**, 1357; **1938**, 1801. — INGOLD und Mitarbeiter: Ebenda **1935**, 1482; **1936**, 222. — SALMI: Chem. Zbl. **1939 II**, 3040; **1942 I**, 328. — DAVIES, EVANS: J. chem. Soc. [London] **1940**, 339.

⁴ OLSSON und Mitarbeiter: Z. physik. Chem. **102**, 26 (1922); **118**, 99, 107 (1925); **125**, 243 (1927).

⁵ HARTMANN und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **61**, 2167 (1939).

⁶ Ausführliche Beschreibung und praktische Beispiele: HOUBEN-WEIL: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl. Bd. 2, S. 686ff. Leipzig 1923—25.

⁷ v. BAeyer: Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1743 (1881). — CLAISEN, CRISMER: Liebigs Ann. Chem. **218**, 133 (1883). — Ausführliche Beschreibung: HOUBEN-WEIL: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl. Bd. 2, S. 694. Leipzig 1923—25.

⁸ UBELOHDE-GOLDSCHMIDT Bd. 3, S. 128.

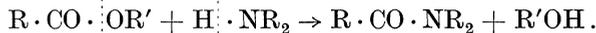
⁹ KOENIGS, KNORR: Ber. deutsch. chem. Ges. **34**, 972 (1901).

werden. So kann man verschiedene Ester auch durch Kochen oder Schütteln mit Natriumcarbonat oder gar Bicarbonatlösung aufspalten, ja in einigen Fällen genügen bereits die schon nahezu neutral reagierenden Alkali-acetate¹, was unter Umständen für die partielle Verseifung mehrwertiger Ester von Bedeutung ist. Nach E. FISCHER² lassen sich z. B. auf diesem Wege aus der α -Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose durch bloßes Erhitzen mit Natriumacetatlösung die Acetylgruppen partiell abspalten, ohne die Galloylglucosebindungen irgendwie anzugreifen.

In neuerer Zeit ist es gelungen, diese einfache alkalische Esterverseifung durch Zusatz geringer Mengen eines aktiven Alkohols nochmals wesentlich zu beschleunigen³. Als wirksame Katalysatoren haben sich vor allem Derivate des Benzoyl- und Naphthoylcarbinols erwiesen, die die normale Verseifungsgeschwindigkeit bis zum Vier- und Fünffachen des ursprünglichen Wertes erhöhen. Diese Alkohole zeigen nach LANGENBECK gegenüber normalen Alkoholen eine bis etwa 1000fache Veresterungs- und auch Verseifungsgeschwindigkeit, so daß ihre katalytische Wirksamkeit offenbar darauf beruht, daß der zu verseifende Ester zunächst langsam zum Ester des Katalysators umgeestert wird (geschwindigkeitsbestimmende Reaktion) und dieser dann unmeßbar schnell verseift (vgl. Abschnitt TRIEM, 1. Bandhälfte, S. 171).

2. Ammonolyse.

Einen wesentlichen Vorteil gegenüber dem Arbeiten mit wässrigen Alkalien bietet die ammonolytische Esterspaltung, die man allerdings nicht mehr als katalytische Reaktion ansprechen kann, da sich das Amin selbst an der Reaktion beteiligt:



Ein weiterer Katalysator ist neben dem Amin im allgemeinen nicht erforderlich, da dieses als basische Substanz besonders leicht mit Carbonylgruppen reagiert und infolgedessen Amine häufig selbst katalytische Funktionen ausüben können⁴. Lediglich bei den schwächer basischen aromatischen Aminen verwendet man zuweilen Natriumalkoholat als Katalysator, doch hat diese Reaktion bisher weniger Bedeutung für die Esterspaltung an sich, sondern hauptsächlich für die Darstellung von Säureaniliden erlangt⁵. Auch durch Säuren, und zwar in Form der Ammoniumsalze, wird die Reaktion beschleunigt⁶.

Die Hauptvorteile der aminolytischen Esterspaltung liegen darin, daß man einerseits in alkoholischer Lösung und damit in homogenem Medium arbeiten kann, und daß andererseits das Auftreten freier OH-Ionen vermieden wird, wodurch sie besonders zur Freilegung von gegen Alkali empfindlichen Alkoholen, wie z. B. von Kohlenhydraten⁷, geeignet ist. Weniger vorteilhaft ist sie dagegen für die Isolierung der Säurekomponente, da diese stets als Amid anfällt und erst in einer weiteren Operation in die Säure übergeführt werden müßte.

Präparativ wird meistens in der Weise vorgegangen, daß der Ester in alkoholischer Lösung, oder auch ohne Lösungsmittel, mit einem mehr oder weniger großen Überschuß von Ammoniak mehrere Tage stehengelassen wird⁸. Neben

¹ CLAISEN: Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 124 (1891). — PERKIN, BRIGGS: J. chem. Soc. [London] **81**, 218 (1902).

² E. FISCHER, BERGMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 1780 (1918).

³ LANGENBECK und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 387 (1934); **68**, 776 (1935); **69**, 514 (1936); **71**, 1465 (1938). — Vgl. auch OLIVIER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**, 322 (1935). ⁴ Vgl. z. B. folgende Seite.

⁵ CLAISEN: Liebigs Ann. Chem. **287**, 370 (1895). — Vgl. auch Abschnitt Substitution, S. 266.

⁶ GLASOE und Mitarbeiter: J. org. Chemistry **4**, 54 (1939); Chem. Zbl. **1940 I**, 1174; J. Amer. chem. Soc. **61**, 2387 (1939).

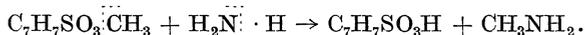
⁷ E. FISCHER, BERGMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1057 (1917).

⁸ HOFFMANN, CAHOURS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **42**, 217 (1856).

Ammoniak verwendet man in der Zuckerchemie häufig auch *Dimethylamin* als Spaltungsmittel, da die N-Dimethyl-Säureamide wesentlich flüchtiger sind, als die nicht substituierten Amide, und sich einschließlich des Lösungsmittels und überschüssigen Amins leicht durch Hochvakuumdestillation von dem in Freiheit gesetzten Zucker abdestillieren lassen¹. Auch andere sekundäre Amine, wie Piperidin, Diäthylamin usw., wurden zur Esterspaltung vorgeschlagen².

In dem meist vorhandenen alkoholischen Medium findet neben der Amidbildung in geringem Maße auch eine Veresterung des Lösungsmittels statt, da die Amine als basische Substanzen ebenso wie die Alkoholate die im folgenden beschriebene Umesterung katalysieren können, ohne sich selbst an der Reaktion zu beteiligen.

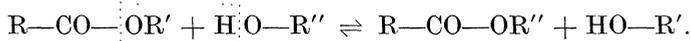
Wesentlich anders wie die besprochenen Carbonsäure-ester verhalten sich die Ester starker Säuren, also die Alkylhalogenide, die Schwefelsäure- und vor allem auch die Toluolsulfosäure-ester gegenüber Ammoniak, die wie bei der oben beschriebenen Verseifung nicht an der S—O-, sondern an der O-Alkylbindung aufgespalten werden, so daß keine Säureamide, sondern methylierte Amine entstehen.



Wegen des Nichtauftretens von S=O-Doppelbindungen sind die Ester starker Säuren also auch hier wieder Alkylierungsmittel.

3. Umesterung.

Eine dritte Möglichkeit der Esterspaltung besteht in der Umesterung, die hier nur im Sinne einer Alkohololyse (Abspaltung von Acylgruppen durch überschüssigen Alkohol), nicht aber im Sinne einer Acolyse (Abspaltung des Alkylrestes durch überschüssige Säure) angewandt wird:



Da bei dieser Reaktion die saure Komponente ebenfalls nur in gebundener Form anfällt, dient auch diese Methode lediglich zur Darstellung empfindlicher und komplizierter Alkohole, speziell von Kohlenhydraten, aus ihren Acylderivaten.

Ohne Katalysator verläuft die Umesterung im allgemeinen außerordentlich träge und beträgt z. B. nach GRÜN³ selbst bei mehrtägigem Erhitzen von Tri-stearin im Autoklaven auf 200° nur wenige Prozent. Auch Zuckeracetate kann man im allgemeinen ohne Schwierigkeit aus Alkohol umkrystallisieren. Immerhin besteht eine weitgehende Abhängigkeit der Umesterungsgeschwindigkeit sowohl von der Konstitution der Säure⁴, als auch von der der alkoholischen Komponente, und man muß daher bei empfindlichen Substanzen, z. B. Triphenylmethylcarbinol-estern, Tanninderivaten⁵ usw., längeres Erhitzen in Alkohol vermeiden, da dann immer, wenigstens teilweise Acylgruppen abgespalten werden oder bei partiell acylierten Stoffen Acylwanderungen auftreten können.

Die *saure Umesterung* wird meistens durch Kochen des Esters am Rückfluß mit mehr oder weniger konzentrierter alkoholischer Salz- oder Schwefelsäure ausgeführt⁶. Sie bietet gegenüber der sauren Hydrolyse den Vorteil des Arbeitens

¹ IRVINE und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **51**, 1291 (1929). — SCHLUBACH, SCHRÖTER: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 367 (1930).

² AUWERS und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **302**, 150 (1898); **332**, 214 (1904); Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 2991 (1899). ³ Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 294 (1921).

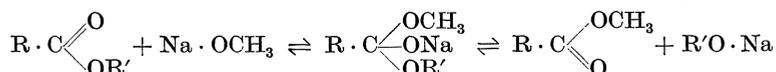
⁴ ADICKES, KRAWCZYK: Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1389 (1941).

⁵ E. FISCHER, BERGMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 1792, Anmerkung (1918). — DIELS, BEHME: Ebenda **56**, 562 (1923).

⁶ E. FISCHER, BERGMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 833 (1919). — HALLER und Mitarbeiter: C. R. heb. Séances Acad. Sci. **143**, 657, 803 (1906); **144**, 462 (1907); **146**, 259 (1908). — BALTZLY, BUCH: J. Amer. chem. Soc. **63**, 2022 (1941). — Praktisches Beispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 123. Berlin 1940.

in homogenem Medium und hat vielfach beim Abbau von Naturstoffen eine Rolle gespielt. Als Beispiel sei die Abspaltung des Phytols aus dem Chlorophyll erwähnt¹. Auch eine moderne Mikro-acetylbestimmungsmethode² beruht auf einer derartigen sauren Umesterung mit **p-Toluolsulfosäure**.

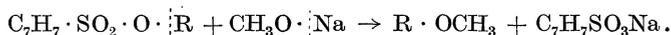
Von erheblich größerer präparativer Bedeutung ist dagegen die von E. FISCHER³ erstmals beschriebene und von ZEMPLÉN⁴ präparativ ausgearbeitete *alkalische Umesterung*, da sie die schonendste Verseifungsmethode für alkaliempfindliche Alkohole darstellt und infolgedessen in der Kohlenhydratchemie sämtliche anderen Verseifungsmethoden nahezu vollständig verdrängt hat. Der Reaktionsmechanismus verläuft höchstwahrscheinlich nach folgendem Schema:



Das intermediär entstehende Additionsprodukt fällt häufig aus und kann dann leicht von allen anderen Reaktionsprodukten abgetrennt werden⁵. In diesem Falle ist es noch nicht einmal nötig, in extrem wasserfreiem Medium zu arbeiten, sondern es genügt der normale 95 proz. Alkohol oder gar **alkoholische Natronlauge**.

Der Hauptvorteil der Methode besteht außer der sehr milden Einwirkung darin, daß das Alkoholat nur katalytisch wirkt und infolgedessen in beliebig kleinen Mengen zugesetzt werden kann. ZEMPLÉN verwendet z. B. bei der Verseifung von Zuckeracetaten in der Kälte nur etwa $\frac{1}{5}$ der erforderlichen Menge an **Natriummethylat**, und bei Alkali-unempfindlichen Glykosiden oder Disacchariden, wie z. B. Rohrzuckeracetat, die in der Hitze umgesetzt werden können, sogar nur $\frac{1}{600}$ der Theorie, so daß der in Freiheit gesetzte Rohrzucker aus der Reaktionslösung direkt rein auskristallisiert⁶. Neben den hauptsächlich angewandten Natriumalkoholaten wurde in einigen Fällen **Magnesium**-⁷ oder **Bariummethylat**⁸ als Katalysator vorgeschlagen. Bei höherer Temperatur genügt auch das schon viel schwächer basische **Zinkoxyd**⁹, ja selbst mit dem bereits nahezu neutralen **Natriumacetat** wurden Umesterungen ausgeführt¹⁰.

Auch hier nehmen die Ester starker Säuren wieder eine Ausnahmestellung ein, indem sie, wie bei der Ammonolyse, auf das Alkoholat nicht acylierend, sondern alkylierend einwirken. Auf diese Weise wird nicht der Alkohol, sondern die Säure unter Verätherung des Alkohols in Freiheit gesetzt:



Um die Ester starker Säuren umzuestern, muß man sie vielmehr, ihrer Natur als Alkylierungsmittel entsprechend, mit carbonsauren Salzen zu Carbonsäureestern umsetzen. Auf die Bedeutung dieser Reaktion wurde bereits früher hingewiesen¹¹.

Eine weitere wichtige hierher gehörende Reaktion ist die von E. FISCHER¹² erstmals beobachtete und vor allem von HELFERICH¹³ präparativ ausgearbeitete

¹ WILLSTÄTTER, STOLL: Untersuchungen über Chlorophyll, S. 279. Berlin 1913.

² FREUDENBERG: Liebigs Ann. Chem. **433**, 230 (1923). — BREDERECK: Angew. Chem. **45**, 211 (1932).

³ E. FISCHER, BERGMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 830 (1919).

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1705 (1923); **59**, 1258 (1926); **69**, 1827 (1936).

⁵ PETERSON, SPENCER: J. Amer. chem. Soc. **49**, 2822 (1927). — Vgl. GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 391. Berlin 1940.

⁶ ZEMPLÉN, PACSU: Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1613 (1929).

⁷ IVANOFF, ROUSTCHEFF: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **195**, 467 (1932).

⁸ WELTZIEN, SINGER: Liebigs Ann. Chem. **443**, 104 (1925).

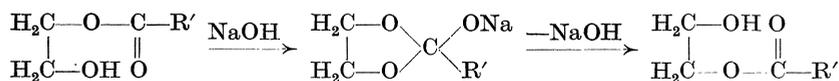
⁹ GRÜTER: Chemiker-Ztg. **65**, 84 (1941).

¹⁰ SEELIG: J. prakt. Chem. (2) **39**, 166 (1889). ¹¹ Vgl. S. 325.

¹² E. FISCHER und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 45 (1918).

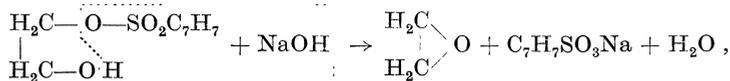
¹³ HELFERICH und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **450**, 219 (1926); **455**, 173 (1927); Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2146 (1930) u. a.

Acylwanderung partiell substituierter Poly-oxy-verbindungen, die man als intramolekulare Umesterungen auffassen kann. Sie verläuft bei partiell acetylierten Zuckern in wässriger Lösung bereits in $1/1000$ molekularem Alkali, stellt also eine Vorstufe der Verseifung dar, und zwar nimmt man als Zwischenstufe ein intermediär sich bildendes Ortho-ester-derivat an:



Mit der Möglichkeit derartiger Acylwanderungen muß man bei allen partiellen Verseifungen rechnen, was besonders bei Konstitutionsermittlungen zu beachten ist¹. Auch der Austausch von Acylgruppen zwischen zwei Molekülen partiell veresterter Glykole oder Glycerine beim Behandeln der ätherischen Lösungen mit Alkalicarbonaten wurde beobachtet².

Derartige Acylwanderungen sind auf die eine Doppelbindung besitzenden Carbonsäure-ester beschränkt, da die starken Säuren infolge des Fehlens der S=O- oder ähnlicher Doppelbindungen keine Ortho-ester bilden, und ihre Reste daher auch nicht wandern können³. Diese schon mehrfach erwähnte Ausnahmestellung der starken Säuren kommt hier darin zum Ausdruck, daß z. B. Toluolsulfo-ester von Polyoxy-verbindungen in Gegenwart von Alkali auf die benachbarte Hydroxylgruppe nicht unter Acylwanderung acylierend, sondern unter Äthylenoxydbildung alkylierend einwirken⁴:



Außer durch Säuren und Basen kann die Umesterung auch durch *metallische Oberflächenkatalysatoren*⁵, z. B. **Kupfer, Eisen, Messing, Neusilber** und **Platin**⁶, wesentlich beschleunigt werden, und zwar in den günstigsten Fällen um mehrere Größenordnungen. Erforderlich ist für diese Reaktion der strenge Ausschluß von Wasser. Über den Mechanismus dieser Katalyse ist noch nichts bekannt.

F. Lactone.

Die Lactone als cyclische Ester bilden und zersetzen sich prinzipiell nach den gleichen Reaktionen wie die soeben beschriebenen Ester, nur liegen die Gleichgewichte infolge der Ringbildung und des dadurch bedingten monomolekularen Charakters der Bildungsreaktionen im allgemeinen bedeutend weiter nach der Lactonseite hin verschoben. Ein weiteres wichtiges Problem speziell der Lactonchemie ist die außerordentlich große Abhängigkeit der Bildungsfähigkeit und Stabilität der Lactone von ihrer Ringweite, die z. B. bei den cyclischen Äthern⁷ nur in geringem Maße beobachtet wurde. So sind die den Äthylenoxyden entsprechenden α -Lactone, wie auch das Oxalsäureanhydrid, nicht bekannt, abgesehen von einer kurzen, später jedoch nicht näher bestätigten Notiz⁸. Auch die β -Lactone sind noch ziemlich instabil und entstehen nur auf indirektem Wege. Mit den γ -Lactonen wird dann aber sofort das Maximum der Stabilität erreicht,

¹ E. FISCHER und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 45 (1918).

² E. FISCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1621, 1634 (1920).

³ OHLE und Mitarbeiter: Biochem. Z. **136**, 428 (1923); Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 2593 (1925). — JOSEPHSON, PROFFE: Liebigs Ann. Chem. **481**, 91 (1930).

⁴ ROBERTSON und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] **1935**, 685, 1193 und frühere Arbeiten. — PEAT, WIGGINS: Ebenda **1938**, 1088.

⁵ BERNER und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2028 (1937); **71**, 2052 (1938).

⁶ VERKADE und Mitarbeiter: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **60**, 112 (1941).

⁷ Vgl. S. 300. ⁸ MADELUNG, OBERWEGENER: Naturwiss. **17**, 430 (1929).

das bei den δ -Lactonen noch annähernd erhalten bleibt. Die ε -Lactone sind schon wieder sehr instabil, und von den ζ -Lactonen wurden bisher nur wenige Vertreter beschrieben, die sich als sehr unbeständig erwiesen haben und leicht unter Ringöffnung in hochmolekulare Kondensationsprodukte übergehen¹. Wie auch bei anderen Ringbildungsreaktionen wird dann bei 9—10gliedrigen Lactonen ein Bildungsminimum durchschritten, und die hochgliedrigen Lactone entstehen wieder etwas leichter. Bei einer Ringweite von 18 Ringgliedern tritt schließlich ein neues Bildungsmaximum auf, das jedoch um mehrere Größenordnungen unter dem der γ -Lactone liegt².

Trotz dieser großen Abhängigkeit der Lactoneigenschaften von der Ringweite können sie im folgenden gemeinsam behandelt werden.

I. Bildung.

1. Durch Wasserabspaltung aus Oxycarbonsäuren.

Diese wichtigste Lactonbildungsreaktion geht bei den stabilen γ - und δ -Lactonen bereits spontan und ohne Katalysatoren, ja sogar in wässriger Lösung vor sich, so daß es vielfach, z. B. bei den Aldonsäuren und Zuckersäuren, nur auf Umwegen gelingt, sie in lactonfreiem und kristallisiertem Zustand zu gewinnen³. Die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Lacton und Säure erfolgt im allgemeinen relativ langsam und wird durch typische Veresterungskatalysatoren, wie z. B. verdünnte Mineralsäuren, beschleunigt, während Alkali infolge Abfangens der Carboxylgruppen nur spaltend wirkt.

Die Lage des Gleichgewichts in wässriger Lösung ist im wesentlichen unabhängig von der Konzentration und lediglich bedingt von der Natur des Lactons, speziell von der Ringweite. So sind bei den γ -Lactonen im Gleichgewicht im allgemeinen weniger als 20 % freie Säure enthalten, bei den δ -Lactonen jedoch bereits etwa 40 %⁴ (bei Aldonsäuren zum Teil noch mehr), und die β - und ε -Lactone bilden sich mit wenigen Ausnahmen⁵ in wässriger Lösung überhaupt nicht mehr. Immerhin ist es unter schärferen Bedingungen bei der trockenen Destillation noch möglich, wenigstens die ε -Lactone aus den Oxysäuren zu gewinnen⁶, da auch nur kleine Mengen des im Gleichgewicht vorhandenen Lactons infolge seines gegenüber der Oxysäure viel niedrigeren Siedepunktes sofort abdestillieren. Aber auch dann sind die Ausbeuten nur gering.

Für die Darstellung der wegen ihrer Geruchseigenschaften (Moschus) technisch wichtigen höhergliedrigen Lactone mit mehr als 11 Kohlenstoffatomen aus den entsprechenden ω -Oxycarbonsäuren benötigt man dagegen schon Kondensationsmittel, wie z. B. SOCl_2 ⁷, die bereits in Petroläther als Lösungsmittel die Lactonbildung bewirken. Eine andere interessante Bildungsweise ist die Depolymerisation eines hochpolymeren intermolekularen Veresterungsproduktes der ω -Oxycarbonsäuren unter der katalytischen Einwirkung von ZnCl_2 oder $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁸. Hierzu werden die beim Erhitzen der Oxysäuren in Gegenwart des Katalysators auf 180—250° zunächst entstehenden hochmolekularen Kon-

¹ CAROTHERS und Mitarbeiter in zahlreichen Veröffentlichungen. Zusammenfassende Mitteilung vgl. SCHEEL: Kolloid-Z. **98**, 222 (1942).

² STOLL, ROUVÉ: Helv. chim. Acta **18**, 1807 (1935).

³ REHORST: Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 163 (1928).

⁴ WOLFF: Liebigs Ann. Chem. **216**, 137 (1883).

⁵ BAINS, THORPE: J. chem. Soc. [London] **123**, 2742 (1923).

⁶ BAEYER und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 27 (1896); **32**, 3619 (1899).

⁷ F. P. 773 651, Chem. Zbl. **1935 I**, 3713.

⁸ CAROTHERS, SPANAGEL: J. Amer. chem. Soc. **58**, 654 (1936). — Amer. P. 2 163 109, Chem. Zbl. **1940 I**, 1115. — Vgl. auch die zusammenfassende Darstellung von SCHEEL: a. a. O.

densationsprodukte unter 1 mm Druck weiter auf 270° erhitzt, so daß die im Gleichgewicht sich bildenden monomolekularen Lactone sofort abdestillieren können. Auch die Glycerinester der Oxy-carbonsäuren kann man mit **Natrium-glycerat** als Katalysator zu hochmolekularen Lactonen umestern¹.

Die im Gegensatz zur Esterbildung relativ große Bildungstendenz der γ -Lactone auch in verdünntester wässriger Lösung wird sofort verständlich, wenn man sich klarmacht, daß die für eine günstige Lage des Gleichgewichts erforderliche hohe Alkohol- und Säurekonzentration für jedes Molekül infolge der Nähe der reagierenden Gruppen lokal stets erfüllt ist. In diesem Sinne ist auch zu verstehen, daß das Gleichgewicht noch näher zu den Lactonen hin verschoben wird einerseits durch sterisches Abschirmen des Wassers bei Substitution des Lactonringes mit Alkylgruppen² und andererseits bei noch stärkerer Annäherung der reagierenden Gruppen in der Oxy-säure durch Aufhebung der freien Drehbarkeit bei Einführung einer Doppelbindung³.

Weitere interessante Verhältnisse ergeben sich bei den Säuren der Kohlenhydrate, bei denen im allgemeinen mehrere Lactone nebeneinander entstehen können. Hier hat sich herausgestellt, daß 1. in wässriger Lösung ausschließlich γ - und δ -Lactone entstehen, und daß sich 2. bei den stabileren γ -Lactonen das Gleichgewicht um etwa 1—2 Größenordnungen langsamer einstellt (auch in Richtung der Bildung) als bei den instabileren δ -Lactonen. Infolgedessen geht z. B. die Gluconsäure nach der Auflösung erst in das sich schnell bildende δ -Lacton über, das sich dann im Laufe von Wochen langsam in das stabile γ -Lacton als hauptsächliches Endprodukt umlagert⁴. HAWORTH verwendet diese Geschwindigkeitsunterschiede der Gleichgewichtseinstellung methylierter Aldonsäurelactone direkt zu Ringweitenbestimmungen bei Kohlenhydraten⁵.

2. Durch Halogenwasserstoffabspaltung aus Halogenfettsäuren.

Diese intramolekulare Alkylierung der Carboxylgruppe geht bei den sich leicht bildenden γ - und δ -Lactonen ebenfalls bereits ohne Katalysator bei der trockenen Destillation vor sich. Bedeutend leichter und bereits in der Kälte in wässriger Lösung erfolgt sie jedoch bei Anwendung alkalischer Katalysatoren, wie z. B. von wässrigem **Alkali**, **Natriumcarbonat**⁶ oder gar **Silberoxyd**. Auf diesem Wege ist es z. B. gelungen, die sonst nur schwer zugänglichen β -Lactone herzustellen⁷. Auch hochgliedrige Lactone konnten so gewonnen werden⁸.

3. Aus $\Delta\beta$, γ - oder $\Delta\gamma$, δ -Olefin-carbonsäuren.

Die zur Darstellung normaler Ester kaum gebräuchliche Addition von Carbon-säuren an olefinische Doppelbindungen führt intramolekular ebenfalls zur Bildung von γ -Lactonen, und zwar entweder ohne Katalysator wie oben durch trockene Destillation⁹ oder beim Kochen mit wässrigen **Mineralsäuren**¹⁰. Die katalytische

¹ Schwz. P. 207444/5, Chem. Zbl. 1940 II, 1084.

² AUWERS und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 101 (1890); 31, 2112 (1898). — E. OTT: Liebigs Ann. Chem. 392, 255 (1912); 401, 161 (1913). — BAINS, THORPE: J. chem. Soc. [London] 123, 2742 (1923).

³ E. OTT: Liebigs Ann. Chem. 392, 272 (1912). — Vgl. auch HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 645. Leipzig 1930.

⁴ Ausführliche Beschreibung und Literaturangaben: TOLLENS-ELSNER: Handbuch für Kohlehydrate, S. 279. Leipzig 1935.

⁵ The constitution of sugars, S. 22ff. 1929.

⁶ EINHORN und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 2208, 3001 (1883); 17, 2015 (1884). — JOHANNSSON: Ebenda 48, 1262 (1915); 55, 647 (1922).

⁷ BAEYER, VILLIGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1954 (1897).

⁸ KERSCHBAUM: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 902 (1927). — Vgl. auch DRP. 449217, Chem. Zbl. 1927 II, 2351.

⁹ GABRIEL, MICHAEL: Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 2203 (1877). — GEISSLER, FITTIG: Liebigs Ann. Chem. 208, 374 (1881).

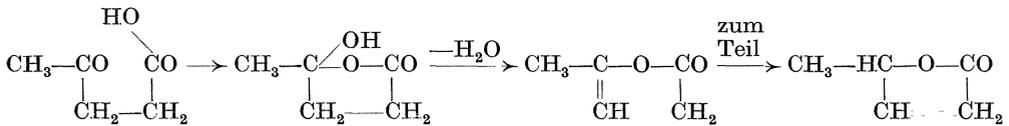
¹⁰ FITTIG, BREDT: Liebigs Ann. Chem. 200, 58, 259 (1880).

Wirkung der letzteren dürfte auf eine intermediäre Addition und Reaktion des Zwischenproduktes nach Absatz 2 zurückzuführen sein.

Aus der Lactonbildungsfähigkeit einer Olefincarbonsäure lassen sich jedoch auf Grund dieser Reaktion keine Rückschlüsse auf die Lage der Doppelbindung ziehen, wie FERRIS¹ früher annahm, weil verschiedentlich unter dem Einfluß der Katalysatoren Wanderungen der Doppelbindung in die zur Lactonbildung günstige Stellung beobachtet wurden². Auf der andern Seite können sich aber auch β, γ -ungesättigte Fettsäuren mit Schwefelsäure statt in die Lactone in die stabileren $\Delta\alpha, \beta$ -Olefincarbonsäuren umlagern³.

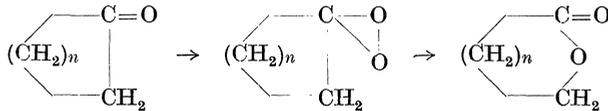
4. Durch Wasserabspaltung aus γ -Ketocarbonsäuren.

Hierbei kommt man zu ungesättigten Lactonen. Die Reaktion geht ebenfalls bereits bei der trockenen Destillation vor sich und verläuft über die sich intermediär ausbildende Cycloform der Ketosäure⁴. Unter den Reaktionsbedingungen entsteht häufig infolge teilweiser Wanderung der Doppelbindung in die stabilere α, β -Stellung ein Gemisch mehrerer Lactone nebeneinander:



5. Aus Ringketonen und Sulfomonopersäure.

Schließlich ist es noch möglich, Ringketone mit Sulfomonopersäure (CAROSche Säure) zu den entsprechenden Lactonen zu oxydieren⁵. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über ein intermediär sich bildendes Peroxyd:



Die Reaktion hat nur spezielles Interesse für die Darstellung der sonst schwer zugänglichen höheren Lactone, insbesondere wurde nach ihr das bis vor kurzem einzige bekannte ζ -Lacton aus Suberon dargestellt⁶. Seine Existenz ist allerdings noch umstritten⁷.

6. Sonstige Reaktionen.

Außer den genannten gibt es noch eine Reihe weiterer Lactonbildungsreaktionen, bei denen nicht mehr die Bildung der Sauerstoffbrücke im Vordergrund des Interesses steht, und auf die hier infolgedessen nur kurz hingewiesen werden kann. Es handelt sich erstens um Änderungen schon fertiger Ringsysteme, wie z. B. der Reduktion cyclischer Säureanhydride⁸, Säure-imide⁹, Chloride oder auch der meist bereits in Cycloform vorliegenden Ketocarbonsäuren und zweitens um die Darstellung von Oxy- oder Olefincarbonsäuren durch verschiedenartige Kondensationsreaktionen und nachträgliche Umwandlung dieser Säuren in Lactone. Hinsichtlich dieser Möglichkeiten muß auf die einschlägigen Abschnitte dieses Werkes hingewiesen werden¹⁰.

¹ Liebigs Ann. Chem. **283**, 51 (1894).

² SHUKOW, SCHESTAKOW: Chem. Zbl. **1908 II**, 1414.

³ FICHTER, SONNEBORN: Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 940 (1902).

⁴ THIELE und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **319**, 144, 180 (1901).

⁵ BAEYER, VILLIGER: Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 3628 (1899).

⁶ BAEYER, VILLIGER: Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 858 (1900).

⁷ BLAISE, KOEHLER: C. R. heb. Séances Acad. Sci. **148**, 1772 (1909).

⁸ GODCHOT: Bull. Soc. chim. France (4) **1**, 829 (1907). — ELJKMAN: Chem. Zbl. **1907 I**, 1616. — Auch durch synthetische Reduktion mit Grignard-Verbindungen kommt man von cyclischen Säureanhydriden zu Lactonen: BAUER: Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 735 (1904). ⁹ REISSERT: Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 1489 (1913).

¹⁰ Ausführliche Darstellung: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, **3. Aufl.**, Bd. 3, S. 644ff. Leipzig 1930.

II. Spaltung.

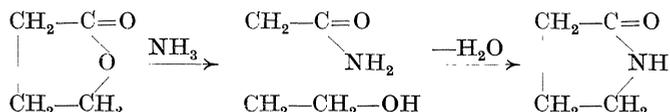
1. Hydrolyse.

Hinsichtlich der Hydrolyse der Lactone gilt im wesentlichen das bereits bei der Bildung Gesagte: Ohne Katalysator reagieren die γ -Lactone langsam und die δ -Lactone schnell, jedoch nur bis zur Erreichung des Gleichgewichtes. Die Gleichgewichtseinstellung kann durch Säuren beschleunigt werden. Mit Alkalien tritt dagegen infolge Abfangens der freien Säure völlige Spaltung ein, deren Geschwindigkeit im wesentlichen von der Stärke des Alkalis abhängt und z. B. bei den Alkalicarbonaten noch sehr gering ist¹. Ferner hydrolysieren die instabilen δ -Lactone auch mit Alkali viel schneller, so daß man sie häufig neben den nahezu unveränderten γ -Lactonen in der Kälte direkt titrieren kann, z. B. mit Alkalicarbonaten.

Da die unbeständigen β - und ε -Lactone in wässriger Lösung im Gleichgewicht überhaupt nicht vorhanden sind, werden sie in wässriger Lösung auch ohne Alkali oder sonstigen Katalysator mit der Zeit vollständig zersetzt.

2. Andere Spaltungsreaktionen.

Anderen Reagenzien gegenüber verhalten sich die Lactone den Estern völlig analog. So entstehen mit Halogenwasserstoffsäuren die Halogen-carbonsäuren zurück, und mit Ammoniak oder Hydrazin entstehen Additionsprodukte, die die Amide und Hydrazide der betreffenden Oxy-carbonsäuren darstellen² und leicht weiter zu cyclischen Säureamiden reagieren³:



Auch die Alkohololyse verläuft der Esterspaltung parallel: Ohne Katalysator sind die Lactone völlig beständig, mit alkoholischer Schwefelsäure tritt Umesterung zu Oxy-carbonsäure-estern ein⁴, desgl. mit alkoholischen Halogenwasserstoffsäuren zu Halogen-carbonsäure-estern⁵, doch entstehen auch hier zum Teil die Oxysäureester⁶.

Komplizierter verläuft die Umsetzung mit Alkoholat, die wegen der Möglichkeit von Kondensations- und anderen Reaktionen nur in den seltensten Fällen unter glatter Umesterung verläuft⁷.

G. Ortho-ester.

Die Ortho-ester sind die Ester der im freien Zustand nicht existenzfähigen Orthoform der Carbonsäuren. Infolge des Fehlens der für die meisten Esterreaktionen charakteristischen Carbonylgruppe weichen sie in ihren Eigenschaften weitgehend von den normalen Estern ab und nähern sich sowohl hinsichtlich

¹ HENRY: Z. physik. Chem. **10**, 96 (1892).

² FITTIG: Liebigs Ann. Chem. **256**, 147 (1890). — DARAPSKY und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. (2) **147**, 145 (1936). — Nach ANSCHÜTZ [Liebigs Ann. Chem. **259**, 143 (1890)] und BLAISE und Mitarbeiter [Bull. Soc. chim. France (4) **7**, 410 (1910)] sollte es sich dagegen lediglich um aldehydammoniakartige Additionsprodukte handeln, die unter Erhaltung des Lactonringes entstehen.

³ H. MEYER: Mh. Chem. **20**, 717 (1899). — STAUDINGER, ENDLE: Liebigs Ann. Chem. **401**, 275 (1913).

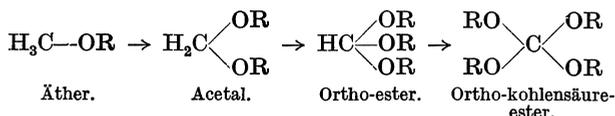
⁴ BAEYER, VILLIGER: Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 862 (1900).

⁵ J. BREDT: Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 513 (1886).

⁶ CRAMER: Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2813 (1898).

⁷ Ausführliche Zusammenstellung: HOUBEN: Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 672. Leipzig 1930.

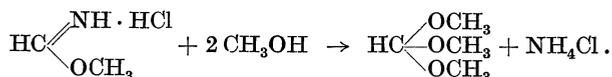
ihrer Darstellung als auch ihrer Aufspaltung mehr den Äthern und Acetalen, zu denen sie auch rein formelmäßig bereits in einer gewissen Beziehung stehen:



I. Bildung.

1. Aus Iminoäther-chlorhydraten und Alkoholen.

Die für Äther und Acetale gebräuchlichste Darstellungsweise durch Umsetzen von Alkoholen bzw. Aldehyden und Ketonen mit Alkoholen in saurem Medium läßt sich auf die Ortho-ester nicht übertragen, da die zu ihrer Bildung erforderliche Orthoform der Carbonsäure zu wenig existenzfähig ist, so daß sie sich auch intermediär nicht in genügender Konzentration ausbildet. Dagegen setzen sich in analoger Reaktion die salzsauren Iminoäther mit Alkoholen zu den Ortho-estern um¹:

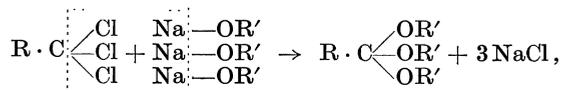


Die Reaktion ist vergleichbar mit der allgemeinen Tendenz SCHIFFScher Basen, bei der Salzbildung zu hydrolysieren bzw. in alkoholischem Medium zu acetalisieren. Für ihre Katalyse reicht die schwach saure Natur der Imino-äther-chlorhydrate aus.

Bei der leichten Zugänglichkeit der Iminoäther von den Nitrilen aus ist diese Methode von größter präparativer Bedeutung, zumal ein weiterer Vorteil der Zweistufenreaktion darin besteht, daß man bei der Darstellung der Iminoäther und der anschließenden Acetalisierung der Iminogruppe verschiedene Alkohole verwenden und damit auch gemischte Ortho-ester darstellen kann².

2. Aus Trihalogenverbindung und Alkohol.

Auch die für die Darstellung von Äthern und Acetalen häufig verwandte Umsetzung entsprechender Halogenverbindungen mit Alkoholen läßt sich auf die Gewinnung von Ortho-estern übertragen³:



doch werden meistens keine guten Ausbeuten erzielt (40—50 % d. Th.). Das Alkali übernimmt auch hier die doppelte Funktion der Reaktionsbeschleunigung und Neutralisation der entstehenden Salzsäure. Im Falle der Darstellung von Orthokohlensäureester geht man zweckmäßig von Chlorpikrin statt von Tetrachlorkohlenstoff aus⁴.

3. Durch Umesterung.

Wie bei den Acetalen und normalen Estern lassen sich auch bei den Ortho-estern durch Umesterung kleine Alkylradikale gegen große austauschen. So

¹ PINNER: Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 356, 1645 (1883). — REITTER, HESS: Ebenda **40**, 3020 (1907). — PINNER: Die Iminoäther, S. 23. 1892.

² SAH: J. Amer. chem. Soc. **50**, 516 (1928); J. Chin. chem. Soc. **1**, 100 (1933); Chem. Zbl. **1933 II**, 3257.

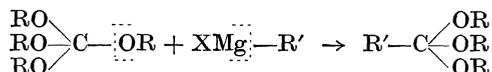
³ DEUTSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 115 (1879). — WALTER: J. prakt. Chem. (2) **48**, 231 (1893). — SAH: J. Amer. chem. Soc. **54**, 2964 (1932). — Praktische Beispiele, Org. Syntheses, Sammelbd., S. 253.

⁴ ROESE: Liebigs Ann. Chem. **205**, 248 (1880). — TSCHITSCHIBABIN: Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 563 (1905).

erhält GERHARDT¹ beim Erhitzen von Ameisensäure-ortho-äthylester mit Amylalkohol und wenig Salzsäure als Katalysator in glatter Reaktion und guter Ausbeute den Ortho-amylester, während der frei werdende Äthylalkohol abdestilliert. Auch *p*-Toluolsulfosäure eignet sich für diese Reaktion als Katalysator². Ebenfalls auf einer Umesterung beruht die Darstellung der Ortho-ester aus den Ortho-trithio-carbonsäureestern und Alkohol in Gegenwart von Mineralsäuren oder Zinkchlorid als Katalysator³, die, analog der entsprechenden Acetalbildungsreaktion⁴, auf einer einfachen Verdrängung der Mercaptoester durch den überschüssigen Alkohol beruht.

4. Aus Orthokohlensäureestern und Grignard-Verbindungen.

In neuerer Zeit werden Ortho-ester auch häufig aus Orthokohlensäureestern durch Abspaltung einer Alkoxygruppe mit Grignard-Verbindungen gewonnen⁵:



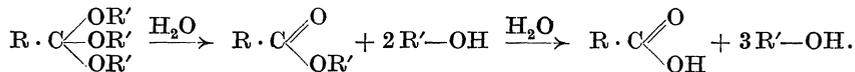
doch benötigt diese Reaktion bei der Reaktionsfähigkeit der Grignard-Verbindungen keinen Katalysator.

II. Spaltung.

1. Hydrolyse.

Die Hydrolyse der Ortho-ester ist präparativ von keiner großen Bedeutung, da die entstehenden Verbindungen ausnahmslos einfacher darzustellen sind. Dagegen ist sie theoretisch von Interesse hinsichtlich der sich gegenüber den normalen Estern⁶ ergebenden Unterschiede. SKRABAL⁷ und Mitarbeiter haben die Verhältnisse eingehend untersucht und beobachtet, daß die Ortho-ester wie die Äther und Acetale gegen reines Wasser und Alkali vollständig beständig sind, was durch das Fehlen der Carbonyldoppelbindung hinreichend erklärt wird. Sie gehören damit zu den wenigen alkalifesten Säurederivaten, was für manche Reaktionen von Bedeutung sein dürfte.

Dagegen sind sie gegen Säuren sehr empfindlich und zerfallen nach folgender Zweistufenreaktion über die intermediär entstehenden normalen Ester in Säuren und Alkohol.



Die hier ausschließlich interessierende erste Teilreaktion erfolgt außerordentlich rasch. Die Reaktionskonstante beträgt für 25°, 1 n Salzsäure und Minuten als Zeiteinheit $1,0 \cdot 10^6$. Diese gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit ist durch die starke Anhäufung positiver Gruppen an einem Kohlenstoffatom bedingt und fügt sich ohne Schwierigkeit in die oben erwähnte Reihe von den Äthern bis zum Ortho-kohlensäure-ester ein. Dem Reaktionstypus nach handelt es sich also auch hier um eine Ätherspaltung. Der Ortho-kohlensäure-ester selbst zeigt dagegen gegenüber den normalen Ortho-estern keine gesteigerte Hydrolysegeschwindigkeit mehr.

¹ Dissertation, S. 22, Bonn 1910.

² MCHITARJAN: Chem. Zbl. 1939 II, 2326.

³ Amer. P. 2229 651, Chem. Zbl. 1941 II, 1327.

⁴ Vgl. S. 307.

⁵ TSCHITSCHIBABIN: Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 563 (1905).

⁶ Vgl. S. 325.

⁷ Mh. Chem. 42, 9 (1921); 45, 19, 95 (1924); vgl. auch Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 322 (1927).

In wasserfreiem Medium findet mit Säurechloriden eine der ersten Teilreaktion analoge Spaltung in den normalen Ester, Alkylchlorid und den Alkylester der dem Säurechlorid zugrunde liegenden Carbonsäure statt¹. Als Katalysator dient eine kleine Menge von **Zinkchlorid**.

2. Acetalisierungsreaktion.

Von großer präparativer Bedeutung ist eine zweite Spaltungsart, nämlich die Fähigkeit, zwei Alkylgruppen unter Rückbildung des normalen Esters auf eine andere Carbonylgruppe zu übertragen. Diese Reaktion wird ebenfalls durch **Säuren** katalysiert und geht besonders glatt bei Übertragung der Alkylreste auf ein weniger mit negativen Gruppen beladenes Kohlenstoffatom. Sie findet hauptsächlich Anwendung zur Darstellung von Acetalen, wo sie bereits eingehend beschrieben wurde².

Ist keine andere Carbonylgruppe vorhanden, so kann bei erhöhter Temperatur über **Aluminiumoxyd** als Katalysator auch eine Abspaltung der beiden Alkoxygruppen als Äther unter Bildung des normalen Esters erfolgen³.

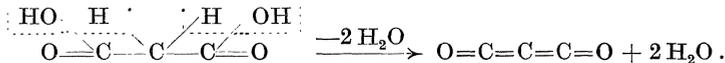
H. Säure-anhydride.

I. Bildung.

1. Durch Wasserabspaltung aus zwei Molekülen Säure.

Ohne Katalysator und bei mäßiger Temperatur tritt eine glatte Anhydridbildung nur bei 1,4- und 1,5-Dicarbonensäuren unter Bildung cyclischer Säureanhydride ein. Am bekanntesten ist die auf diesem Wege erfolgende Darstellung von Phthalsäure-, Glutarsäure- und Maleinsäureanhydrid⁴.

Bereits bei 1,6-Dicarbonensäuren reagiert das zunächst gebildete Anhydrid⁵ leicht weiter unter Bildung eines cyclischen Ketons (BLANCsche Regel), während 1,3-Dicarbonensäuren nur noch bei Substitution der CH₂-Gruppe und auch dann nur auf Umwegen Anhydride bilden⁶. Malonsäure selbst reagiert grundsätzlich anders unter Bildung des noch wasserärmeren monomolekularen Anhydrids, des Kohlensuboxyds⁷:



Im Gegensatz zu den Dicarbonensäuren wandeln sich Monocarbonensäuren selbst in Gegenwart von *Kontaktsstoffen* erst bei etwa 600—800° in die Anhydride um. Für die technisch wichtige Essigsäure-anhydridsynthese kam es infolgedessen darauf an, Kontaktsstoffen zu finden, die bei diesen schon recht hohen Temperaturen Nebenreaktionen völlig ausschließen. Als geeignet haben sich erwiesen: **Aktivkohle, Alkali- und Erdalkalichloride, Borate, Phosphate** und P₂O₅⁸, sowie in neuerer Zeit auch **flüchtige Phosphorverbindungen**⁹, die bereits in der Gas-

¹ LEVAILLANT: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **195**, 882 (1932). ² Vgl. S. 308.

³ SIGMUND, HERSCHDÖRFER: Mh. Chem. **58**, 280 (1931).

⁴ DARCEY: Ann. Chimie. (2) **58**, 282 (1835). — KRAFFT, NOERDLINGER: Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 816 (1889). — PELOUZE: Liebigs Ann. Chem. **11**, 266 (1834). — MARIIGNAC: Ebenda **42**, 219 (1842). — CARIUS: Ebenda **148**, 62 (1868).

⁵ BLANC: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **144**, 1356 (1907).

⁶ EINHORN, v. DIESBACH: Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 1222 (1906). Liebigs Ann. Chem. **359**, 159 (1908). — STAUDINGER, OTT: Ber. deutsch. chem. Ges. **41**, 2213 (1908).

⁷ DIELS: Ber. deutsch. chem. Ges. **41**, 82, 3426, (1908).

⁸ Literaturzusammenstellung vgl. ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 4, S. 696. Berlin und Wien 1929 und zahlreiche neuere Patente. — RANKOFF: Chem. Zbl. **1939 I**, 4937. — E. P. 312 587, 312 733, ebenda **1929 II**, 1468, 1588—1590; Amer. P. 2 192 259, ebenda **1942 I**, 267.

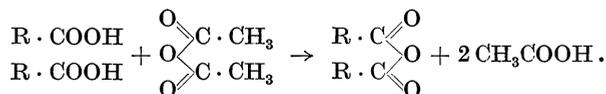
⁹ Can. P. 367 598, DRP. 685 427, Chem. Zbl. **1937 II**, 2434; **1940 I**, 1423.

phase wirksam sind. Auch das Gefäßmaterial spielt eine große Rolle für den Ausschluß von Nebenreaktionen. In Frage kommen in erster Linie metallische Gefäße, V2A-Stahl, Kupfer, aber auch Siliciumcarbid und Graphit bzw. Kohle. Unter geeigneten Bedingungen läßt sich die Essigsäure in einem Reaktionsgang zu 50% in ihr Anhydrid verwandeln.

In neuerer Zeit ist es gelungen, durch Auffindung weiterer Katalysatoren die Reaktionstemperatur wesentlich herabzusetzen. So kann man schon bei Zusatz von HCl^1 oder von flüchtigen organischen Basen² zu den Essigsäuredämpfen mit der Temperatur auf 500—600° heruntergehen. Bei Verwendung von *Natriummetaphosphat* als Kondensationsmittel entsteht aus einem Gemisch von Natriumacetat und Eisessig bereits bei 180° Essigsäureanhydrid³ und Pyrophosphat, doch handelt es sich hier um keine reine Katalyse mehr. Schließlich ist es auch möglich, in Gegenwart von HCl , CO und CO -bindenden Salzen, wie CuCl_2 , bei —10 bis —20° und 700 at Druck Essigsäure in ihr Anhydrid zu verwandeln⁴. Als reaktionsfähiges Zwischenprodukt entsteht bei dieser ebenfalls nicht rein katalytischen Reaktion wahrscheinlich eine Komplexverbindung des unbeständigen Formylchlorids mit dem Kupferchlorid, die dann in der unter 3 beschriebenen Weise die eigentliche Anhydrierung bewirkt. Für diese Annahme spricht unter anderem die Tatsache, daß häufig auf diesem Wege als Nebenprodukte gemischte Formyl-carbonsäure-anhydride entstehen und unter Umständen auch präparativ dargestellt werden können.

2. Durch Umanhydrierung.

Wie bei der Umesterung und Umacetalisierung kann man auch eine Säure durch Erhitzen mit einem anderen Anhydrid, meistens Essigsäureanhydrid, in ihr Anhydrid umwandeln⁵:



Das sich zunächst einstellende Gleichgewicht wird durch Abdestillieren der niedersiedenden Essigsäure zugunsten des gewünschten Reaktionsproduktes verschoben. Zur Beschleunigung der meistens ohne Katalysator vor sich gehenden Reaktion eignet sich wasserfreies *Magnesiumperchlorat*⁶ und starke anorganische Säuren⁷.

Gelegentlich wurde auch das Auftreten von gemischten Anhydriden beobachtet⁸, doch haben diese im allgemeinen keine präparative Bedeutung erlangt. Eine Ausnahme bildet lediglich das gemischte Ameisensäure-Essigsäureanhydrid⁹, das bei seinen Umsetzungen ausschließlich den reaktionsfähigeren Formylrest in andere Verbindungen einführt und dadurch das nicht existenzfähige Ameisensäureanhydrid ersetzen kann.

¹ E. P. 314132, Chem. Zbl. 1929 II, 1849.

² E. P. 317907, Chem. Zbl. 1929 II, 2731.

³ F. P. 657604, Chem. Zbl. 1929 II, 1588.

⁴ Amer. P. 2117554, Chem. Zbl. 1938 II, 1128.

⁵ AUTHENRIETH, THOMÄ: Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 423 (1924). — KAUFMANN, LUTERBACHER: Ebenda 42, 3484 (1909). — Praktisches Beispiel: Org. Synthesesamm. S. 85.

⁶ Amer. P. 2026985, Chem. Zbl. 1936 I, 3013.

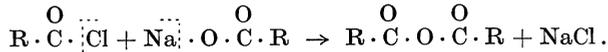
⁷ Amer. P. 2221026, Chem. Zbl. 1941 I, 2321.

⁸ W. AUTHENRIETH: Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 3187 (1887); 34, 168 (1901).

⁹ A. BÉHAL: Ann. chim. physique [7] 20, 411 (1900).

3. Aus Säurechlorid und Säuresalz.

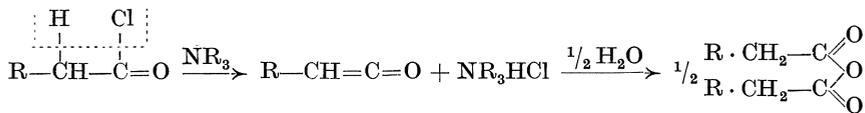
Säurechlorid und Salz setzen sich auf Grund folgender Gleichung zum Anhydrid um:



Praktisch geht man meist so vor, daß man die trockenen Ausgangsstoffe innig vermengt und trocken destilliert¹. In dieser einfachsten Form eignet sich das Verfahren hauptsächlich zur Darstellung gemischter Anhydride², während es für die Gewinnung einfacher Säureanhydride, namentlich in der Technik, noch wesentlich verbessert werden mußte. Vor allem ist es von technischer Bedeutung, daß man das Säurechlorid nicht erst rein darzustellen braucht, sondern intermediär entstehen lassen kann, indem man auf das trockene Salz Halogenüberträger, wie Phosphoroxychlorid, Phosgen, Silicium-tetrachlorid, Sulfurylchlorid, organische Sulfochloride oder auch lediglich wasserentziehende Mittel, wie SO₃, einwirken läßt³.

Bei der Reaktionsfähigkeit der Säurechloride verläuft diese präparativ wichtigste Reaktion im allgemeinen ohne Katalysator, wenn man nicht die Verwendung des Salzes statt der freien Säure als alkalische Katalyse auffassen will. Nur in wenigen Fällen ist der Zusatz weiterer Katalysatoren oder Kondensationsmittel versucht worden. So kann man z. B. aromatische und auch höher molekulare aliphatische Säurechloride (mindestens 5—6 Kohlenstoffatome), die mit Wasser nur noch langsam reagieren, in Gegenwart von fein verteiltem **Kupfer** mit wässriger Natriumphosphatlösung in das Anhydrid überführen⁴. Ähnlich läßt sich aus Benzotrichlorid und Wasser oder Benzoesäure bei Verwendung von **Zn-, Cu-, Fe- und Al-salzen** als Katalysator in glatter Reaktion Benzoesäure-anhydrid darstellen⁵, während ohne Katalysator die Salze der betreffenden Säure dazu erforderlich sind⁶. Schließlich werden in neuerer Zeit bei der Verwendung von Phosgen als Halogenüberträger häufig **Metallsalze**⁷ oder oberflächenaktive Stoffe, wie **Silicagel, Aktivkohle** usw.⁸, als Katalysator verwandt.

Nicht mehr als reine Katalyse ist schließlich die Einwirkung tertiärer Basen auf Säurechloride aufzufassen, die zunächst zu einem Additionsprodukt führt, das dann bei der Aufarbeitung mit wenig Wasser das Anhydrid liefert⁹. Die nicht völlig aufgeklärte Reaktion verläuft wahrscheinlich über ein intermediär gebildetes Keten:



4. Sonstige Reaktionen.

Bei der großen technischen Bedeutung des Essigsäureanhydrids wurden noch einige weitere katalytische Darstellungsverfahren entwickelt, denen allerdings lediglich technische Bedeutung zukommt:

¹ Praktisches Anwendungsbeispiel: GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl., S. 133. Berlin 1940.

² TASSINARI: Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 2031 (1878).

³ Literaturzusammenstellung: ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 4, S. 691—692. Berlin und Wien 1929.

⁴ Amer. P. 2087030, Chem. Zbl. 1937 II, 2261.

⁵ E. P. 280373, Chem. Zbl. 1928 I, 1460.

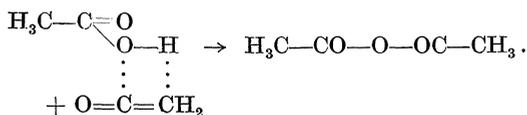
⁶ E. P. 165747, Chem. Zbl. 1922 II, 1217.

⁷ F. P. 699150, Chem. Zbl. 1930 I, 1050.

⁸ E. P. 371946, F. P. 714062, Chem. Zbl. 1932 II, 923, 1235.

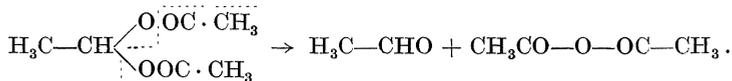
⁹ WEDEKIND: Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 2070 (1901). — DRP. 117267.

So ist es z. B. möglich, durch Anlagerung von Säuren an Ketene, die die monomolekularen Säureanhydride darstellen, in einfachster Weise die dimeren Säureanhydride zu synthetisieren:



Bei der Reaktionsfähigkeit der Ketene verläuft die Reaktion ohne Katalysator bereits in der Kälte beim Einleiten des Ketens in die Carbonsäure. Sind außer der Carbonylgruppe noch Oxy- oder Aminogruppen im Molekül enthalten, so reagieren diese infolge ihrer größeren Basizität zuerst und werden vor der eigentlichen Anhydridbildung acetyliert¹. Die technische Anwendbarkeit dieses Verfahrens hängt wesentlich von der leichten Gewinnung des Ketens ab. Diese gelingt durch katalytische Zersetzung von Aceton, Acetaldehyd usw. bei höherer Temperatur sowie durch direkte Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, also immerhin aus einfachen und billigen Substanzen, so daß das Verfahren nicht ganz aussichtslos erscheint².

Weiterhin zersetzt sich Äthylidenacetat beim Erhitzen über den Siedepunkt in Acetaldehyd und Essigsäureanhydrid:



Bei Verwendung geeigneter Katalysatoren, wie P_2O_5 , Aluminiumphosphat³, Zink, Zinkchlorid, freien Mineralsäuren, sauren Salzen usw.⁴, geht die Reaktion schon bei relativ niederen Temperaturen vor sich und verläuft nahezu quantitativ.

II. Spaltung.

1. Hydrolyse.

Die Hydrolyse von Säureanhydriden erfolgt trotz ihrer Reaktionsfähigkeit ohne Katalysator relativ langsam⁵, so daß z. B. Essigsäureanhydrid in kalter wässriger Lösung auch nach Tagen noch nicht völlig zersetzt ist. Dagegen wird die Verseifung in wässriger Lösung schon durch Spuren von Alkali außerordentlich stark beschleunigt⁶, wie es bei der starken Anhäufung saurer Substituenten am Sauerstoffatom auch nicht anders zu erwarten ist. Es ist daher zweckmäßig, zur schnellen Zerstörung von überschüssigem Anhydrid nach Acetylierungsreaktionen, namentlich zum Ausschütteln aus ätherischer oder Chloroformlösung, Soda- oder Natriumbicarbonatlösungen zu verwenden, mit denen sich das Anhydrid sehr schnell umsetzt.

Säuren bewirken in wässriger Lösung nur eine geringfügige Erhöhung der Verseifungsgeschwindigkeit⁷, die auch hier analog der Ätherhydrolyse verläuft. In konzentrierter Form wirken sie dagegen sehr energisch und können, z. B. beim Hinzufügen einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu einem äquimole-

¹ Amer. P. 2236 125, Chem. Zbl. 1941 II, 3244; vgl. auch S. 261, 324.

² Literaturzusammenstellung ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 4, S. 695. Berlin und Wien 1929.

³ Ital. P. 336750, 336908, Chem. Zbl. 1937 I, 5046.

⁴ Literaturzusammenstellung ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 4, S. 694. Berlin und Wien 1929.

⁵ HOLDE, GENTNER: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1424 (1925). — Vgl. auch SCABO: Z. physik. Chem. 122, 405 (1926).

⁶ SKRABAL: Mh. Chem. 43, 493 (1923).

⁷ OLIVIER, BERGER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 46, 609 (1927). — SKRABAL: a. a. O.

kularen Gemisch von Essigsäureanhydrid und Wasser, zu einer fast explosionsartigen Umsetzung führen.

Auf dieser leichten Hydrolysierbarkeit in stark saurer Lösung beruht auch die verschiedentliche Verwendung von Essigsäureanhydrid als wasserbindendes Lösungsmittel, z. B. bei der Nitrierung¹.

2. Alkoholyse, Amonolyse usw.

Die Alkoholyse erfolgt ohne Katalysator noch langsamer als die Hydrolyse² und ist daher praktisch ohne jede Bedeutung. Sie wird durch eine Reihe von Katalysatoren beschleunigt und stellt dann die bereits oben behandelte³ Acylierung von Alkoholen dar.

Ähnlich findet die Ammonolyse ausschließlich Anwendung für die Darstellung von Säureamiden⁴. Sie erfolgt infolge der größeren Basizität der Amine im allgemeinen ohne Katalysator, kann jedoch bei den schwächer basischen aromatischen Aminen wirksam durch Schwefelsäure⁵ beschleunigt werden.

¹ Vgl. Abschnitt Substitution, S. 272.

² CAUDRI: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 49, 1 (1930).

³ Vgl. S. 319ff.

⁴ Vgl. Abschnitt Substitution, S. 261.

⁵ MANICKE, GRIGEL: Arch. Pharmaz. 264, 322 (1926).

Kondensation, I. Teil.

Kondensation unter Bildung von C—C-Bindungen ohne Abspaltung von Atomen oder Gruppen.

Von

F. ADICKES, Berlin (S. 344—361 und 389—403)

und

H. DU MONT, Danzig (S. 361—389).

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorbemerkung	345
A. Anlagerungen an die C=C-Doppelbindung	346
I. Unter Trennung einer H—C-Bindung des addierten Körpers	346
1. Anlagerung von Olefinen und ihren Derivaten	346
2. Anlagerung anderer Verbindungen mit aliphatischer H—C-Bindung .	347
3. Anlagerung von Verbindungen mit aromatischer H—C-Bindung . . .	350
4. Anlagerung von Blausäure	356
II. Andere Additionen	357
1. Anlagerung unter Trennung einer Halogen-Kohlenstoff-Bindung . . .	357
2. Anlagerung von Formaldehyd	358
3. Anlagerung von Kohlendioxyd an Ketene	359
4. Anlagerung von Äthylenbindungen zu Cyclobutanderivaten	359
B. Anlagerungen an die C≡C-Dreifachbindung	359
I. Unter Trennung einer H—C-Bindung des addierten Körpers	359
1. Anlagerung von Olefinen und ihren Derivaten	359
2. Anlagerung von Acetylenen und ihren Derivaten	359
3. Anlagerung anderer Verbindungen mit aliphatischer H—C-Bindung .	359
4. Anlagerung von Verbindungen mit aromatischer H—C-Bindung . . .	360
5. Anlagerung von Blausäure	361
II. Andere Additionen	361
Anlagerung unter Trennung einer Halogen-Kohlenstoff-Bindung . . .	361
C. Anlagerungen an die O=C-Doppelbindung	361
I. Unter Trennung einer H—C-Bindung des addierten Körpers	361
1. Allgemeines	361
2. Anlagerung von Olefinen und Acetylenen	364
3. Aldolkondensation	367
4. Anlagerung von Säuren und Estern an Aldehyde und Ketone	374
5. Anlagerung anderer Verbindungen mit aliphatischer H—C-Bindung	377

	Seite
6. Anlagerung von Verbindungen mit aromatischer H—C-Bindung sowie Anlagerung an CO ₂	379
7. Acyloinkondensation	382
8. Kondensation von Formaldehyd und Oxyaldehyden unter Bildung von Kohlehydraten	386
9. Anlagerung von Blausäure	389
II. Andere Additionen	390
Dimerisation von α -Ketosäurenitrilen	390
D. Anlagerungen an Chinone	391
1. Anlagerung von Blausäure	391
2. Anlagerung von Enolate bildenden Körpern	391
3. Anlagerung von aromatischen >C—H -Gruppen	392
E. Anlagerungen an Kohlenoxyd und seine Derivate	392
1. Anlagerung von Kohlenwasserstoffen an Kohlenoxyd	393
2. Anlagerung von Alkoholen an Kohlenoxyd	393
3. Anlagerung von Olefinen (+H ₂ O) an Kohlenoxyd	393
4. Anlagerung von Kaliumcarbonat an Kohlenoxyd	394
5. Anlagerung von Kalium-Phenylessigester an Kohlenoxyd	394
6. Anlagerung von aromatischen >C—H -Gruppen an Knallsäure	394
F. Anlagerung an die S=C-Doppelbindung	395
G. Anlagerungen an die N=C-Doppelbindung	395
1. Anlagerung von Blausäure	396
2. Anlagerung von Verbindungen mit aktiver Methyl-, Methylen- oder Methingruppe	397
3. Anlagerung von aromatischen >C—H -Gruppen	398
H. Anlagerungen an die N \equiv C-Dreifachbindung	399
1. Dimerisation der Blausäure	399
2. Anlagerung aktivierter Methylen- oder Methingruppen	399
3. Anlagerung der aromatischen >C—H -Gruppe	400
J. Anlagerung an die Enden eines aufgespaltenen Ringkohlenwasserstoffs	400
K. Anlagerungen unter Lösung einer O—C-Bindung	401
1. Anlagerung an Alkylenoxyde und Äther	401
2. Anlagerung an Lactone	402
3. Anlagerung an Säureanhydride zweibasischer Säuren	402

Vorbemerkung.

Die Grenze zwischen dem Wirken eines Stoffes als Katalysator im strengsten Sinne und dem als Kondensationsmittel oder Hilfsstoff der Synthese ist bei den Reaktionen der organischen Chemie nicht immer leicht zu ziehen. Oftmals vereinigt der angewandte Stoff beide Eigenschaften in sich. Der Führung der Trennungslinie haftet eine gewisse Willkür an. Trotzdem die Additionsreaktionen des Natriummalonesters und ähnlicher Verbindungen hier behandelt werden, habe ich die Additionsreaktionen der eigentlichen Organometallverbindungen von der Besprechung ausgeschlossen, und zwar auch in den Fällen, wo diese durch direkte Substitution des Wasserstoffs durch Metall oder durch Addition des Metalls an Doppelbindungen oder an Radikale erhalten werden können, oder durch doppelte Umsetzungen beliebig hergestellter metallorganischer Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen.

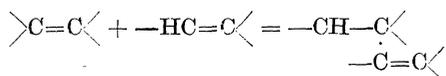
A. Anlagerungen an die C=C-Doppelbindung.

I. Unter Trennung einer H—C-Bindung des addierten Körpers.

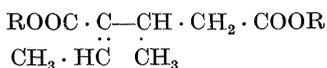
1. Anlagerung von Olefinen und ihren Derivaten.

Die katalytische *Dimerisation*¹, *Trimerisation* und *Polymerisation* der Olefine und aller aliphatischen, iso- und heterocyclischen Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen sind hier nicht zu behandeln, trotzdem sie nach Art der in den Überschriften definierten Anlagerung hierher gehören, weil die Polymerisationen in einem anderen Kapitel dieses Werkes² zusammengefaßt sind, und das Studium der Di- und Trimerisationen zu den Problemen der Polymerisation gehört.

Die Katalysierung der Anlagerung ungleicher Olefine untereinander hat für die Technik der Benzin- und Schmierölbereitung erhebliche Bedeutung³, da sowohl die bei den verschiedenen synthetischen und Spaltprozessen erhaltenen Äthylen und Propylen enthaltenden Gase wie auch die olefinischen Bestandteile der Benzine und Öle zur Reaktion gebracht werden und so synthetisch Verbesserungen der Eigenschaften zu erzielen sind, worauf hier nur hingewiesen werden kann. Aus der Mannigfaltigkeit der zu diesem Zweck technisch benutzten Katalysatoren dürften sich immerhin wertvolle Hinweise für die etwa beabsichtigte Durchführung einer definierten Reaktion im Laboratorium ergeben. Angewandt wurden z. B. aktivierte und natürliche **Bleicherden**, mit **Phosphorsäure** behandelte Kohle, **Kieselgur**, **Aluminiumoxyd**, **Naturtone**, mit **Phosphorsäure** behandelte Kohle, **Kieselgur**, **Aluminiumoxyd**, **Naturtone**, **Bleicherden** auch im Gemisch mit **Alkali** und **Erdalkalioxyden**, **Metallechloride**, **Bleicherden** mit **Nickelsalz** oder **Aluminiumchlorid** imprägniert usw. Die dabei eingehaltenen Drucke und Temperaturen bewegen sich in weiten Grenzen. Wegen der Vielfalt der nebeneinander zu erwartenden Reaktionen scheinen rein wissenschaftliche Arbeiten über die gegenseitige Anlagerung verschiedener Olefine als aussichtslos zu fehlen. Der Reaktionstyp ist bei Weglassung aller Substituenten folgendermaßen zu formulieren:



Die Wasserstoffatome einer Methyl- oder Methylengruppe in Nachbarschaft der Doppelbindung, wie z. B. im Crotonsäureester $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOR}$, sind für eine Anlagerung an eine Äthylenbindung nicht genügend aktiviert, trotzdem sie bei der Kondensation mit Aldehyden oder Estern bekanntlich unter Wasser- oder Alkoholbildung abgespalten werden (vgl. dagegen A I 2 c). So gibt Crotonsäureester in einer unter den Polymerisationsreaktionen nicht behandelten Dimerisationsreaktion mit **Natrium** in Äther oder mit **Natriumalkoholat** β -Methyl- α -äthyliden-glutarsäureester⁴



Analoge Anlagerungen katalysiert durch Alkoholat hat v. PECHMANN⁵ auch beim Acrylsäureester, Aconitsäureester und Glutaconsäureester studiert. Es

¹ Bis auf die wenigen unten besprochenen Ausnahmen.

² Siehe Abschnitt Polymerisation und Depolymerisation, 1. Bandhälfte, S. 300.

³ Siehe z. B. F. KROZIL: Technische Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse, S. 470—471. 1938. — Ferner die Patentliteratur der letzten Jahre, z. B. I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 48524, Chem. Zbl. 1939 I, 869. — Standard Oil Development Co.: F. P. 826790, 827123 usw. ⁴ A. MICHAEL: Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3761 (1900).

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 2301 (1899); 33, 3323, 3324 (1900). — v. P. und O. RÖHM: Ebenda 34, 427 (1901).

wird also das Wasserstoffatom am α -C-Atom aktiviert und lagert sich an das α -C-Atom des zweiten Moleküls an, an dessen β -C-Atom das α -Kohlenstoffatom des ersten Moleküls tritt. Der Dimethylacrylsäureester und der Zimtsäureester reagieren nicht in dieser Weise¹, was mit der Notwendigkeit einer gewissen nicht zu starken Polarisierung der Doppelbindung zusammenhängen dürfte². Über die Art der katalytischen Wirkung des Alkoholats ist nichts bekannt. Die ohne experimentelle Begründung ausgesprochene³ Vermutung der Mitwirkung von Äthoxyverbindungen (da sich Alkohol an α, β -ungesättigte Ester anlagern läßt) ist an sich unwahrscheinlich. Bei der Dimerisation von Isaconitssäureester $(\text{ROOC})_2\text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOR}$ und Dicarboxyglutaconsäureester $(\text{ROOC})_2\text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{COOR})_2$ mit Pyridin wird die Bildung von Cyclobutanderivaten angegeben⁴, wobei die Reaktion wahrscheinlich in zwei Stufen, einer dimolekularen und einer innermolekularen Anlagerung verläuft, da für den α -Cyanglutaconsäureester ein Gleichgewicht zwischen dem ungesättigten Dimeren und dem Cyclobutanderivat angenommen wird⁵.

Für die katalytische Anlagerung von Acetylenen an die C=C-Doppelbindung wurde im Schrifttum kein Beispiel gefunden.

2. Anlagerung anderer Verbindungen mit aliphatischer H—C-Bindung.

Es handelt sich hier um folgende Reaktionen:

- Anlagerung von Paraffinen und Naphthenen an Olefine.
- Anlagerung von Nitroparaffinen an C=C-Doppelbindungen.
- Anlagerung von Aldehyden und Ketonen an C=C-Doppelbindungen.
- Anlagerung von Malonester und ähnlichen Verbindungen an C=C-Doppelbindungen.
- Additionen von Malonester, Ketonen usw. an erst in der Reaktion aus β -Alkylamino-ketonen entstehende ungesättigte Ketone.

Hiervon gehören die unter b—d genannten Reaktionen aufs engste zusammen und werden auch fast durchweg durch Zugabe von Alkalimetallen oder Alkoholaten bewerkstelligt. Einzeln stehende C=C-Doppelbindungen sind allerdings zu diesen Additionen nicht befähigt, sondern nur solche, die mit O=C- oder O=N-Doppelbindungen konjugiert sind.

a) Anlagerung von Paraffinen und Naphthenen an Olefine.

Diese Reaktion (im einfachsten Fall $\text{CH}_2 : \text{CH}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$), die eine Umkehrung des Crackprozesses ist, dürfte für das Laboratorium nur selten von Bedeutung sein. Bei der Reaktionsträgheit der Paraffine sind trotz Anwendung des so aktiven AlCl_3 ⁶ doch sehr gesteigerte Reaktionsbedingungen nötig, die ein Nebeneinander von Spaltungs- und Aufbaureaktionen unvermeidlich mit sich bringen. Tragen die Paraffine ein tertiäres C-Atom, so genügt die weniger heftige Einwirkung von BF_3 unter Zusatz von fein verteiltem Nickel

¹ A. KÖTZ: J. prakt. Chem. (2) **75**, 471 (1907). Methylgruppen an der Doppelbindung erschweren die Addition.

² A. MICHAEL: J. prakt. Chem. (2) **60**, 437 (1899). — O. SCHMITZ-DUMONT: Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 175 (1937).

³ E. BERGMANN, H. TAUBADEL, H. WEISS: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1496 Anm. 8 (1931).

⁴ M. GUTHZEIT: Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 2753 (1898); **34**, 675 (1901); J. prakt. Chem. (2) **80**, 393, 408 (1909).

⁵ C. K. INGOLD, E. A. PERREN, J. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] **121**, 1769, 1786 (1922). — Vgl. P. E. VERKADE: Chem. Zbl. **1920 I**, 798.

⁶ V. N. IPATIEFF und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **58**, 913 (1936).

und etwas Wasser oder HF^1 . Auch wenn man Schwefelsäure als Katalysator benützt, findet ein Nebeneinander von vielen Reaktionen statt². Diese Anlagerung von Paraffinen an Olefine ist für die Herstellung von klopffesten Benzinen von höchster technischer Bedeutung³.

b) Anlagerung von Nitroparaffinen an C=C-Doppelbindungen.

In den Nitroparaffinen ist der Wasserstoff am α -C-Atom ebenso gelockert wie in der Nachbarschaft von O=C-Doppelbindungen. So ließen sich Nitromethan und Nitroäthan als Natriumverbindungen an Benzalacetophenon, Benzalmalonester usw. anlagern⁴.

c) Anlagerung von Aldehyden und Ketonen an C=C-Doppelbindungen.

Die Dimerisationen von ungesättigten Aldehyden und ungesättigten Ketonen wie Vinylmethylketon, Benzalacetophenon usw., die der Art der Reaktion nach hierher gehören, sind im Abschnitt Polymerisation und Depolymerisation behandelt (siehe I. Bandhälfte, S. 300).

Bei den Anlagerungen zwischen verschiedenen Molekülarten wird als ungesättigter, durch Konjugation der Doppelbindung additionsfähiger Partner häufig Benzalacetophenon^{5, 6, 7, 8} benützt. Ferner z. B. Benzalmalonester⁵, Benzalacetessigester⁵, Benzalpinakolin⁷, Furfurylidenacetophenon⁷, Zimtaldehyd⁵, Acetylcyclopenten⁹, Acrolein⁵, α -Methylacrolein⁵, Crotonaldehyd⁵.

Angelagert wurden z. B. Isobutyraldehyd⁵, Isovaleraldehyd⁵, Phenylacetaldehyd⁵, Acetophenon⁷, Propio-, Butyr-, Isobutyrylphenon⁷, Pinakolin⁷, Cyclohexanon⁷, Cyclopentanon⁸, Dihydroresorcin⁶, 6-Methoxy-tetralon⁹, Desoxybenzoin⁵, Anthron⁵.

Da die Auflockerung des Wasserstoffs am α -C-Atom einer Carbonylgruppe in für viele Reaktionen genügender Weise durch eine konjugierte C=C-Doppelbindung auf das γ -C-Atom übertragen werden kann, ist es nicht verwunderlich, daß α, β -ungesättigte Aldehyde und Ketone, z. B. α -Methyl- β -äthylacrolein⁵, sich mit dem γ -C-Atom anlagern können.

Die Anlagerungen finden wohl ausnahmslos in β -Stellung zum Carbonyl statt.

Die Additionen wurden meist durch Zugabe von alkoholischem Alkali-alkoholat in Alkohol oder Äther ausgeführt. Aber auch Piperidin⁶, Pyridin⁵ und Diäthylamin⁵ sind gute Katalysatoren für diese Zwecke. Besonders vorteilhaft ist es, den ungesättigten Körper erst im Reaktionsgemisch durch Zerfall eines quartären Ammonsalzes entstehen zu lassen⁹ (siehe e, S. 350).

d) Anlagerung von Malonester und ähnlichen Verbindungen an C=C-Doppelbindungen.

Das Schrifttum über diese Additionen ist sehr umfangreich. Bezüglich der älteren Arbeiten sei deshalb neben BEILSTEIN auf die in HOUBEN: Methoden der

¹ V. N. IPATIEFF, A. V. GROSSE: J. Amer. chem. Soc. **57**, 1616 (1935). — Mit Naphthenen: V. N. IPATIEFF, A. V. GROSSE, V. I. KOMAREWSKY: Ebenda **57**, 1722 (1935).

² S. F. BIRCH, A. E. DUNSTAN: Angew. Chem. **1939**, 531. Dort weitere Zitate.

³ S. F. BIRCH, A. E. DUNSTAN usw.: Chem. Fabrik **13**, 107 (1940); Ind. Engng. Chem. **31**, 1079 (1939).

⁴ E. P. KOHLER: J. Amer. chem. Soc. **38**, 889 (1916); **41**, 764 (1919).

⁵ H. MEERWEIN: J. prakt. Chem. (2) **97**, 225 (1918); Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1829 (1920).

⁶ B. M. MICHAJLOW: Chem. J., Ser. A, J. allg. Chem. [Moskau] **7** (69), 2950; Chem. Zbl. **1938 II**, 3917.

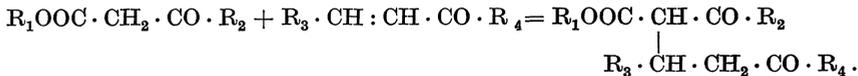
⁷ D. B. ANDREWS, R. CONNOR: J. Amer. chem. Soc. **57**, 895 (1935).

⁸ H. STOBBE und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. **86**, 209—276 (1912). — Nebst vielen anderen Anlagerungen dieser Art.

⁹ E. C. DU FEU, F. J. McQUILLIN, R. ROBINSON: J. chem. Soc. [London] **1937**, 53.

organischen Chemie Bd. 2, S. 1015—1018, 1925 von R. STOERMER und Bd. 3, S. 919, 1929 von TH. POSNER gegebenen Zusammenstellungen verwiesen, ferner auf H. MEYER: Analyse und Konstitution organischer Verbindungen, 5. Aufl., S. 653, 1913.

Das Schema der Anlagerung ist:



Die Anlagerung findet also in β -Stellung zum Carbonyl des ungesättigten Partners statt. Dies kann anders werden, wenn der ungesättigte Partner erst in der Reaktion entsteht¹. An Stelle der Konjugation mit der Carbonylgruppe kann die Doppelbindung auch mit einer $-\text{NO}_2$ -Gruppe wie in den α -Nitrostilbenen konjugiert sein². Bei α, β -ungesättigten Ketoximen und Säureamiden dagegen besteht keine Additionsfähigkeit³.

Als sich anlagernde Verbindungen sind Malonester, Monoalkylmalonester, Malonnitril⁴, Acetessigester, Cyanessigester, Cyanacetamid und Cyanacetonitril untersucht.

Als Träger der Doppelbindung kommen α, β -ungesättigte Aldehyde, Ketone, Nitrile⁴ und Ester in Betracht, dazu die genannten Nitrostilbene.

Interessant ist, daß beim Sorbinsäureester^{5, 6} und β -Methylsorbinsäureester⁶, also dem System C : C · C : C · C : O, vorwiegend 1,4-Addition beobachtet wird. Eine Ausnahme, der sich der Cynamyліденessigester^{7, 8} und γ -Methylsorbinsäureester⁶ jedoch nicht anschließen. Crotylidенaceton steht in der Mitte⁶.

Selbstverständlich ist oft genug nach der Anlagerung Gelegenheit zu innermolekularen Kondensationen, z. B. zwischen Estergruppen und aktiven Methylen-gruppen⁹ usw., gegeben oder zur Abspaltung von Carboxylen, Umlagerungen durch eine zweite innermolekulare Anlagerung von aktivem Methylen an eine Doppelbindung und ähnlichen anormalen Reaktionsverläufen^{10, 11, 12, 13}.

Werden nicht direkt die Natriumverbindungen zur Anlagerung benützt, so werden die Additionen durch Alkalialkoholate meist in absoluter alkoholischer Lösung oft schon in kleinsten Mengen¹⁴ herbeigeführt oder auch durch organische Basen, wie Pyridin¹⁰, Piperidin¹⁵ und Diäthylamin¹⁵. Unter Umständen ist

¹ Vgl. z. B. C. K. INGOLD, J. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] **119**, 492 (1921). (Na-Cyanessigester + Glutaconsäureester.)

² B. REICHERT, E. WEGNER: Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1254 (1938).

³ D. VORLÄNDER: Liebigs Ann. Chem. **294**, 298, 332 (1897); **345**, 206 (1906).

⁴ O. DIELS, B. CONN: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 2076 (1923). — YOSHIYUKI URUSHIBARA, MATSUJI TAKEBAYASHI: Bull. chem. Soc. Japan **11**, 557 (1936); Chem. Zbl. **1937 I**, 578 und früher.

⁵ D. VORLÄNDER, P. WEISSHEIMER, F. SPONNAGEL: Liebigs Ann. Chem. **345**, 227 (1906).

⁶ E. H. FARMER, THAKORBHAI NARANJI METHA: J. chem. Soc. [London] **1931**, 1904. — J. BLOOM, C. K. INGOLD: Ebenda **1931**, 2765.

⁷ D. VORLÄNDER, P. GROEBEL, H. STAUDINGER: Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 2339 (1903).

⁸ D. A. DUFF, C. K. INGOLD: J. chem. Soc. [London] **1934**, 87.

⁹ Besonders bei Anwendung von Alkalialkoholaten in mehr als „katalytischen“ Mengen. Siehe z. B. E. P. KOHLER, P. ALLEN jr.: J. Amer. chem. Soc. **45**, 1987 (1923). — Vgl. Anm. 12.

¹⁰ R. CONNOR, D. B. ANDREWS: J. Amer. chem. Soc. **56**, 2713 (1934).

¹¹ J. A. GARDNER, A. N. RYDON: J. chem. Soc. [London] **1938**, 45, 48.

¹² A. MICHAEL: J. organ. Chemistry **2**, 303; Chem. Zbl. **1938 II**, 513. — A. MICHAEL, J. ROSS: J. Amer. chem. Soc. **53**, 1150 (1931).

¹³ C. K. INGOLD, E. A. PERREN, J. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] **121**, 1765 (1922).

¹⁴ Siehe z. B. Anm. 9; ferner E. H. KROECKER, S. M. MCELVAIN: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1171 (1934). ¹⁵ E. KNOEVENAGEL: Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 2339 (1894).

absoluter Alkohol zu meiden und besser in Äther oder Benzol zu arbeiten, da die Reaktion in alkoholischer oder wässriger Lösung umkehrbar ist¹.

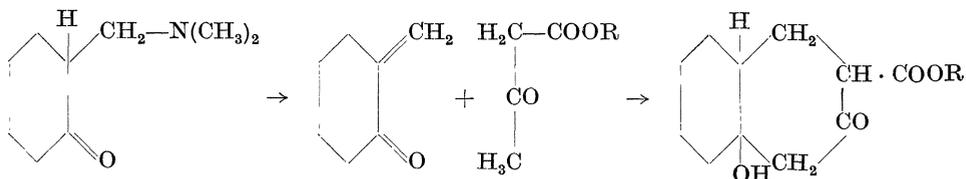
Als präparative Beispiele seien außer den schon zitierten Arbeiten lediglich zwei Vorschriften aus den Organic Syntheses² genannt.

Über die Beeinflussung dieser Additionen (besonders des Malonesters: „MICHAEL-Kondensation“) durch Zahl und Art der Substituenten sowohl im Träger der Doppelbindung wie im addierten Körper sind umfangreiche Untersuchungen^{3, 4, 5, 6, 7} angestellt, auf die hier nur hingewiesen werden kann.

e) Additionen von Malonester, Ketonen usw.

an erst in der Reaktion aus β -Dialkylaminoketonen entstehende ungesättigte Ketone.

Die Additionen können auch bei Körpern eintreten, die erst im Reaktionsgemisch unter dem Einfluß des Katalysators in ungesättigte Verbindungen übergehen. Dies wurde ungefähr gleichzeitig und offenbar unabhängig voneinander von MANNICH und von ROBINSON beobachtet. Ersterer ließ α -(Dimethylaminomethyl-)cyclohexanon und Acetessigester⁸ unter täglicher Zugabe von wenig Alkoholat innerhalb 7 Tagen (im ganzen etwa $\frac{1}{7}$ Äquivalent) 14 Tage reagieren.



In der zweiten Arbeit wurde in analoger Weise Malonester an Dimethylaminobutanon addiert. ROBINSON⁹ benützt die Jodmethylate von β -Dimethylaminoketonen und die Natriumverbindungen der anzulagernden Ketone bzw. ein Äquivalent Natriumamid zur Synthese von z. B. bicyclischen Oktalonen und Ketotetrahydrindenen vom angular-methylsubstituierten Typ. Diese Modifizierung der Additionsreaktionen ist unter Umständen präparativ vorteilhaft.

3. Anlagerung von Verbindungen mit aromatischer H—C-Bindung.

Da das Schrifttum über diese Reaktionen ausgedehnt ist, seien sie zur leichteren Übersicht weiter unterteilt:

- a) Additionen an Äthylen.
- b) Anlagerung aromatischer Kohlenwasserstoffe an höhere, auch cyclische Olefine.
- c) Anlagerung von Phenolen oder anderen aromatischen Körpern an höhere, auch cyclische Olefine.
- d) Additionen an ungesättigte aliphatische oder alicyclische Alkohole und Säuren, Keten usw.
- e) Additionen an aromatische oder heterocyclische ungesättigte Verbindungen.
- f) Innermolekulare Anlagerungen.

¹ D. VORLÄNDER: Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3185 (1900). — D. VORLÄNDER, KÖTHNER: Liebigs Ann. Chem. **345**, 158 (1906).

² Org. Syntheses **15**, 14 (1935), 1. dtsh. Sammelbd. S. 266 (1937).

³ Siehe Anm. 10, S. 349.

⁴ Siehe Anm. 11, S. 349.

⁵ Siehe Anm. 12, S. 349.

⁶ M. V. JONESCU: Bul. Soc. Ştiinţe Cluj **2**, 280; **3**, 18, 112, 250 (1926); Chem. Zbl. **1925 I**, 2221; **1927 I**, 600, 601; **1927 II**, 76.

⁷ Siehe Anm. 8, S. 349.

⁸ C. MANNICH, W. KOCH, F. BORKOWSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 355 (1937). — C. MANNICH, J. P. FOURNEAU: Ebenda **71**, 2090 (1938).

⁹ R. ROBINSON und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] **1937**, 53; **1938**, 1097.

a) Additionen an Äthylen.

Die Anlagerung aromatischer Kohlenwasserstoffe bedeutet natürlich ihre Äthylierung, und es ist selbstverständlich, daß die Reaktion immer zu einer Mischung verschiedener Äthylierungsstufen führen wird, auf deren Zusammensetzung allerdings durch die Wahl von Druck, Temperatur, Reaktionsdauer, Mengenverhältnissen und die Wahl der Katalysatoren Einfluß zu nehmen ist. Kurze Einwirkungszeit, Rühren, Druck begünstigen begreiflicherweise die Monosubstitution¹. Da höher äthyliertes Benzol auch selbst als Äthylierungsmittel wirkt (z. B. gegenüber Naphthalin²), führt man gegebenenfalls diese Produkte wieder in den Prozeß zurück, um die Gleichgewichtseinstellung zugunsten der niedrigen Äthylierungsstufen zu beeinflussen. Die angewandten Katalysatoren sind folgende: AlCl_3 ^{1, 2, 3, 4, 7, 8, 9} (oft mit HCl-Zusatz), AlBr_3 ⁸, BeCl_2 ⁴, BF_3 ^{4, 5, 6, 12}, TiCl_4 ⁴, ZrCl_4 ⁴, HfCl_4 ⁴, ThCl_4 ⁴, NbCl_5 ⁴, TaCl_5 ⁴, H_2SO_4 ⁶ und P_2O_5 ¹¹, hochporöse **Hydrosilicate**, wie durch Säurebehandlung aktivierte **Bleicherden** usw.¹⁰.

Die Einwirkung von Äthylen auf Benzol wird in den Arbeiten 1—6 und 11 behandelt, Äthylen und Chlorbenzol in 7. Da Äthylen schneller mit Chlorbenzol reagiert als Äthylchlorid, ist es sicher, daß letzteres *nicht* als Zwischenprodukt betrachtet werden darf. Bei 1, 2, 8 und 10—12 ist die Reaktion zwischen Äthylen und Naphthalin (auch seinen Substitutionsprodukten), bei 9 die zwischen Äthylen und Diphenyl untersucht. Temperaturen und Drucke werden in so weiten Grenzen angewendet, daß allgemeine Angaben darüber zwecklos sind.

Bei Phenolen scheint sich die Anlagerung der Kern-H—C-Gruppen zum Teil durch Umlagerung der Äthylaryläther zu vollziehen, da bei kurzer Einwirkung hauptsächlich die Äther, bei langer intensiver Einwirkung die im Kern äthylierten Phenole entstehen. Dieser Umweg ist jedoch offenbar nicht der einzige Reaktionsweg, da Phenetol durch Propylen in kernpropylierte Verbindungen übergeführt wird¹³. Als Katalysator werden **Halogenide des Bors** und deren Doppelverbindungen allein oder in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren angewendet¹⁴. Ferner katalysiert **Phosphorsäure** die Reaktion¹². Auch hier treten die verschiedenen Äthylierungsstufen nebeneinander auf.

¹ Carbide and Carbon Chemicals Corp. J. G. Davidson: Amer. P. 1953702, Chem. Zbl. 1935 I, 3747 (Äthylbenzol als Antiklopfmittel). — HORN, FUCHS: Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 10, 163 (1930). — S. NATELSON: Ind. Engng. Chem. 25, 1931 (1933); Chem. Zbl. 1934 I, 1723.

² C. H. MILLIGAN, E. EMMET REID: J. Amer. chem. Soc. 44, 206 (1922).

³ M. BALSON: Bull. Soc. chim. France (2) 31, 539 (1879). — L. GATTERMANN, S. FRITZ, K. BECK: Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 1122 (1899).

⁴ A. V. GROSSE, VL. N. IPATIEFF: J. organ. Chemistry 1, 559 (1937); Chem. Zbl. 1937 II, 761. ⁵ IPATIEFF, GROSSE: J. Amer. chem. Soc. 58, 2339 (1936).

⁶ S. J. ŠLANINA, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 57, 1547 (1935) ($\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$).

⁷ J. BÖESEKEN: Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam 1912, 1035. — PRINS: J. prakt. Chem. 89, 425 (1914). Hier weitere Literatur.

⁸ R. MICHEL, I. G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 1741473, Chem. Zbl. 1930 I, 2010; DRP. 505403, ebenda 1930 II, 2306; DRP. 523691, ebenda 1931 I, 3611.

⁹ P. ADAM: Bull. Soc. chim. France (2) 47, 686 (1887); Ann. Chimie (6) 15, 232 (1888).

¹⁰ K. SCHÖLLKOPF: Rheinische Kampferfabrik G. m. b. H.: DRP. 638756; E. P. 319205; F. P. 681049, Chem. Zbl. 1930 I, 736; 1930 II, 1132.

¹¹ B. W. MALISHEW: J. Amer. chem. Soc. 57, 883 (1935) (P_2O_5 mit Ruß als Schutzkolloid und Kresol als Dispergierungsmittel). — N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: E. P. 437072, Chem. Zbl. 1936 I, 4805; F. P. 782194, ebenda 1936 I, 1311.

¹² F. HOFMANN, C. WULFF: DRP. 513414, Chem. Zbl. 1934 II, 331.

¹³ V. N. IPATIEFF, H. PINES, L. SCHMERLING: J. Amer. chem. Soc. 60, 1161 (1938).

¹⁴ F. HOFMANN, C. WULFF, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 604867, Chem. Zbl. 1933 II, 1250.

b) Anlagerung aromatischer Kohlenwasserstoffe an höhere, auch cyclische Olefine.

Leichter noch als an Äthylen lassen sich aromatische Kohlenwasserstoffe an die höheren Olefine, wie Propylen^{6-8, 11-14, 19, 20, 22, 24, 25}, Butylen^{6, 13, 14, 16, 22, 24}, Isobutylen^{4, 11, 14, 20}, Amylen^{3, 14, 20, 24}, Trimethyläthyl²⁰, Hexen-1¹, Hexen-3^{19, 21}, Octen¹⁴, Nonen¹⁴, Dodecen¹⁴, Allylchlorid², 3-Chlor-2-methylpropen¹⁹, und auch an cyclische Olefine, wie Cyclohexen^{2, 5, 9, 15, 20}, anlagern. Diese Tatsache kann man zur Abtrennung des Äthylens aus beim Cracken erhaltenen Gemischen benutzen^{22, 25}. Als olefinische Reaktionskomponenten lassen sich ferner vor oder in der Reaktion gecrackte Paraffine und Benzine verwenden^{8, 10, 23, 24, 25}. Gewisse Olefine erleiden eine Verschiebung der Doppelbindung vor der Anlagerung¹⁸ oder gar Spaltung¹⁹. Statt der Olefine kann man auch Verbindungen nehmen, aus denen unter dem Einfluß der Katalysatoren in der Reaktion Olefine entstehen können, wie Ester^{17, 19}, Äther^{19, 21} oder Alkohole^{19, 21}.

Außer Benzol^{1-3, 5, 8, 9, 11-16, 19-25} wurden als aromatische Kohlenwasserstoffe besonders Toluol^{11, 13, 14, 19, 21, 22}, m-Xylol^{4, 5, 21, 22}, Diphenyloxyd^{19, 22}, Naphthalin^{5-7, 14, 19, 20, 21, 24, 25}, Acenaphthen^{6, 21}, Phenanthren⁶, Fluoren⁶, Anthracen^{6, 21, 24, 25}, Tetrahydronaphthalin^{19, 25} und Chlorbenzol^{21, 22} benützt, ferner Pyridin²⁴, Chinolin²⁴, Thiophen²⁴.

Zur katalytischen Beschleunigung dienten AlCl_3 ^{3-5, 15, 21} (meist in katalytischen Mengen), BF_3 ⁹, $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ^{13, 14}, $\text{BF}_3 + \text{Phenol}$ ¹³, $\text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{F}_2$ ^{16, 21}, H_2F_2 ¹⁹⁻²¹, H_2SO_4 ^{1, 2, 14, 15, 21}, H_3PO_4 ² (auf Kieselsäure)¹², P_2O_5 ^{11, 24} und hochporöse Hydrosilicate, wie Bleicherden, Fullererden, Bentonit usw.^{23, 24, 25}

Bei Schwefelsäure als Katalysator soll der Ester das eigentliche Alkylierungsmittel sein¹⁴. Die neue C—C-Bindung mit dem aromatischen Körper tritt immer von dem wasserstoffärmeren Kohlenstoffatom aus ein, so daß aus Propylen und Benzol z. B. Isopropylbenzole entstehen, aus Butylen-1 l-Methyl-l-phenylpropan usw.

¹ A. BROCHET: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **117**, 115 (1893).

² R. TRUFFAULT: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202**, 1286 (1936).

³ ESSNER: Bull. Soc. chim. France (2) **36**, 130 (1881).

⁴ Agfa: DRP. 184230, Chem. Zbl. **1907 II**, 366 (als Vorstufe des Xylolmoschus von technischer Bedeutung).

⁵ D. BODROUX: Ann. Chimie (10) **11**, 511 (1929); Chem. Zbl. **1929 II**, 1531.

⁶ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 323100, Chem. Zbl. **1930 I**, 2010. — DRP. 550494, Friedlaender **19**, 922.

⁷ R. MICHEL, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 525834, Chem. Zbl. **1931 II**, 1056.

⁸ M. D. TILITSCHJEV, K. S. KURYNDIN: Chem. Zbl. **1931 I**, 2559.

⁹ F. HOFMANN, C. WULFF: DRP. 513414, Chem. Zbl. **1934 II**, 331.

¹⁰ A. V. GROSSE, V. N. IPATIEFF: J. Amer. chem. Soc. **57**, 2415 (1935).

¹¹ B. W. MALISHEV: J. Amer. chem. Soc. **57**, 883 (1935).

¹² V. L. IPATIEFF, Universal Oil Products Comp.: Amer. P. 2018065, Chem. Zbl. **1936 I**, 1156.

¹³ S. J. SLANINA, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. **57**, 1547 (1935).

¹⁴ V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON, H. PINES: J. Amer. chem. Soc. **58**, 919 (1936).

¹⁵ B. B. CORSON, V. N. IPATIEFF: J. Amer. chem. Soc. **59**, 645 (1937).

¹⁶ T. B. DORRIS, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. **60**, 656 (1938).

¹⁷ J. F. MCKENNA, F. J. SOWA: J. Amer. chem. Soc. **59**, 1204 (1937).

¹⁸ V. N. IPATIEFF, H. PINES, L. SCHMERLING: J. Amer. chem. Soc. **60**, 353, 577 (1938).

¹⁹ W. S. CALCOTT, J. M. TINKER, V. WEINMAYR: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1010 (1939).

²⁰ J. H. SIMONS, S. ARCHER: J. Amer. chem. Soc. **60**, 2952 (1938).

²¹ L. SPIEGLER, J. M. TINKER: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1002 (1939).

²² R. R. DREISBACH, Dow Chemical Co.: Amer. P. 2078238, Chem. Zbl. **1937 II**, 2941.

²³ G. EGLOFF, Universal Oil Products Co.: Amer. P. 2009108 (klopffeste Benzine).

²⁴ N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: E. P. 437072, Chem. Zbl. **1936 I**, 4805; F. P. 782194, ebenda **1936 I**, 1311 (P_2O_5 mit Peptisationsmitteln und Schutzkolloiden).

²⁵ I. G. Farbenindustrie AG., E. P. 316951, Chem. Zbl. **1930 I**, 3724.

c) Anlagerung von Phenolen und anderen aromatischen Körpern an höhere, auch cyclische Olefine.

Über den Reaktionsverlauf gilt das unter a für die Reaktion zwischen Äthylen und Phenolen Gesagte, daß die Kernalkylierung offenbar nicht nur über die Phenoläther und deren Umlagerung geht¹. Auch hier verläuft die Reaktion bei den höheren Olefinen viel glatter als bei Äthylen.

Wir finden im wesentlichen wieder dieselben Katalysatoren. Doch sind neben AlCl_3 ^{1, 4, 8} auch weniger stark wirkende Metallchloride, wie ZnCl_2 ^{1, 4, 17} und FeCl_3 ¹, brauchbar. Die Reaktion wird durch einen geringen Zusatz von Alkylhalogeniden oder HCl eingeleitet¹. Außer BF_3 ^{7, 9} werden weiterhin besonders Säuren benützt: HCl ², Eisessig + HCl ¹³, HBr ², HJ ², H_2F_2 ^{2, 4, 5}, H_3BO_3 ^{2, 4, 6}, H_2SO_4 ^{2, 4, 17}, Eisessig + H_2SO_4 ³, H_3PO_4 ^{2, 10, 17}, H_3PO_4 auf Kieselgel usw.¹⁶, HClO_4 ⁴, Oxalsäure², Sulfosäuren, wie Toluolsulfosäure². Ferner dienen Cl_2 ², Br_2 ², J_2 ², P_2O_5 ², Al_2O_3 ¹⁷, ZnO ¹⁷, Kieselgel^{15, 17}, Kieselgur¹⁷, Bleicherden¹⁷, Florida- oder Fullererde², Tonsil¹², aktivierte Silicate^{11, 15} auch unter Zusatz von vorgenannten Katalysatoren¹⁴ zur Beschleunigung der Additionen.

Neben Phenol^{1, 4, 5, 6, 9, 15} findet man Angaben über die Reaktion mit m-Kresol^{1, 5, 8, 14, 17}, o-Kresol^{1, 4}, Thymol³, Phenetol¹⁰, Hydrochinon^{4, 5}, Brenzkatechin⁴, den Naphtholen^{2, 4, 5}, Chloroxytoluolen^{4, 11, 12} und Oxybenzoesäuren⁷.

Von den Olefinen wurden angewandt: Propen^{4-11, 14, 15, 17}, Butylen^{6, 9}, Isobutylen^{1, 9}, Amylen^{1, 9}, Isoamylen³, Hexylen-3⁴, Cyclohexen^{9, 15}, Terpenkohlenwasserstoffe^{2, 3} und Crackgase^{9, 14}.

Die Alkylierung findet bei den Phenolen zunächst in p-, dann in o-Stellung statt. Das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom der Olefinbindung stellt die neue C—C-Bindung her. Auch hier lassen sich statt der Olefine Stoffe wie Äther usw. verwenden, die unter den Reaktionsbedingungen in Olefine übergehen^{5, 17}.

d) Additionen an ungesättigte aliphatische oder alicyclische Alkohole und Säuren, Keten usw.

Von den unter a—c genannten Katalysatoren wurden insbesondere AlCl_3 und H_2F_2 auch bei diesen Anlagerungen angewandt. Während beim Allylkohol

¹ REICHHOLD, FLÜGGER, BOECKING: F. P. 697711, Chem. Zbl. 1931 II, 1491.

² HENRY WUYTS: F. P. 539494, Chem. Zbl. 1923 IV, 951.

³ W. KOENIGS, R. W. CARL: Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 3899 (1891).

⁴ L. SPIGLER, J. M. TINKER: J. Amer. chem. Soc. 61, 1002 (1939).

⁵ W. S. CALCOTT, J. M. TINKER, V. WEINMAYR: J. Amer. chem. Soc. 61, 1010 (1939).

⁶ T. B. DORRIS, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 60, 656 (1938).

⁷ W. J. CROXALL, F. J. SOWA, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 57, 1549 (1935).

⁸ Schering-Kahlbaum AG.: F. P. 723377, Chem. Zbl. 1932 II, 932.

⁹ F. HOFMANN, C. WULFF, I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 604867, Chem. Zbl. 1933 II, 1250.

¹⁰ V. N. IPATIEFF, H. PINES, L. SCHMERLING: J. Amer. chem. Soc. 60, 1161 (1938).

¹¹ K. SCHÖLLKOPF, Rheinische Kampferfabrik AG.: E. P. 319205, Chem. Zbl. 1930 I, 736.

¹² K. SCHÖLLKOPF: F. P. 681049, Chem. Zbl. 1930 II, 1132.

¹³ L. CLAISEN: DRP. 374142, Chem. Zbl. 1923 IV, 725.

¹⁴ I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 316951, Chem. Zbl. 1930 I, 3724.

¹⁵ W. SCHOELLER, H. JORDAN, Schering-Kahlbaum AG.: DRP. 598298. — E. P. 308662, Chem. Zbl. 1931 II, 1492.

¹⁶ V. N. IPATIEFF, Universal Oil Products Comp.: Amer. P. 2018065, Chem. Zbl. 1936 I, 1156.

¹⁷ K. SCHÖLLKOPF, Rheinische Kampferfabrik AG.: E. P. 298600, 325856, 325855, 326215; F. P. 657416, Chem. Zbl. 1930 II, 984, 985; 1930 I, 2009.

bei der Anlagerung von Benzol mittels H_2F_2 unter Wasserabspaltung α, β -Diphenylpropan gebildet wird¹, bleibt die Alkoholgruppe namentlich bei höheren Alkenolen, wie z. B. Oleylalkohol, bei Umsetzung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen oder mit Phenolen und $AlCl_3$ erhalten². Es entstehen technisch sowohl selbst, wie auch nach weiteren Umsetzungen interessante Produkte. Nicht minder geeignet sind ungesättigte Äther³ oder Ketone³ zu diesen Additionen. Auch ungesättigte Säuren reagieren mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen unter dem Einfluß von $AlCl_3$ sowohl wenn die Doppelbindung mit der Carboxyl- oder Estergruppe konjugiert ist, wie auch, wenn sie einzeln steht wie in der Ölsäure^{4, 5}. Daß Crotonsäure, nicht aber β -Chlorbuttersäure der Reaktion zugänglich ist, beweist wieder, daß die Reaktion offenbar selbst wenn HCl eingeleitet werden muß, nicht über die Halogenverbindungen geht⁵. Auch die Doppelbindung des Maleinsäureanhydrids ist zu solchen Additionen geeignet, wobei sich unter den Reaktionsbedingungen dann allerdings weitere Kondensationen anschließen⁶. Endlich ist die Anlagerung von Benzol an Keten zu Acetophenon erwähnenswert, bei der ebenfalls $AlCl_3$ als Katalysator benützt wurde⁷.

e) Additionen an aromatische oder heterocyclische ungesättigte Verbindungen.

Zu solchen Additionen von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Phenolen zeigte sich besonders Styrol sehr befähigt^{8, 9}, wobei auch hier das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom die neue C—C-Bindung eingeht. Ebenso läßt sich Dihydronaphthalin⁹ und Benzalacetophenon¹⁰ verwenden. Ferner wurden Zimtsäuren, Phenylisocrotonsäure^{11, 12} usw. untersucht. Im allgemeinen geht die

¹ W. S. CALCOTT, J. M. TINKER, V. WEINMAYR: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1010 (1939).

² NIEDERL: Amer. P. 2029539, Chem. Zbl. **1936 II**, 4050. — Ges. f. chem. Ind. Basel: Schwz. P. 168344, ebenda **1934 II**, 3845. — J. P. SISLEY: Ebenda **1934 II**, 597.

³ H. HOFFF, I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 666466, Chem. Zbl. **1939 I**, 1063. — A. HOFFMANN: J. Amer. chem. Soc. **51**, 2542 (1929). — D. VORLÄNDER, A. FRIEDBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1146 (1923).

⁴ J. MARCUSON: Z. angew. Chem. **33**, 234 (1920); Chemiker-Ztg. **1923**, 847. — B. H. NICOLET, C. M. DE MILT: J. Amer. chem. Soc. **49**, 1103 (1927). — E. G. SCHMID: Ebenda **52**, 1172 (1930). — P. M. BARANGER: F. P. 679041, Chem. Zbl. **1930 II**, 307. — E. SCHLUTTIUS: J. prakt. Chem. (2) **142**, 70 (1935).

⁵ J. F. EYKMAN: Chem. Weekbl. **4**, 727; **5**, 655; Chem. Zbl. **1907 II**, 2045; **1908 II**, 1100.

⁶ G. KRÄNZLEIN, H. VOLLMANN, I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 277342; DRP. 550706, Chem. Zbl. **1932 II**, 3166. — G. P. RICE: J. Amer. chem. Soc. **53**, 3153 (1931).

⁷ C. DE WITT HURD: J. Amer. chem. Soc. **47**, 2777 (1925). — K. PACKENDORFF und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1072 (1933). — F. S. SPRING, T. VICKERSTAFF: J. chem. Soc. [London] **1935**, 1873.

⁸ G. KRAEMER, A. SPILKER: Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 3169 (1890). — G. KRAEMER, P. EBERHARDT: Ebenda **23**, 3269 (1890) (mit H_2SO_4).

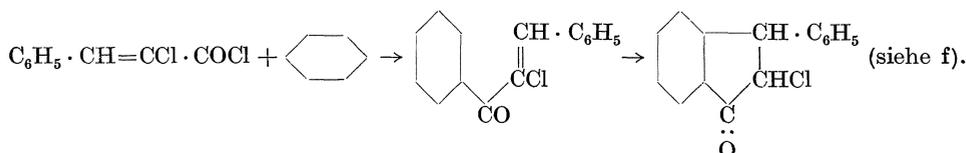
⁹ W. KOENIGS, R. W. CARL: Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 179, 3899 (1891); **23**, 3144 (1890) (mit Eisessig + H_2SO_4).

¹⁰ D. VORLÄNDER, A. FRIEDBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1144 (1923) ($AlCl_3$); Org. Syntheses **17**, 51 (1937) ($AlCl_3$). — Viel schlechter mit H_2SO_4 : E. P. KOHLER: Amer. chem. J. **31**, 642 (1905).

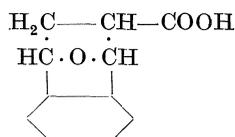
¹¹ C. LIEBERMANN, A. HARTMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 2582 (1891); **25**, 957 (1892) (Eisessig + HCl bzw. H_2SO_4). — J. F. EYKMAN: Chem. Weekbl. **4**, 727; **5**, 655; Chem. Zbl. **1907 II**, 2045; **1908 II**, 1100. — D. VORLÄNDER, R. CSSENSNY: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1131 (1923) Anm. 2. — J. MARCUSON: Z. angew. Chem. **33**, 234 (1920); Chemiker-Ztg. **1923**, 847. — G. R. GOGTE: Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **5**, 535; Chem. Zbl. **1938 I**, 305.

¹² E. BERGMANN, H. TAUBADEL, H. WEISS: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1493 (1931) ($AlCl_3$). — Siehe jedoch Anm. 11 oben EYKMAN 1908: *d'*-Isopentensäure.

Phenylgruppe bei α, β -ungesättigten Säuren in die β -Stellung. Die einzige Ausnahme hiervon scheint die Addition von Benzol an α -Phenylacrylsäure zu bilden¹. Bei den heterocyclischen Verbindungen ist die Addition von Benzol an Cumarin bekannt, die mit Hilfe von AlCl_3 zu β -Phenyl- α, β -dihydrocumarin² führt. Unter Umständen geben reaktionsfähige Gruppen in einem der Reaktionspartner Veranlassung zu weiteren oder auch andersartigen Kondensationen. Erwähnt sei, daß aus Zimtsäurechlorid und Benzol nicht nur 1,1-Diphenyl-2-benzoyl-äthan und β, β -Diphenylpropionsäure, sondern auch Phenylindanon entsteht³. α -Chlortranszimtsäurechlorid bildet überhaupt nur 1-Phenyl-2-chlor-indanon^{3,4}.



Furan-2-carbonsäure addiert Benzol (mittels AlCl_3) wohl über



unter Wasserabspaltung zu Naphthalin-1-carbonsäure⁵. In anderen Fällen werden an der C=C-Doppelbindung sitzende p-Chlorphenylreste unter den Bedingungen der Addition durch Phenyl ersetzt⁶.

Es ist nicht zu bezweifeln, daß auch eine große Zahl der unter a—c genannten Katalysatoren sich ebenfalls für die obigen Reaktionen eignen würde.

f) Inermolekulare Anlagerungen.

Die soeben genannte Kondensation von Zimtsäuren zu Indanonen ist hierher zu zählen, da sie eine inermolekulare Weiterkondensation des Produktes der normalen FRIEDEL-CRAFTSschen Ketonsynthese darstellt, ein Vorgang, der auch sonst bei der Verwendung von ungesättigten Säurechloriden beobachtet wurde⁷. Benzolderivate mit einer in der Seitenkette passend liegenden Doppelbindung (γ — δ , δ — ϵ) können wohl allgemein durch AlCl_3 oder H_2SO_4 in Tetralinderivate übergeführt werden⁸. Ebenso führt die Kondensation von entsprechenden

¹ Siehe Anm. 12, S. 354.

² E. J. KING: J. Amer. chem. Soc. **49**, 563 (1927).

³ J. F. FRYKMAN: Chem. Zbl. **1908 II**, 1100. — K. v. AUWERS, E. AUFFENBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 110 (1919) Anm. — A. MCKENZIE, F. BARROW: J. chem. Soc. [London] **119**, 69 (1921). — E. P. KOHLER, HERITAGE, BURNLEY: Amer. chem. J. **44**, 60 (1910).

⁴ K. v. AUWERS, R. HÜGEL: J. prakt. Chem. (2) **143**, 166 (1935). — K. v. AUWERS, E. RISSE: Liebigs Ann. Chem. **502**, 282 (1933).

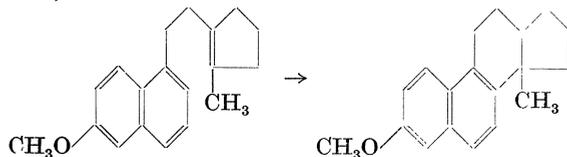
⁵ H. GILMAN, M. McCORKLE, N. O. CALLOWAY: J. Amer. chem. Soc. **56**, 745 (1934).

⁶ R. C. FUSON und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **55**, 2002, 3799 (1933); **56**, 1241, 2105 (1934). — ALEXANDER: Chem. Age **36**, 50 (1937); Chem. Zbl. **1937 I**, 4085.

⁷ K. v. AUWERS, E. RISSE: Liebigs Ann. Chem. **502**, 282 (1933). — K. v. AUWERS, HÜGEL: J. prakt. Chem. **143**, 166 (1935). — F. MAYER, PH. MÜLLER: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 2278 (1927) (Doppelbindung entsteht hier erst in der Reaktion durch Halogenwasserstoffabspaltung, Katalysator H_2SO_4).

⁸ G. DARZENS: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **183**, 748 (1926). — W. SCHLENK, E. BERGMANN: Liebigs Ann. Chem. **479**, 65, 76 (1930). — E. BERGMANN, H. WEISS: Ebenda **480**, 51 (1930). — E. BERGMANN, H. TAUBADEL, H. WEISS: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1493 (1931).

Benzolalkoholen mit H_2SO_4 über die ungesättigten Verbindungen zu Indan oder Tetralinderivaten¹. Außer den genannten Katalysatoren gebraucht man häufig auch $SnCl_4$. Diese innermolekulare Anlagerung einer aromatischen CH-Gruppe an eine olefinische Doppelbindung hat auch bei der Synthese höher kondensierter Ringsysteme², auch solcher, die mit den Sterinen usw. verwandt sind, gute Dienste getan³, z. B.



4. Anlagerung von Blausäure.

Wenn man von der Anlagerung von Blausäure an α, α -Diphenyläthylen zu α, α -Diphenyl- α -cyan-äthan⁴ mittels **Aluminiumchlorid** und Salzsäure absieht, bei der es sich ja zweifellos nicht um eine Anlagerung der unveränderten Blausäure handelt, so ist diese Reaktion offenbar bei einer einzelnen Äthylenbindung unmöglich. Sie bedarf eines konjugierten Systems, wie es bei α, β -ungesättigten Ketonen⁵, Estern, Cyaniden usw. zu finden ist^{6, 7}, wobei der Wasserstoff an das α -Kohlenstoffatom geht, also β -Cyan-Ketone, Ester, Cyanide usw. entstehen. Die meist in verdünntem Alkohol ausgeführten Reaktionen werden durch alkalisches Medium beschleunigt oder überhaupt erst möglich. Man arbeitet also mit einem Überschuß von **Alkalicyanid**, aus dem mit Salzsäure oder Eisessig die für die Anlagerung berechnete Menge Blausäure in Freiheit gesetzt wird. Auch organische Basen wie **Äthyl- und Diäthylamin, Piperidin, Pyridin, Chinolin, Anilin** sind vorteilhafte Katalysatoren⁷. Die Ausbeuten sind meist recht gut.

¹ D. PRICE, D. DAVIDSON, M. T. BOGERT: J. organ. Chemistry 2, 540; Chem. Zbl. 1939 I, 929.

² E. BERGMANN: J. Amer. chem. Soc. 60, 1798 (1938).

³ J. W. COOK und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] 1934, 657, 1737; 1935, 453, 670, 1325, 1636. — G. A. R. KON, E. S. NARRACOTT: Ebenda 1938, 672.

⁴ H. WIELAND, E. DORRER: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 819 (1925); 63, 404 (1930).

⁵ Diese können auch am Carbonyl anlagern; Siehe LAPWORTH Anm. 6, ferner HUAN: Anlagerung an Alkylidenacetessigester. Bull. Soc. chim. France (5) 5, 1341, 1345 (1938). — KIRUJI ABE: Sci. Rep. Tokyo Bunrika Daigaku, Sect. A 3, 217 (1938) (Anlagerung an Carvon); Chem. Zbl. 1939 I, 3895; auch 1936 I, 3691; a. a. O. Nr. 47/49, 17 (1935) (an Mesityloxyd und Benzylidenaceton).

⁶ A. CLAUS: Liebigs Ann. Chem. 191, 33 (1878) (an Crotonnitril und ungesättigte halogenhaltige Verbindungen). — J. BREDDT, J. KALLEN: Ebenda 293, 338 (1896) (an Benzalmalonester und an Cumarin). — J. THIELE, J. MEISENHEIMER: Ebenda 306, 247 (1899) (an Cinnamylidenmalonester). — A. LAPWORTH: Proc. chem. Soc. [London] 19, 189 (1903); 20, 245 (1904); J. chem. Soc. [London] 83, 995 (1903); 85, 1214 (1904); 89, 945, 1869 (1906); 97, 38 (1910); 121, 1699 (1923); 127, 560 (1925) (an Phenylzimtsäurenitril, Mesityloxyd, Phoron, Alkylidencyanessigsäuren, Carvon, Pulegon usw.). — W. J. JONES: J. chem. Soc. [London] 105, 1547 (1914) (Mechanismus der Cyanionkatalyse). — E. HOPE, W. SHELDON: Ebenda 121, 2223 (1922) (an α -Cyan- β -methyl (und β, γ -dimethyl)-glutaconsäureester). — J. BOUGAULT: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 146, 936 (1908) (an Benzoylacrylsäure usw.). — Org. Syntheses 10, 80 (1930) (an Benzalacetophenon). — Siehe auch H. M. CRAWFORD: J. Amer. chem. Soc. 61, 608 (1939). — D. A. DUFF, C. K. INGOLD: J. chem. Soc. [London] 1934, 87 (an Cinnamylidenmalonsäuremethylester). — Org. Syntheses, dtsh. Sammelbd., S. 450 (an α -Cyanzimtsäureester). — I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 427416, Chem. Zbl. 1926 II, 1100 (an α -Phenylzimtsäurenitril).

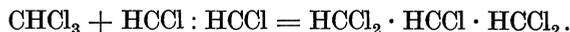
⁷ E. KNOEVENAGEL: Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 4065 (1904) (an Mesityloxyd, Dimethylcyclohexanon, Benzalaceton, Benzalacetessigester, α -Phenylzimtsäurenitril). Die Katalysatorwirksamkeit beim letzten ist: **Chinolin** < **Amylamin** < **Äthylamin** < **Diäthylamin** < **Piperidin**.

II. Andere Additionen.

1. Anlagerung unter Trennung einer Halogen-Kohlenstoffbindung.

a) Halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe und Äther.

Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (nicht dagegen Mono- und Dichlormethan) lassen sich durch Zugabe von wenig **Aluminiumchlorid** als Katalysator an Chloräthen und alle höher chlorierten Äthylene anlagern¹. Beispielsweise:



Meist verläuft die Reaktion schon bei niedriger Temperatur glatt. Die unbeeinflusste Doppelbindung im Äthylen selbst ist dagegen nicht zu dieser Addition befähigt. In den späteren Arbeiten werden die Möglichkeiten der Reaktion weiter verfolgt. Sehr verschieden leicht gelingt die Dimerisierung chloresubstituierter Äthylene oder der Umsatz chloresubstituierter Propene mit ihnen. Hexachlorpropen gibt mit Trichloräthen z. B. fast quantitativ Nonachlorpenten. Ferner ließ man zwei Mol einer Äthylenverbindung auf ein Mol einer Propylenverbindung einwirken. Auch Tri- und Tetrachloräthan lagern sich an.

Chlordimethyläther^{2, 3, 4} und andere Chlormethyläther³, ferner ω -Methoxybenzylchlorid⁵ lassen sich dagegen auch an die einfache Olefinbindung des Äthylens², Propylens², Isobutylens³, Trimethyläthylens⁵, Cyclohexens^{3, 4} und Styrols⁵ anlagern sowie an Diolfine wie Butadien, Cyclopenta- und Cyclohexadien⁵, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{CCl} \cdot \text{O} \cdot \text{R} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{R}$. Dabei dienten **Quecksilberchlorid**⁵, **Wismutchlorid**², **Zinkchlorid**^{4, 5}, **Zinntetrachlorid**⁵, **Titantetrachlorid** oder **Bromid**³ und **Antimonpentachlorid**⁵ als Katalysatoren. Bei der Reaktion zwischen Isobutylen und Chlordimethyläther tritt hierbei Ätherspaltung unter Bildung des 3-Chlor-3-methylbutanols ein³. Bei der Anlagerung an Cyclohexen kann das Chlor aus der ortho-Stellung in die para-Stellung gehen⁴.

b) Säurehalogenide.

Auf die früheren Annahmen intermediärer Entstehung von Chlorketonen durch Anlagerung von Säurechloriden an C=C-Doppelbindungen zur Erklärung der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion braucht hier nicht eingegangen zu werden. H. WIELAND und L. BETTAG⁶ haben erstmals am Beispiel der Anlagerung von Acetylchlorid an Cyclohexen und Trimethyläthylen mittels **Aluminiumchlorid** das Chlorketon wenigstens als Semicarbazon isoliert. Später sind zahlreiche Veröffentlichungen über die Anlagerung erschienen, nach denen diese bei vorsichtiger Arbeit bei tiefer Temperatur und langsamer Zugabe des Aluminiumchlorids glatt zu den Chlorketonen führt. So wurde an Äthylen nach $\text{R} \cdot \text{COCl} + \text{H}_2\text{C} : \text{CH}_2 = \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ Acetylchlorid⁷, Acetylbromid⁷,

¹ H. J. PRINS: J. prakt. Chem. (2) **89**, 414 (1914); Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51**, 1065 (1932); **54**, 250 (1935); **56**, 119, 779 (1937); **57**, 659 (1938); Chem. Zbl. **1933 I**, 924; **1935 I**, 2968; **1937 I**, 3308; **1937 II**, 2337; **1938 II**, 1392. —

$\text{CCl}_2 : \text{CCl}_2 + \text{HCCl}_3 \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$; Org. Syntheses **17**, 58 (1937).

² Du Pont de Nemours & Co.: E. P. 423520, Chem. Zbl. **1935 II**, 920.

³ Du Pont de Nemours & Co. (übertr. von E. L. MARTIN): Amer. P. 2143021, Chem. Zbl. **1939 II**, 227.

⁴ C. D. NENITZESCU, V. PRZEMETZKI: Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2706 (1936).

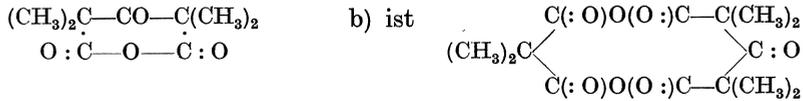
⁵ F. STRAUS, W. THIEL: Liebigs Ann. Chem. **525**, 151 (1936). Hier weitere Patentliteratur.

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 2246 (1922).

⁷ W. SCHOELLER, CL. ZÖLLNER, Schering-Kahlbaum AG.: Amer. P. 1737203, Chem. Zbl. **1930 II**, 1133.

3. Anlagerung von Kohlendioxyd an Ketene.

Trimethylamin als Katalysator ermöglicht es, Kohlendioxyd an Dimethylketen anzulagern¹. Die Vereinigung findet in den Verhältnissen Keten zu Kohlendioxyd wie a) 2 : 1, b) 3 : 2, c) 4 : 3 statt. c) ist ungeklärt. a) ergibt Tetramethylacetondicarbonsäure-anhydrid



4. Früher beschriebene Fälle der Anlagerung von Äthylenverbindungen zu Cyclobutanderivaten

werden heute anders aufgefaßt und sind als Dimerisationen im Kapitel Polymerisation und Depolymerisation (1. Bandhälfte, S. 300) behandelt. Siehe jedoch auch S. 346.

B. Anlagerungen an die C≡C-Dreifachbindung.

I. Unter Trennung einer H—C-Bindung des addierten Körpers.

1. Anlagerung von Olefinen und ihren Derivaten.

Äthylen läßt sich an Acetylen zu Butadien anlagern². Von den im Bereich von 200—600° untersuchten Kontakten³: **aktive Kohle, Aluminiumoxyd**, ein Mischkontakt der beiden, **Nickeloxyd**, dasselbe auf **Asbest**, **Nickel auf Aluminiumoxyd** und **Zinkchlorid** war nur die aktive Kohle geeignet, bei der die Ausbeute jedoch auch unbefriedigend blieb.

Weitere Reaktionen dieser Art scheinen nicht bekannt zu sein (siehe jedoch unter B I 4 c die Dimerisation der Phenyl-propionsäureester).

2. Anlagerung von Acetylenen und ihren Derivaten.

Die Dimerisation von Acetylen zu Vinylacetylen wird im Kapitel Polymerisation und Depolymerisation (siehe 1. Bandhälfte, S. 300) behandelt, wohin natürlich auch die bekannten Trimerisationen der Acetylene gehören.

3. Anlagerung anderer Verbindungen mit aliphatischer H—C-Bindung.

a) Bei 200—350° lassen sich Methan und seine Homologen an die dreifache Kohlenstoffbindung des Acetylen oder seiner Homologen anlagern, wenn man die Gemische bei höheren Drucken über **Kieselsäure, Tonerde, Titandioxyd** usw. leitet⁴ oder über Katalysatoren aus Gemischen von **edlen und unedlen Metallen**⁵ auf Bimsstein bei 100—200°.

b) Bei den Körpern mit aktiven Methyl-, Methylen- oder Methingruppen wie **β-Diketonen**, **Desoxybenzoin**, **β-Ketosäureestern**, **Malonestern**, **α-Cyan-carbonsäureestern** usw. geht die Addition an die Acetylenbindung meist glatt durch Erhitzen unter Zusatz von etwas **Natriumäthylat** in Alkohol oder Äther. Ge-

¹ H. STAUDINGER: Helv. chim. Acta 8, 306 (1925).

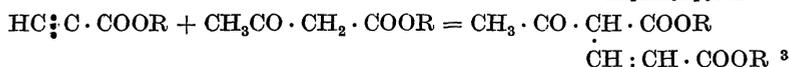
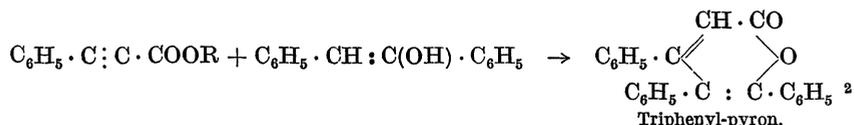
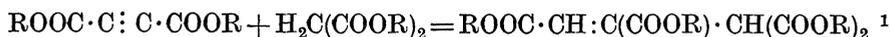
² Beim Leiten durch ein dunkelrot glühendes Porzellanrohr. D. BERTHELOT: Ann. Chimie (4) 9, 466 (1867). — PRUNIER: Ebenda (5) 17, 17 (1879); Bull. Soc. chim. France (2) 20 72 (1860). — Vgl. GRIMAU, CLOEZ: Ebenda (2) 48, 31, Anm. (1887).

³ N. KOSLOW, P. FEDOSSEJEW: Synthet. Kautschuk [russ.] 3, 36, Nr. 5 (1934); Chem. Zbl. 1935 II, 1861.

⁴ Chemische Fabrik Buckau-Magdeburg: DRP. 294794 (1919), Chem. Zbl. 1920 IV, 222. ⁵ A. HEINEMANN: DRP. 315747 (1919), Chem. Zbl. 1920 II, 186.

gebenenfalls können so in einem Molekül zusammengeführte aktive Gruppen natürlich noch weitere Kondensationen veranlassen.

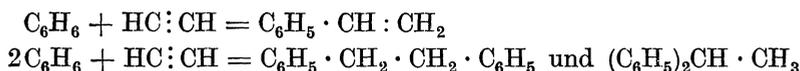
Beispiele:



Weitere Beispiele sind: Malonsäureester und Phenylpropionssäureester¹ oder Benzoylphenylacetylen⁴, letzteres mit Cyanessigester oder α -Cyan-propionsäureester⁴, Phenylpropionssäureester und Acetylaceton⁵ oder Acetessigester⁶, Acetylen-dicarbonssäureester und Oxalessigester⁷ usw. (siehe z. B. Anm. 5).

4. Anlagerung von Verbindungen mit aromatischer H—C-Bindung.

a) Durch Einleiten von Acetylen in Benzol läßt sich mit Hilfe von **Aluminiumchlorid** Benzol an Acetylen anlagern, wobei ein und zwei Moleküle Benzol reagieren zu Styrol und zu unsymmetrischem und symmetrischem Diphenyläthan neben anderen Produkten^{8, 9}.



Auch Toluol, Chlorbenzol und Dimethylanilin (sehr wenig!) geben die unsymmetrischen Diaryläthane⁹. Zu dieser Darstellung von alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen hat man später auch **Quecksilbersulfat** (oder Quecksilberoxyd und Schwefelsäure) benützt, wobei die unsymmetrischen Diaryläthane erhalten wurden¹⁰. $\text{HC}:\text{CH} + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{R} = \text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{R})_2$. Ferner wurde die Reaktion mit **Phosphorpentoxyd** und **Fullererde** oder **Kieselsäuregel** bei etwa 50 at und 150—300⁰ ausgeführt¹¹.

b) Ebenfalls in Gegenwart von **Quecksilbersalzen** und konzentrierter **Schwefelsäure** lassen sich Phenole und Phenoläther an Acetylen anlagern, was mit Aluminiumchlorid nicht möglich ist. Mit Resorcindimethyläther wurde 1,3-Dimethoxy-4-vinylbenzol erhalten, während bei freiem Resorcin die Kondensation unter den Reaktionsbedingungen weitergeht¹².

¹ A. MICHAEL: J. prakt. Chem. **49**, 20 (1894). — S. RUHEMANN: J. chem. Soc. [London] **73**, 1006 (1898); **75**, 245 (1899).

² S. RUHEMANN: J. chem. Soc. [London] **97**, 457 (1910).

³ J. L. SIMONSEN: J. chem. Soc. [London] **97**, 1913 (1910). — Neben 2-Methylbenzol-tricarbonssäure-1, 3, 5-triäthylester.

⁴ E. P. KOHLER: J. Amer. chem. Soc. **44**, 379 (1922); **46**, 747 (1924).

⁵ S. RUHEMANN, CUNNINGTON: J. chem. Soc. [London] **75**, 778 (1899).

⁶ F. FEIST, G. POMME: Liebigs Ann. Chem. **370**, 72 (1909).

⁷ J. M. LOVÉN: Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 3053 (1889).

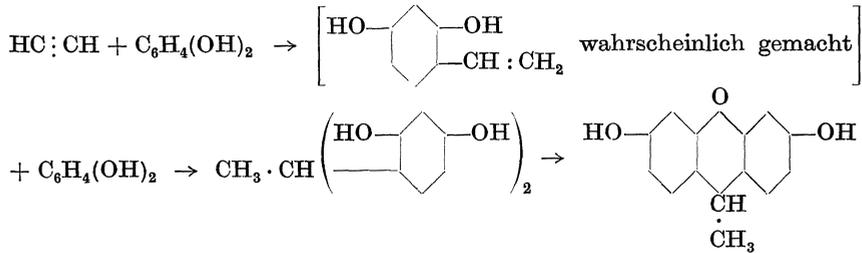
⁸ R. VARET, G. VIENNE: Bull. Soc. chim. France (2) **47**, 917 (1887). — E. PARONE: L'Orosi **25**, 148 (1902); Chem. Zbl. **1903 II**, 662.

⁹ O. W. COOK, V. J. CHAMBERS konnten dagegen kein Dibenzyl isolieren. J. Amer. chem. Soc. **43**, 336 (1921).

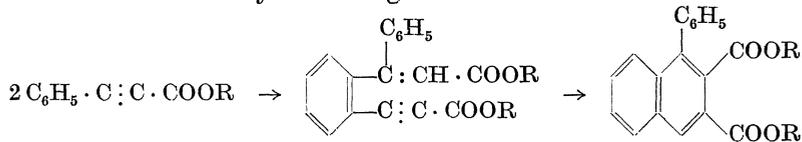
¹⁰ J. A. REILLY, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. **50**, 2564 (1928). — Mit J. S. REICHERT: Ebenda **45**, 3090 (1923).

¹¹ N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.: F. P. 782194, Chem. Zbl. **1936 I**, 1311; E. P. 437072, ebenda **1936 I**, 4805.

¹² S. A. FLOOD, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. **50**, 2566 (1928).



c) Bei der Dimerisation der Phenylpropioisäure und ihres Esters kann man die Aufeinanderfolge der Anlagerung einer aromatischen H—C-Bindung an die C≡C-Dreifachbindung und der Anlagerung der entstandenen olefinischen H·C:C-Gruppe an die zweite Acetylenbindung annehmen¹.



Beim Ester erfolgt sie bei 10—12stündigem Erhitzen auf 210° mit 40% Ausbeute, dürfte aber wahrscheinlich durch Kondensationsmittel zu beschleunigen sein. Bei der freien Säure erhält man durch Digerieren mit Phosphoroxychlorid oder Erhitzen mit Essigsäureanhydrid gleich das Anhydrid der wohl zunächst entstehenden 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonensäure in nahezu quantitativer Ausbeute.

5. Anlagerung von Blausäure an Acetylen.

Die Anlagerung, bei der Vinylycyanid (Acrylsäurenitril) CH₂:CH·C:N entsteht, läßt sich herbeiführen, wenn man gleiche Raumteile der Gase bei 400—500° im Stickstoffstrom über Kohle (oder Silicagel) leitet, die mit 10% Bariumcyanid beladen ist. Durch Fraktionierung des Kondensats lassen sich 10% d. Th. gewinnen².

II. Andere Additionen.

Anlagerung unter Trennung einer Halogen-Kohlenstoff-Bindung.

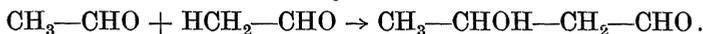
Unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid läßt sich Acetylchlorid an Acetylen anlagern, wobei Methyl-β-chlorvinyl-keton CH₃·CO·CH:CHCl entsteht³.

C. Anlagerungen an die O=C-Doppelbindung.

I. Unter Trennung einer H—C-Bindung des addierten Körpers (Aldolkondensation und aldolartige Kondensationen).

1. Allgemeines.

Die Aldolkondensation verdankt ihren Namen dem Acetaldol, das WURTZ⁴ bei der Kondensation des Acetaldehyds unter Zusatz von Salzsäure erhielt:



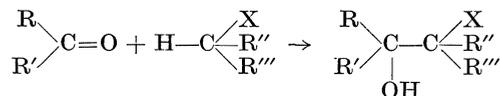
¹ R. LANSER: Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 2481 (1899). — A. MICHAEL, J. E. BUCHER: J. Amer. chem. Soc. **20**, 93 (1898). — J. E. BUCHER: Ebenda **30**, 1244 (1908). — P. PFEIFFER, W. MÖLLER: Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 3839 (1907). Hier weitere Literatur.

² E. BAUM, W. O. HERRMANN, Consortium f. elektrochem. Industrie G. m. b. H.: DRP. 559734, Chem. Zbl. **1932 II**, 3305.

³ A. CORNILLON, R. ALQUIER: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **201**, 837 (1935).

⁴ WURTZ: Jahresber. **1872**, 449; C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **74**, 1361 (1872).

Diese „unechte oder kondensierende Polymerisation“¹ wird als Kondensation bezeichnet, da das entstehende Produkt leicht unter Wasserabspaltung in den ungesättigten Crotonaldehyd übergeht. Hier soll jedoch nur der Fall des Reaktionsverlaufes ohne Wasserabspaltung betrachtet werden². Die Reaktion ist allgemein auf Aldehyde und Ketone, die an einem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom Wasserstoffatome tragen, anwendbar. Bei aldolartigen Kondensationen addiert sich ein durch die Nachbarschaft einer negativierenden (acidifizierenden) Gruppe gelockertes Wasserstoffatom als Proton an eine Carbonylgruppe, deren Kohlenstoffatom sich mit dem das gelockerte Wasserstoffatom ursprünglich tragenden Rest verbindet.



Hierbei können grundsätzlich R, R', R'', R''' Wasserstoffatome, Alkyl, Aryl oder andere Gruppen sein. X steht für —CHO, >C=O, —COOR, —CN, —NO₂; —CH=CH—COOR oder dergleichen, aber auch α -Picolin³, o-Nitrotoluol⁴ und Pyridiniumverbindungen⁵, bei denen eine Methylengruppe mit dem Stickstoff verbunden ist, sowie auch Phenole⁶ mit paraständigem Wasserstoffatom geben mit Aldehyden und Ketonen analoge Reaktionen⁷. Als Carbonylkomponente kann auch CO- in manchen Fällen wirken.

Ist die Carbonylkomponente der Aldolkondensation durch eine Kette mit der das gelockerte Wasserstoffatom tragenden Komponente verbunden, so läßt sich durch innermolekulare Aldolkondensation Ringschluß herbeiführen⁸. Auch die Enolbildung kann als innermolekulare Aldolbildung aufgefaßt werden, bei der sich ein zweigliedriger Ring bildet.

Aldolkondensation von Aldehyden gleicher oder verschiedener Art führt zu β -Oxyaldehyden („Aldole“), analoge Kondensation von Aldehyden mit Ketonen oder von Ketonen untereinander führt zu β -Oxyketonen („Ketole“). Bei Konkurrenz von Aldehyd- und Keton-Carbonylgruppe wird also stets die Aldehydgruppe das Proton aufnehmen und somit in die Hydroxygruppe übergehen.

Wie bei der Kondensation von Acetaldehyd zu Crotonaldehyd Aldol ein Zwischenprodukt darstellt, wie also der Kondensation unter Wasserabspaltung eine Aldolkondensation hier vorgelagert ist, so tritt fast stets bei ähnlichen Reaktionen einer Carbonylgruppe mit gelockerten Wasserstoffatomen erst eine Aldolkondensation ein, bevor durch Wasserabspaltung ungesättigte Verbindungen

¹ STAUDINGER: Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1073 (1920).

² Reaktionen unter Wasserabspaltung siehe Abschnitt WEIDLICH, S. 404.

³ LADENBURG: Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 2583 (1889). — MATZDORFF: Ebenda **23**, 2709 (1890). — BACH: Ebenda **34**, 2223 (1901). — KOENIGS, HAPPE: Ebenda **35**, 1343 (1902); **36**, 2904 (1903). — LIPP, RICHARD: Ebenda **37**, 737 (1904). — LIPP, WIDMANN: Ebenda **38**, 2276, 2471 (1905). — LIPP, ZIRNGIBL: Ebenda **39**, 1045 (1906).

⁴ Vgl. auch S. 379—382.

⁵ KRÖHNKE: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 656 (1934).

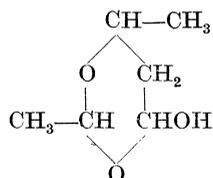
⁶ MANASSE: Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 2409 (1894). — LEDERER: J. prakt. Chem. (2) **50**, 223 (1894); DRP. 85 588. — K. AUWERS: Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2525, 2532 (1907); DRP. 113 512, 136 680, 132 475, 113 723, 114 194, 120 374. — STOERMER, BEHN: Ebenda **34**, 2455 (1901); DRP. 254 122, 234 805, 238 487. — AUWERS, ERCKLENTZ: Liebigs Ann. Chem. **302**, 115 (1898). — v. BRAUN: Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 2977 (1912); **46**, 3056, 3460 (1913); DRP. 268 486. — ALBRECHT: Ebenda **21**, 3292 (1879). — DANCKWORTT: Ebenda **42**, 4163 (1909); DRP. 119 464. — BOESSNEK: Ebenda **18**, 1516 (1885). — BOESSNEK, KNOEFLER: Ebenda **20**, 3193 (1887); DRP. 45 806.

⁷ Sterische Hinderungen u. a. können zuweilen die Reaktion stören. So reagiert Cyanessigester nicht mit Benzophenon, wohl aber mit Acetophenon.

⁸ Vgl. Innermolekulare Umlagerung a. a. O. in diesem Werk.

entstehen. Bei genügender Verfeinerung der Methoden ist es oft gelungen, diese Aldolvorstufe festzuhalten; oft jedoch liegen die Reaktionsbedingungen so nahe am Zersetzungspunkt dieser Aldole, daß bei den gewöhnlichen Bedingungen die Aldole nicht in Erscheinung treten¹. Aldolkondensationen treten zuweilen intermediär auf, z. B. in der Benzoinkondensation². Der Aldolkondensation verwandte Reaktionen sind außer der Acyloinkondensation noch die Kondensation des Formaldehyds zu Zuckern sowie die Anlagerung anderer Verbindungen mit aliphatischer oder aromatischer H—C-Bindung an Carbonylgruppen. Die Aldolkondensation bzw. aldolartige Kondensationen dürften mit zu den am weitesten verbreiteten Reaktionen überhaupt zählen.

Die Aldolkondensation wurde frühzeitig als reversible Reaktion erkannt. Das Gleichgewicht ist im einzelnen Falle von der Struktur der Aldehyde als auch allgemein von der Temperatur und Konzentration abhängig. Mit steigender Temperatur und Verdünnung wird die Spaltung begünstigt. Bei Isobutyraldol liegt das Gleichgewicht³ bei 0°, 60°, 100° bei 90, 66,8 bzw. 10% Aldol. α -Methylbutyraldol ist leichter spaltbar, hier liegt das Gleichgewicht bei 25° bei nur 41%, bei 62° bei nur 9% Aldol⁴. Während die Acetalbildung eine monomolekulare Reaktion ist, stellt die Isobutyraldolkondensation eine bimolekulare Reaktion dar. Die Bildungswärme wurde zu 20 Cal gemessen. Nach E. A. SCHILLOW⁵ komplizieren sich die Verhältnisse dadurch, daß beim Vermischen von Acetaldol mit Acetaldehyd erhebliche Wärmemengen frei werden (7000 Mol-cal). Es besteht hiernach nicht allein ein Gleichgewicht zwischen Acetaldehyd und dem Acetaldol, sondern es findet dazu die Bildung einer Verbindung in Art einer Acetalisierung statt. SCHILLOW nimmt eine Cyclisierung zu folgendem Körper an:



Die Kondensationskatalysatoren der Aldolkondensation variieren außerordentlich, so daß man von vornherein berechnete Zweifel haben darf, ob in allen Fällen ein grundsätzlich gleicher Reaktionsverlauf angenommen werden darf.

Als Kondensationsmittel wurden angewandt und vorgeschlagen: **Alkali-hydroxyde** und **-carbonate** in alkoholischer Lösung, **Alkalimetalle**, insbesondere **Natrium**, **Natriumamid**, **-acetat**, **-sulfid**, **-phosphat**, **Alkalialkoholate**, **Kaliumcyanid**, **Oxyde**, **Hydroxyde** und **Alkoholate** der alkalischen Erden, **Calciumcarbid**, **Calciumcarbonat** in Gemisch mit **Bleihydroxyd**, **Alkoxy-magnesiumhalogenide**, **Alkylarylamino-magnesiumhalogenide**, **Aluminiumhydroxyd**, **Aluminiumalkoholat**, **Eisen-3-hydroxyd**, **Zinkhydroxyd**, **Ammoniak**, **prim.**, **sec.**, **tert.** **Amine**, **Pyridin**, **Chinolin**. Außer dieser großen Anzahl basischer Katalysatoren wurden auch solche saurer Natur verwendet wie **Mineralsäuren** (**Salzsäure**, **Schwefelsäure**), **Sulfurylchlorid**, **Essigsäureanhydrid**, **Phosphorchloride**, **Zinkchlorid**, **Aluminiumchlorid**, **Zinntetrachlorid** sowie **Kaliumbisulfat**. Aber auch auf fermentativem Wege lassen sich einige Aldolkondensationen durchführen.

¹ Vgl. PERKINSche Zimtsäuresynthese, KNOEVENAGELSche Reaktion u. a.

² Nach Addition von KCN an Benzaldehyd wird das ursprünglich reaktionsträge Aldehyd-Wasserstoffatom durch die benachbarte CN-Gruppe gelockert und einer Aldolkondensation unterworfen.

³ E. H. USHERWOOD: J. chem. Soc. [London] **123**, 1717 (1923).

⁴ E. H. USHERWOOD, INGOLD: J. chem. Soc. [London] **125 I**, 435 (1924).

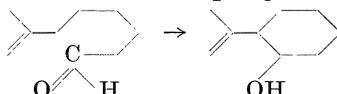
⁵ Chem. J. Ser. B, J. angew. Chem. (russ.) **8**, 93 (1935); Chem. Zbl. **1935 II**, 2879.

Mechanismus.

Betreffs den *Mechanismus* der hier behandelten Reaktionen sei auf den „Allgemeinen Teil“ dieses Bandes, besonders die Abschnitte SCHMID (1. Bandhälfte, S. 1) und HESSE (1. Bandhälfte, S. 68) hingewiesen. Doch sei wenigstens eine vollständige Literaturzusammenstellung gegeben¹.

2. Anlagerung von Olefinen und Acetylenen.

Die Aktivierung einer CH₂-Gruppe durch benachbarte Doppelbindung ist im allgemeinen recht gering. Ein Beispiel hierfür bietet die Umlagerung von Citronellal in Isopulegol²; hierbei findet eine innermolekulare Aldolisierung unter den Reaktionsbedingungen der PERKINSschen Synthese statt. Es entsteht dabei zunächst der Essigsäureester des Isopulegols.



Ein Grund für das seltene Eintreten analoger Reaktionen mag darin zu suchen sein, daß die durch die Nachbarschaft der Aldehydgruppe gelockerten Wasserstoffatome des Aldehyds sich leichter an die Doppelbindung einer ungesättigten Verbindung anlagern.

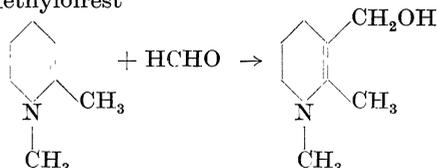
Die Aktivierung der Methylengruppen durch *zwei* benachbarte Doppelbindungen wie im Cyclopentadien, Inden und Fluoren führt nur über den Umweg der Natriumverbindung zu Anlagerungen an Carbonylgruppen; derartige Reaktionen stellen jedoch keine Trennung einer C—H-Bindung dar, sondern sind als metallorganische Additionen an Carbonylverbindungen anzusehen.

In seltenen Fällen können Additionen auch unter Beteiligung eines *direkt* an der Doppelbindung stehenden H-Atoms vor sich gehen. Die Seltenheit einer solchen Reaktion erklärt sich daraus, daß sich bei solchen Ausgangsstoffen eher eines der Carbonylgruppe benachbartes Wasserstoffatom an die Doppelbindung anlagert³. Daher ist die Anlagerung von Äthylen an CO₂ zu Acrylsäure leichter

¹ K. H. MEYER: Liebigs Ann. Chem. **398**, 57 (1913). — BACKÉ: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **200**, 1669 (1935); Chem. Zbl. **1935 II**, 836. — Amer. P. 1844 930, Chem. Zbl. **1933 II**, 3048. — BODENDORF: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1338 (1934); **68**, 831 (1935). — Tanno Vortila (Fjäder) Suomen Kemistilehti, B **9**, 30 (1936); Chem. Zbl. **1937 I**, 4629. — VERLAY: Bull. Soc. chim. France (4) **41**, 788; Chem. Zbl. **1927 II**, 1261. — GRIGNARD, COLONGE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **194**, 929 (1932); Chem. Zbl. **1932 I**, 2830. — GRIGNARD, FLUCHAIRE: Ann. Chimie (10) **9**, 5; Chem. Zbl. **1928 I**, 1959. — R. P. BELL: J. chem. Soc. [London] **1937**, 1637; Chem. Zbl. **1938 I**, 2850. — BONHOEFFER, D. D. WALTERS: Z. physik. Chem., Abt. A **181**, 441 (1938). — LAPWORTH, HIGGINBUTHAM: J. chem. Soc. [London] **121**, 2823 (1922). — A. C. COPE: J. Amer. chem. Soc. **59**, 2327 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 4443. — TSCHELINZEW: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) **5** (67), 562 (1935); Chem. Zbl. **1935 II**, 2352. — ARNDT, EISTERT: Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 238 (1936). — EISTERT: Mesomerie und Tautomerie, S. 138. Stuttgart: Enke 1938. — MEERWEIN: Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1830 (1920). — DU MONT, FLEISCHHAUER: Ebenda **71**, 1958 (1938).

² TIEMANN, SCHMIDT: Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 913 (1896).

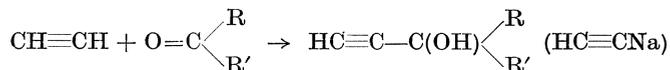
³ LIPP und WIDMANN [Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2276, 2471 (1905)] nehmen bei der Kondensation von N-Methyltetrahydro- α -picolin mit Formaldehyd eine Addition in β -Stellung an, also eine Trennung einer olefinischen C—H-Bindung und Substitution durch den Methylrest



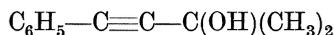
vgl. auch S. 374 Anm. 2: Kondensation von Benzil und Isopropylidenaceton.

möglich, weil zwar die festere Bindung der olefinischen Wasserstoffatome zu trennen ist, aber keine Konkurrenzreaktion mit anderen gelockerten Wasserstoffatomen zu befürchten ist. Als Katalysator dieser Acrylsäuresynthese dienen sauer reagierende Stoffe wie **saure Salze**, **saure Metallhydroxyde**, **hydrolysierende Phosphate**, die auf Tonscherben oder Silicagel niedergeschlagen sind. Das DRP. 553 179 von *Röhm und Haas AG.* arbeitet bei 200—350° und erzielt dabei eine Ausbeute von 10%. Wie Äthylen, so läßt sich auch Phenyläthylen (Styrol) mit Kohlensäure kondensieren. KINNEY und WARD¹ benutzen dabei einen der Methanolsynthese ähnlichen Katalysator aus **Kupfer-Zink- und Chromoxyd-Gemisch**, das auf Asbest niedergeschlagen ist; sie arbeiteten bei etwa 300° und maßen einen Überdruck von 22 atü. Die Ausbeute war nur gering (0,28%), doch werten die Verfasser die Versuche zunächst nur als Vorversuche. Wesentlich ist, daß zunächst festgestellt wurde, daß es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ferner aber, daß durch geeignete Wahl des Katalysators sowie der übrigen Versuchsbedingungen die Ausbeuten verbessert werden können.

In den Acetylenen liegt das Wasserstoffatom an dem die dreifache Bindung tragenden Kohlenstoffatom in sehr gelockelter Form vor. Eine Addition an Carbonylgruppen ist daher durchaus möglich. Als Katalysatoren der Kondensation finden vornehmlich **Natrium**, **Natriumamid** und **tertiäres Natriumamylat** Verwendung. Wurde bei der Aldolkondensation ein Verlauf über eine Alkali-carbeniatform angenommen, die man als eine Art metallorganische Verbindung betrachten kann, so bildet sich bei dem viel stärker „saurer“ Acetylen die metallorganische Verbindung sehr leicht und hat geradezu den Charakter eines Salzes. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Kondensationen zumeist über das Natriumacetylid laufen, ja dieses oft zweckmäßigerweise in gesondertem Reaktionsprozeß erst dargestellt wird. Ähnlich wie das Natriumacetylid findet das Magnesiumacetylidbromid (Acetylenmagnesiumbromid) hierzu Verwendung. Es ist daher oft recht willkürlich, wo man die Reaktion als eine katalytische Anlagerung des Acetylenwasserstoffatoms an eine Carbonylgruppe mit Natriumacetylid als isolierbares Zwischenprodukt oder als eine Anlagerung einer metallorganischen Verbindung an Ketone usw. auffassen will. Hier werden daher nur Reaktionen behandelt werden, bei denen die Trennung der H—C-Bindung an einem Äthin und Addition an Carbonylverbindungen ohne vorherige Darstellung des Natriumacetylids erfolgt. Als Reaktionsprodukt werden Äthynylcarbinole erhalten.



So gewann FAWORSKI² Phenyläthynyl-dimethylcarbinol



aus Phenylacetylen und Aceton. Hierbei wurde wasserfreies **Kaliumhydroxyd** als Katalysator benutzt. DULOU³ verwendet **Natriumamid** in ätherischer Suspension als Kondensationsmittel zur Addition von Acetylgas an Campher in ätherischer Lösung. Ähnlich wie das so erhaltene Äthynylcamphanol läßt sich aus Nopinon das Äthynylnopinol, aus Pinocamphon das Äthynylpinocamphol darstellen. GOULD und THOMPSON lassen in ätherischer Lösung befindliches β -Itonon⁴

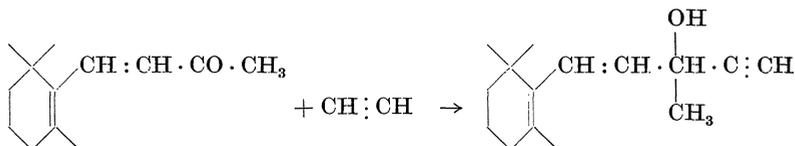
¹ J. Amer. chem. Soc. **55**, 3796 (1933); DRP. 553 179.

² Chem. Zbl. **1905 II**, 1018; J. russ. physik.-chem. Ges. **37**, 643.

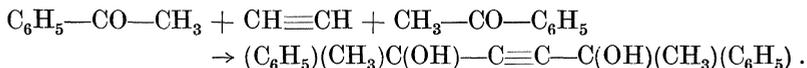
³ Chem. Zbl. **1935 I**, 2377; Bull. Inst. Pin (2) **1934**, 164, 178, 197.

⁴ RUZICKA: Helv. chim. Acta **6**, 500 (1923) (Kondensation von Dihydropseudojonon und Acetylen mittels Natriumamid. — RUPE, KAMBLI: Ebenda **9**, 672 (1925). — F. G. FISCHER, LÖWENBERG: Liebigs Ann. Chem. **475**, 190, 195 (1929). — GOULD, THOMPSON: J. Amer. chem. Soc. **57**, 342 (1935).

und eine Lösung von Kalium in überschüssigem tertiärem Butylalkohol oder tertiärem Amylalkohol getrennt langsam bei -10 bis 15° zu einer Lösung von Acetylen in Äther zutropfen und leiten noch 6 Stunden Acetylen ein, schließlich wird durch verdünnte Säure zersetzt und aufgearbeitet. So erhalten sie Äthynyl- β -jonol:



Als Nebenprodukt wird eine Addition von Acetylen an die Doppelbindung festgestellt. Bei der Kondensation von Tetrahydrojonon mit Acetylen war **Kaliumamylat** dem Natriumamid überlegen. Dieselbe Methode wurde auch auf Cyclohexanon¹ mit Erfolg (81% Ausbeute!) angewandt. Das entstehende 1-Äthynylcyclohexanol-1 läßt sich nochmals mit Cyclohexanon oder Cyclopentanon kondensieren; als Kondensationsmittel wirken hierbei **Grignard-Verbindungen**² wie Äthylmagnesiumbromid. Dabei entsteht aus dem 1-Äthynylcyclohexanol-1 zunächst das Magnesiumbromid-Salz, das sich als metallorganische Verbindung mit Ketonen umsetzt, also im ganzen kein „katalytischer“ Vorgang. — Als Kondensationsmittel kann man jedoch auch **Natrium** hierbei verwenden. Durch Addition von Acetylen an zwei Moleküle von Acetophenon³, Dipropylketon, Cyclohexanon, Anthron, Benzanthron oder Benzoylacenaphthen, wobei **Natrium** in einem indifferenten Verdünnungsmittel bei höherer Temperatur als Kondensationsmittel wirkt, lassen sich Acetylen- γ -glykole erhalten: 1,4-Dimethyl-1,4-diphenylbutin-2-diol-1,4 aus Acetophenon und Acetylen



Die ursprünglich angewandte Methode zur Kondensation von Aethinen mit Ketonen bestand jedoch darin, daß zunächst Natrium in flüssigem Ammoniak gelöst wurde, aus der Lösung durch Einleiten von Acetylen das Natriumacetylid ausgefällt und durch Verdampfen des Ammoniaks isoliert wurde. In ätherischer Lösung wurde dies sodann mit den Ketonen oder Aldehyden umgesetzt. Sie geht auf Arbeiten von NEF⁴ zurück und hat wie die über die Acetylenmagnesiumbromid führende Methode weiteste Anwendung zur Einführung der Äthynylgruppe gefunden⁵. Statt Äther diene zuweilen auch Dioxan als Lösungsmittel. Die Natriumverbindungen der Acetylene lassen sich auch mit der Carbonylgruppe des Kohlendioxyds zu Äthin-

¹ RUPE, MESSNER, KAMBLI: Helv. chim. Acta **11**, 452 (1928) (Kondensation von Cyclohexanonnatrium [aus Cyclohexanon und Natriumamid] mit Acetylen). — PINKNEY, NESTY, WILEY, MARVEL: J. Amer. chem. Soc. **58**, 972 (1936). — DIMROTH: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1343 (1938).

² DU PONT: Ann. Chimie (8) **30**, 485, 498 (1913).

³ DRP. 636456, Chem. Zbl. **1937 I**, 2685.

⁴ Liebig's Ann. Chem. **308**, 264, 281, 282 (1899).

⁵ RUZICKA, FORNASIR: Helv. chim. Acta **2**, 182 (1919). — MOUREU, DESMOTS: Bull. Soc. chim. France (3) **27**, 360 (1902); Chem. Zbl. **1902 I**, 1319; C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **132**, 1223 (1901); Chem. Zbl. **1901 II**, 25. — CAMPBELL, EBY, CAMPBELL: J. Amer. chem. Soc. **60**, 2882 (1938); Chem. Zbl. **1939 I**, 2398. — RUZICKA, HOHMANN: Helv. chim. Acta **20**, 1280 (1937). — INHOFFEN, LOGEMANN, HOHLWEG, SERINI: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1029 (1938); Naturwiss. **26**, 96 (1938). — HESS, MUNDERLOH: Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 377 (1918). — LEWINA, WINOGRADOWA: Chem. J. Ser. B, J. angew. Chem. (russ.) **9**, 1299 (1936); Chem. Zbl. **1937 I**, 2368. — F. STRAUS, KOLLEK, HAUPTMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1897 (1930). — KUHN, WALLENFELS: Ebenda **71**, 788, 1893 (1938).

carbonsäuren¹ umsetzen. Es ist zu erwarten, daß solche metallorganische Umsetzungen in katalytisch geleitete Prozesse umgearbeitet werden.

3. Aldolkondensation.

a) Zwischen Formaldehyd und andern Aldehyden oder Ketonen.

Aldolkondensationen, in denen *Formaldehyd* sich mit Aldehyden oder Ketonen kondensiert, gehen stets in der Richtung vor sich, daß die Carbonylgruppe des Formaldehyds ein Wasserstoffatom eines zu der Carbonylgruppe des Aldehyds oder Ketons benachbarten Kohlenstoffatoms addiert; es entstehen daher Methylol- (—CH₂OH) Verbindungen; tertiäre und sekundäre Wasserstoffatome reagieren leichter als primäre. Nebenreaktionen sind außer CANNIZZAROScher Umlagerung Reduktionen entstandener Produkte durch den Formaldehyd, bei überschüssigem Formaldehyd Bildung mehrerer Methylolgruppen, unter Umständen sogar am selben Kohlenstoffatom, ferner Wasserabspaltung usw.

Die Kondensation von Formaldehyd mit Acetaldehyd wurde schon 1882 von TOLLENS² durchgeführt. Über verschiedene Zwischenstufen hinweg bildet sich leicht der Pentaerythrit:



der zunächst entstehende Trimethylolacetaldehyd tritt nicht in Erscheinung, sondern wird durch weiteren Formaldehyd zum Pentaerythrit reduziert³. Als Katalysator wird besonders **Kalkmilch** empfohlen. Darstellungsvorschriften finden sich bei TOLLENS⁴, KUSIN⁵ und in einigen Patentschriften³.

Analoge Reaktionen sind zwischen Formaldehyd und anderen Aldehyden sowie Ketonen möglich: Formaldehyd und Isobutyraldehyd⁶ mit alkalischen Stoffen sowie 20—60% Wasser kondensieren sich unter Reduktion zu 2,2-Dimethyltrimethylenglykol.

Die Kondensation von Formaldehyd mit Aceton⁷ bleibt meist nicht bei der Bildung einer Methylolgruppe stehen, sondern kann bis zur vollständigen Methylolierung weiterschreiten. Im übrigen ist die Reaktion oft von Verharzungen begleitet. Die Bildung eines Formaldehydhydrates ist nicht Voraussetzung, da die Reaktion auch in absolutem Alkohol vor sich geht⁸. Als Katalysator dient **Kaliumcarbonat**⁹.

¹ LAGERMARK: Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 853 (1879). — MOUREU: DRP. 132802, Chem. Zbl. **1888 II**, 242. — FITTICA: Jber. **1888 I**, 799. — FAWORSKI: J. prakt. Chem. (2) **37**, 417 (1888). — STRAUS, VOSS: Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1681 (1926). — SKAREWSKI: J. russ. physik.-chem. Ges. **36**, 863; Chem. Zbl. **1904 II**, 1024. — GLASER: Liebigs Ann. Chem. **154**, 162 (1870).

² TOLLENS, WIGAND: Liebigs Ann. Chem. **265**, 318 (1891); **276**, 82 (1893).

³ RUSS. P. 24874, Chem. Zbl. **1933 I**, 673. — Amer. P. 2130592, Chem. Zbl. **1939 I**, 2678. In kontinuierlichem Prozeß lassen sich 1—3 Wasserstoffatome durch Methylolgruppen ersetzen, ohne daß Reduktion der Aldehydgruppe eintritt.

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 1633 (1892).

⁵ Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **5** (67), 1527 (1935) (russ.); Chem. Zbl. **1937 I**, 330.

⁶ TOLLENS: Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1087 (1894); Liebigs Ann. Chem. **289**, 36 (1896). — WESSELY: Mh. Chem. **21**, 216. — KOHN: Ebenda **17**, 126; **18**, 189; **18**, 354. — LIEBEN: Ebenda **22**, 289 (1901). — NEF: Liebigs Ann. Chem. **318**, 160 (1901). — McLEOD: J. Amer. chem. Soc. **37**, 20 (1907). — ROSINGER: Mh. Chem. **22**, 545 (1901); Liebigs Ann. Chem. **322**, 131 (1902). — NEUSTÄDTER: Mh. Chem. **27**, 879 (1906); Liebigs Ann. Chem. **351**, 294 (1907) (Reaktion von Isovaleraldehyd mit Formaldehyd in analoger Weise). — TOLLENS, MARLE: Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 1341 (1903).

⁷ TOLLENS, APEL: Liebigs Ann. Chem. **289**, 36, 46 (1896).

⁸ L. A. GERMANN: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**, 586 (1936). — J. DÉCOMBE: Ebenda **203**, 1685 (1936). — GAULT, GERMANN: Chem. Zbl. **1933 II**, 3408. — F. P. 801356, Chem. Zbl. **1936 II**, 3963.

⁹ DRP. 223207; E. P. 381686.

Arbeitet man mit überschüssigem Formaldehyd, so gelingt es schließlich, alle Wasserstoffatome an den der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen durch Methylolgruppen zu ersetzen. So erhielt TOLLENS¹ und APEL durch Kondensation von Formaldehyd mit Propionaldehyd 1,1,1-Trimethyloläthan und aus Isovaleraldehyd analog 2-Methyl-1,1,1-trimethyloläthan, aus Aceton und Formaldehyd Anhydroenneheptit, das ist ein Anhydrid (innerer Äther) des Hexamethylolisopropylalkohols (p-Oxy-m,m'-tetramethylolpyran). Durch Nebenreaktion kann Wasserabspaltung und Bildung von Methylengruppen eintreten. Das dürfte besonders bei höherer Temperatur der Fall sein und führt zu komplexen höher kondensierten Produkten von technischer Bedeutung².

In gleicher Weise wie bei Aceton lassen sich durch Umsatz mit Formaldehyd eine oder zwei Methylolgruppen in die CH₂-Gruppe des Methyläthylketons³, des Diäthylketons sowie an das tertiäre C-Atom des Methylisopropylketons und des Diisopropylketons einführen. Die Verharzungsgefahr ist gegenüber der bei Aceton vermindert. Als Katalysator dient eine geringe Menge 2 n Natronlauge. Formaldehyd kann als 40% Formalin in wässriger Lösung angewendet werden. Die Löslichkeit des Ketons kann durch Zusatz von etwas Methanol oder durch Arbeiten in alkoholischer Lösung gesteigert werden.

Analog⁴ entsteht aus Äthylphenylketon⁵ (= Propiophenon) und Formaldehyd nebeneinander das an der Methylengruppe ein- und zweifach methylierte Produkt. Die analoge Kondensation von Acetophenon mit Formaldehyd ließ sich auch mit Ammonchlorid als Katalysator vornehmen. Acetomesitylen⁶ wird in Methylalkohol mit Kaliumcarbonat als Katalysator durch Paraformaldehyd durch viertägiges Schütteln bei 22° in das α-Monomethylolprodukt (CH₃)₃·C₆H₂—CO—CH₂—CH₂OH verwandelt, ebenso das Propiomesitylen (CH₃)₃C₆H₂—CO—CH₂CH₃. Während bei diesem Produkt Temperaturerhöhung die Bildung ungesättigter Verbindungen bewirkt, ist das α-Methylolprodukt des Isobutyromesitylens (Mesityl-isopropylketon) mangels herauspaltbarer Wasserstoffatome selbst bei 50stündigem Kochen beständig. Das dimethylierte Produkt aus Acetophenon acetalisiert sich mit einem weiteren Molekül Formaldehyd; nur dies Acetal ließ sich isolieren.

Enthält das Keton selbst schon katalytisch wirkende basische Gruppen, so ist weiterer Zusatz von Katalysatoren unnötig. So erhielt MATSUMURA⁷ durch 2- bis 3stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad von 1 g p-Dimethylaminophenyl-benzylketon oder p-Dimethylaminobenzyl-phenylketon mit 10 ccm 40proz. Formaldehyd und eventuellem Zusatz von 10 ccm Pyridin zur Erhöhung der Löslichkeit die entsprechenden an der Methylengruppe monomethylierten Körper, die nach Vertreiben des Formaldehyds und nach Eingießen des Sirups in Wasser kristallisierten. Ohne Zusatz von Pyridin wurde in gleicher Weise das p-Aminoacetophenon einmal methyliert (dabei wurde durch Nebenreaktion des Formaldehyds mit der Amino-

¹ Vgl. Anm. 7, S. 367; auch hier wird durch den Formaldehyd die Aldehydgruppe des entstandenen Primärprodukts reduziert.

² Fast schrumpffrei machende waschechte Appretur; F. P. 801356, Chem. Zbl. 1936 II, 3963.

³ DECORBE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203, 1685 (1936). — G. T. MORGAN, GRIFFITH: J. chem. Soc. [London] 1937, 841. — G. T. MORGAN, HOLMES: Ebenda 1932, 2667. — G. T. MORGAN, MEGSON, PEPPER: Chemical Ind. [London] 57, 885 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 4320. — DÉCOMBE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203, 1077 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 1670.

⁴ Analoge Reaktion findet zwischen Brenztraubensäure und Formaldehyd statt: HOSÄUS: Liebigs Ann. Chem. 276, 81 (1893).

⁵ J. MANTA: J. prakt. Chem., N. F. 142, 11 (1935); Chem. Zbl. 1935 I, 3129.

⁶ R. C. FUSON, ROSS KEEVER: J. Amer. chem. Soc. 60, 2935 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 3359, 3360.

⁷ J. Amer. chem. Soc. 57, 496 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 1882.

gruppe das Methylenaminoprodukt erhalten). Auch bei aliphatischen Aminoketonen ist weiterer Zusatz von Katalysatoren nicht nötig¹. 1-Dimethylaminobutanon-3 wird durch Formaldehyd schon in der Kälte in den 2-Mono- und 2,4-Dimethylkörper überführt. Die Produkte selbst waren jedoch nicht isolierbar; sie wurden aber durch Reduktion zu den entsprechenden zwei- und dreiwertigen Alkoholen (Dioxybasen und Trioxybasen) nachgewiesen. Die Methylolgruppen stehen in diesem Falle also nicht am selben, sondern an verschiedenen C-Atomen.

Auch in *alicyclischen* Ketonen werden die Wasserstoffe an den der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen hinreichend aktiviert, um mit Formaldehyd Aldolkondensation eingehen zu können. So wird aus überschüssigem Cyclopentanon^{2, 3} und Formaldehyd bei niederer Temperatur und unter Zusatz von **Kaliumcarbonat** ein 2-Methylolcyclopentanon- und ein 2,2-Dimethylolcyclopentanon erhalten. Ist dagegen Formaldehyd im Überschuß vorhanden, so kommt man leicht zu einem 2,2,5,5-Tetramethylolcyclopentanon. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Cyclohexanon²; aus ihm entstehen ein 2-Methylol-, ein 2,2-Dimethylol- und ein 2,2,6,6-Tetramethylolcyclohexanon je nach den Konzentrationsbedingungen. Ein Trimethylolprodukt hat sich nicht isolieren lassen. Bei Verwendung von **Calciumhydroxyd** als Katalysator war die Bildung des Mono-, bei Verwendung von **Kaliumcarbonat** die des Dimethylolprodukts begünstigt. Auch ohne Katalysator erhält man aus Cyclohexanon und Formaldehyd bei 100—150° ein Dimethylolprodukt, das als 2,6-Dimethylolcyclohexan angesehen wird⁴.

b) Aldolbildung anderer Aldehyde und Ketolbildung mit Ketonen.

Die Kondensation von *Acetaldehyd* zu Acetaldol, die Reaktion, welche dem ganzen Typ von Anlagerung ihren Namen gab, geht unter der Einwirkung der verschiedensten Substanzen als Katalysatoren vor sich. Die hauptsächlichsten Nebenreaktionen sind Wasserabspaltungen unter Bildung von ungesättigten Verbindungen, weitere Kondensation und Verharzung sowie CANNIZZAROSCHE Umlagerungen. Die vielen Variationen unter den Versuchsbedingungen laufen nur darauf hinaus, diese Nebenprodukte zu vermeiden und den Prozeß einfach und kontinuierlich zu gestalten. Für die Herstellung des Aldols sind praktisch alle oben angeführten Katalysatoren angewendet worden. HAMMARSTEN⁵ stellte fest, daß 3% Zusatz von festem **Bleihydroxyd** zu einer n/2 Acetaldehydlösung, die 3 Stunden auf 50° gehalten wurden, besonders günstig war, da weder CANNIZZAROSCHE Umlagerung noch Verharzung eintrat. 29,5% Aldol entstanden, 67,3% Acetaldehyd wurden nicht umgesetzt. Technische Verfahren⁶ leiten Acetaldehyd entweder bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck und bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur des Aldols über Kontaktmassen, die mindestens einen basenaustauschenden Körper, amphotere Metalloxyde oder -hydroxyde wie **Al(OH)₃**, **Fe₂O₃**, **Sb(OH)₃**, **ZnO** enthalten, oder sie arbeiten in wässriger Lösung unter Zusatz von Alkali (etwa 1% **KOH** fest) oder **Alkalicarbonaten**. Zur Darstellung im Laboratorium empfiehlt GRIGNARD⁷:

In einem 1,5-l-Kolben wird ein Gemisch von 200 g Äther und 200 g Acetaldehyd, beide von 0°, unter Schütteln allmählich mit 75—80 ccm 15proz. **Natriumsulfit** bei

¹ MANNICH, SALZMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 499 (1939).

² MANNICH, BROSE: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 833 (1923). — H. GAULT, SKODA, KEEVER: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **207**, 429, 475 (1938).

³ Menthon, Carvon und Campher gaben diese Reaktionen nicht.

⁴ E. P. 381 696, Chem. Zbl. **1933 I**, 311. ⁵ Liebigs Ann. Chem. **421**, 293 (1920).

⁶ E. P. 313 466, Chem. Zbl. **1930 I**, 1218; DRP. 400 310, ebenda **1925 I**, 295; Amer. P. 1 864 908, ebenda **1933 I**, 3629. — GRÜNSTEIN: Ebenda **1921 IV**, 653.

⁷ GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (4) **1**, 114 (1907).

einer Temperatur unter 10° versetzt. Man läßt danach unter dauerndem Schütteln auf Zimmertemperatur kommen ($25\text{--}28^{\circ}$), trennt die wässrige Schicht ab, äthert sie aus und trocknet die mit der Ätherschicht vereinigten Ätherauszüge mit Calciumchlorid, destilliert den Äther bei einer Temperatur unter 60° ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Kp._{20 mm} 83° . Ausbeute etwa 45%.

Acetaldehyd vermag mit anderen Aldehyden in gleicher Weise Aldole („gemischte Aldole“) zu bilden. Man kann dabei nicht im voraus sagen, ob die Carbonylgruppe des Acetaldehyds oder die des anderen Aldehydpartners das Proton anlagern wird. Bei der Kondensation mit Butyraldehyd¹ addiert der Acetaldehyd das Proton, im Falle der Kondensation mit α -Äthylhexaldehyd² addiert dieser das Proton und bildet 3-Oxy-4-äthylcaprylaldehyd. Nebenher entstehen Acetaldol usw. als Produkte eigner Aldolisierungen, sie werden durch Vakuumdestillation abgetrennt.

Homologe des Acetaldehyds³ lassen sich gleichfalls zu homologen Aldolen kondensieren. Als Katalysator lassen sich dabei sekundäre Amine wie **Dimethylamin** verwenden.

Bei der Kondensation von Aldehyden mit Ketonen ist zu beachten, daß die Aldolisierungsgeschwindigkeit der Aldehyde untereinander erheblich größer ist als die der Aldehyde mit Ketonen oder der Ketone untereinander. Sowohl die Dissoziation im Proton und Rest als auch die Addition des Protons an die Carbonylgruppe verläuft bei Aldehyden leichter. Präparativ ergibt sich daraus, daß zur Vermeidung von Kondensationen der Ketonmoleküle untereinander die Temperatur niedrig zu halten ist und möglichst wenig Katalysator verwendet wird, um die Alkalität möglichst gering zu halten. Zur Vermeidung der Kondensation der Aldehydmoleküle untereinander ist stets ein großer Ketonüberschuß (zwei- bis achtfache) der berechneten Menge anzuwenden. Durch gutes Rühren und langsames Eintropfen des Aldehyds bleibt bei der Reaktion das Keton dauernd in großem Überschuß.

So kondensiert sich Aceton und Acetaldehyd unter dem Einfluß von **methylalkoholischer Kalilauge**⁴ oder von 1 n wässriger **Natronlauge**⁵ zu Pentanolon-2,4 ($\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$), Methyläthylketon mit Acetaldehyd zu 3-Methylpentanol-2-on-4⁶.

Die Kondensation *anderer Aldehyde* mit Aceton oder anderen Ketonen schließt sich diesen Darstellungsweisen im wesentlichen an (z. B. Diäthylacetaldehyd und Aceton⁷, Äthylbutylacetaldehyd und Aceton u. a.). Bei der Kondensation mit anderen Methylketonen besteht für diese die Möglichkeit, an der Methylengruppe oder an der Methylgruppe das Proton abzuspalten. Es zeigte sich, daß bei Reaktion mit normalen Aldehyden die Methylengruppe des Ketons reagiert⁸, daß aber bei verzweigter Kette in den di- und trisubstituierten Acetaldehyden $\text{RR}'\text{—CH—CHO}$ die Methylgruppe des Methylketons reagiert, desgleichen bei Kondensation von α -Äthyl- β -propylacrolein mit Methylketonen⁹.

¹ DRP. 575350, Chem. Zbl. 1933 II, 133. — TUFFENEAU, WEILL: C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 204, 590 (1937).

² E. P. 438848, Chem. Zbl. 1936 I, 4218; F. P. 788944, ebenda 1936 I, 1509, 1510.

³ Can. P. 356598, Chem. Zbl. 1936 II, 4079.

⁴ E. P. 390905, Chem. Zbl. 1933 II, 1759; E. P. 435466, ebenda 1936 I, 2828.

⁵ Vgl. auch CLAISEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3164 (1892) (KCN als Kondensationsmittel). — KOENIGS, WAGSTAFF: Ebenda 26, 554 (1893). — WISLICENUS: Ebenda 26, 908 (1893).

⁶ L. P. KYRIAKIDES: J. Amer. chem. Soc. 55, 3431 (1933).

⁷ G. G. POWELL, BALDWIN: J. Amer. chem. Soc. 58, 1871 (1936).

⁸ G. G. POWELL: J. Amer. chem. Soc. 46, 2514 (1924) (Alkohol KOH als Katalysat.).

— Vgl. Anm. 7. — POWELL, MURRAY, BALDWIN: J. Amer. chem. Soc. 55, 1153 (1933).

⁹ E. P. 446026, Chem. Zbl. 1936 II, 2634.

Bei der Kondensation von *aromatischen Aldehyden* mit Ketonen muß man entweder ohne oder in organischen Lösungsmitteln arbeiten. So lassen sich o- sowie m- und p-Nitrobenzaldehyd¹ mit Aceton oder Acetophenon² zum Teil in sehr guter Ausbeute zu den Ketolen kondensieren. TANASESCU und BACIU³ stellten dabei die Wirkung verschiedener Substitution im Phenylkern des Ketons fest: bei Substitution mit Nitro-, Cyan-, Carboxyl-, Methyl-, Methoxylgruppe oder mit Chlor oder Brom ließen sich die Ketole fassen, bei der Substitution mit Aminogruppen erhielt man sofort die durch Wasserabspaltung entstandene ungesättigte Verbindung. Mit Ausnahme der Nitrogruppe darf die Substitution nicht in ortho-Stellung erfolgen, da sonst keine Ketolbildung stattfindet. Da die Substanzen in alkoholischer Lösung mit Laugen leicht in Indigoderivate übergehen, wird zweckmäßig **tertiäres Natriumphosphat** als Katalysator angewandt.

Ferner ist die Ketolbildung von o-Nitrobenzaldehyd³ mit para-Chlor-, p-Brom-, p-Methyl-, p-Cyan-, p-Methoxy-, p-Carboxy- sowie 3,4-Dimethyl-, 3-Nitro-4-brom-, 3-Nitro-4-methyl- und 2-Nitro-acetophenon beschrieben.

Aldolkondensationen gehen auch zwischen aromatischen Aldehyden und alicyclischen Ketonen vor sich. Benzaldehyd kondensiert sich mit Cyclohexanon ein- oder zweimal in 2- bzw. 2,5-Stellung, wobei also an ein und demselben C-Atom nur ein Benzaldehydmolekül angreift⁴. Ob bei der Kondensation die Ketole oder ob ungesättigte Verbindungen entstehen, hängt von der Konzentration des katalytisch wirkenden **Alkalihydroxyds** und von dem Lösungsmittel ab⁵: in alkoholischer und methanolischer Lösung werden vorzugsweise ungesättigte Verbindungen, in wässriger Lösung meist Ketole erhalten. Der Katalysator bewirkt nicht nur die Synthese des Ketols, sondern auch Spaltung: o-Benzylolcyclohexanon gibt mit 0,38proz Alkali versetzt das 2,5-Dibenzylolcyclohexanon. Ob das Mono- oder das Dibenzylolprodukt bei der Reaktion von Benzaldehyd mit Cyclohexanon entsteht, hängt also nicht allein von den Konzentrationsverhältnissen der Komponenten, sondern auch von der Konzentration des Katalysators ab.

Wurde dagegen 2-Isopropyl-4-methyl-cyclohexanon-1 mit Benzaldehyd bei Gegenwart von **Natriummethylat** als Katalysator kondensiert, so trat neben der Bildung des Benzylolprodukts noch eine Reduktion der Carboxylgruppe des Cyclohexanonderivats auf, während mit **Chlorwasserstoff** als Katalysator die Benzylidenverbindung entstand.

Auf die Aldolbildung von Aldehyden mit Ketosäuren (Brenztraubensäure⁶, Benzoylessigsäure⁷, Acetessigsäure) sowie mit Malonsäure⁸ bzw. deren Ester wird an anderer Stelle eingegangen werden.

¹ BAEYER, DREWSSEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 1857 (1882). — BAEYER, BECK: Ebenda **16**, 1968 (1883). — DRP. 19768; DRP. 146294 (**Natriumsulfit** oder Na_2PO_4 als Kondensationsmittel; Darst.: HOUBEN Bd. 2, S. 938 mit Na_2SO_3). — KRASZEWSKI, WEICOWNA: Roczniki Chem. **15**, 506 (1935); Chem. Zbl. **1936 I**, 2540.

² Kondensationen zwischen Acetophenon und aliphatischen Aldehyden wie Chloral und Butylchloral $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHO}$ wurden beschrieben: KOENIGS, WAGSTAFF: Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 554 (1893); **25**, 792. — WISLIGENUS, KIRCH-EISEN, SATTLER: Ebenda **26**, 908 (1893). Die Ketole entstanden durch Erhitzen der Gemische eventuell in Eisessig.

³ D. TANASESCU, BACIU: Bull. Soc. chim. France (5) **4**, 1673 (1937).

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2079 (1926). — Bei Verwendung von **Natriummethylat** als Kondensationsmittel tritt dazu noch Reduktion ein: CORNUBERT, LE BIHAN: Bull. Soc. chim. France (4) **41**, 1077; Chem. Zbl. **1927 II**, 2188.

⁵ VORLÄNDER, KUNZE: Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2079 (1926). — Vgl. auch Anm. 4.

⁶ CORDIER: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **205**, 918 (1937).

⁷ SCHÖPF, THIERFELDER: Liebigs Ann. Chem. **518**, 127 (1935).

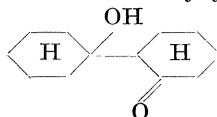
⁸ H. GAULT, ROESCH: Bull. Soc. chim. France (5) **4**, 1410, 1429, 1643 (1937).

c) Ketolbildung zwischen Ketonen.

Die aldolartige Kondensation von *Ketonen* mit Ketonen ist ein Prozeß, der erheblich langsamer verläuft als die der Aldehyde. Dementsprechend sind höhere Konzentrationen des Katalysators, höhere Temperaturen und längere Einwirkungsdauer geboten. Unter solchen Bedingungen besteht jedoch für viele der erhaltenen Ketole die Gefahr, schon während der Reaktion durch Wasserabspaltung in ungesättigte Körper überzugehen. HAMMARSTEN¹ stellte fest, daß auch zwischen Aceton und dem Diacetonalkohol (2-Methylpentanolon-2,4) ein Gleichgewicht besteht, das bei n/2 wässriger Acetonlösung mit 3 g **Bleihydroxyd** pro 100 g Lösung nach 7stündigem Erhitzen auf 90° sich bei 14% Ketol einstellte. Nach KÖLICHEN² soll es unabhängig von Art und Menge des Katalysators sein.

Bei der Darstellung nach KYRIKIADIS³ erhitzt man auf dem Wasserbad Aceton mit etwas Weinsäure in einem Soxhlet einige Tage, wobei in der Extraktionshülse **Bariumhydroxyd** als Katalysator stets mit frischem Aceton in Berührung kommt. Man hört auf, wenn kein Aceton mehr vorhanden ist (das Sieden aufhört); durch die Weinsäure wird eventuell herabgerissenes Bariumhydroxyd neutralisiert. Reinigung des Rohproduktes durch Filtration, Destillation niedriger siedender Bestandteile und Vakuumdestillation Kp.₁₄ 66—68°. Kp._{gew.} 164—166°. Andere Verfahren schütteln gleiche Volumina Aceton und **Natronlauge** (31 Proz.) 8 Stunden bei 30°, neutralisieren mit Oxalsäure und arbeiten wie oben auf⁴. Eine Reihe Patente gestalten das Verfahren kontinuierlich, indem sie Aceton entweder in flüssiger Form⁵ über festes Alkalihydroxyd laufen lassen oder in Dampfform⁶ über den durch ein Bindemittel, wie etwa Portlandzement (oder synthetische Harze), granuliert gehaltenen Katalysator (meist basisch wirkende Stoffe, **Hydroxyde, Oxyde, Oxychloride** u. a. von **Ca, Ba, Al, Fe, Mn, Sn, Pb** usw.) führen und dann durch Vakuumdestillation das Produkt abtrennen. Der Katalysator kann durch Behandeln mit Dampf oder Wasser regeneriert werden (als Katalysator wurden auch **Säuren** und **saure Salze** patentiert). Das Verfahren ist auch für die Herstellung anderer aldolartiger Produkte verwendbar (Pentaerythrit, β -Oxypropionaldehyd, Di- und Trimethylolacetaldehyd) sowie für alle Aldehyde und Ketone (!) patentiert. Prinzipiell nichts Neues bietet daher die Kondensation von Aceton mit Butanon⁷ mit **Natriumhydroxyd** und **Calciumcarbonat** als Katalysator, wobei die Carbonylgruppe des Acetons mit der Methylgruppe des Methyläthylketons reagiert. Dasselbe Verhalten fand man, wie erwähnt, bei der Kondensation von Aldehyden verzweigter Kette mit Methylketonen.

In dieser Weise wurden Methylnonylketon, Methyltertiärbutylketon (Pinakolin), Methylisopropylketon, Acetophenon sowie Dipropylketon und Cyclohexanon ketolisiert. Auch hier kondensieren sich die Methylgruppen der Methylketone bzw. die der Carbonylgruppe benachbarten Methylgruppen der „Nichtmethylketone“. Im Falle des Cyclohexanons erhält man 1-Oxycyclohexyl-cyclohexanon-2'.



Aber auch mit den **Organomagnesiumhalogeniden** als Katalysator ließ sich Ketolisierung in erstaunlich guter Ausbeute erreichen⁸. So wurde Methylisopropylketon in 70proz. Ausbeute durch *Isopropylmagnesiumchlorid* zum zugehörigen Ketol [2,3,6-Trimethylheptanol-(3)-on(5)] kondensiert. (Die Ver-

¹ Liebigs Ann. Chem. **421**, 293 (1920). ² Z. physik. Chem. **33**, 129 (1900).

³ J. Amer. chem. Soc. **36**, 530 (1914). — Vgl. Org. Syntheses, Coll.-Bd., S. 193.

⁴ Adamanis Roczniki Chemiji **8**, 349; Chem. Zbl. **1928 II**, 1869.

⁵ DRP. 591316, Chem. Zbl. **1934 I**, 1834; E. P. 502450, ebenda **1939 II**, 4350; in Benzollösung: Amer. P. 1654103, ebenda **1928 I**, 1230, du Pont de Nemours.

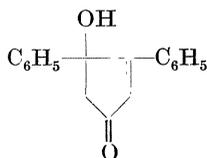
⁶ Amer. P. 2130592, Chem. Zbl. **1939 I**, 1678.

⁷ Amer. P. 1926567, Chem. Zbl. **1933 II**, 3617.

⁸ IVANOFF, SPASSOFF: Bull. Soc. chim. France (5) **2**, 1435.

suche gingen von der Beobachtung aus, daß die gewöhnliche GRIGNARDSche Reaktion mit Ketonen oft unvollständig und mit schlechter Ausbeute verläuft).

Bei Kondensationen mit *aromatischen* Ketonen wurde aus Benzil und Aceton 1,5-Diphenylcyclopenten(1)-ol(5)-on(3) erhalten¹.



Es fand also sowohl eine Aldolisierung als eine Kondensation unter Wasserabspaltung statt. Wurde Acenaphthenchinon mit Acenaphthenon mit **Natriumacetat** in Eisessig als Katalysator erhitzt, so erhielt man nach 5—6 Stunden bei 60—70° das Ketol, bei 100° die ungesättigte Verbindung². Unter den Bedingungen der Zimtsäuresynthese wird aus Phenanthrenchinon und Acenaphthenon nach 6—8 Stunden Erwärmen auf dem Wasserbad nur das Ketol, bei Verwendung von Benzil nur das ungesättigte Produkt erhalten. Die Kondensation von Isatin mit Aceton kann wie bei den KNOEVENAGEL-Kondensationen mit **Diäthylamin** als Katalysator ausgeführt werden³. Nur die β -ständige Carbonylgruppe lagert das Aceton an 3-Acetyl-3-oxyoxindol, dies seinerseits vermag wieder mit der freien Methylgruppe des Acetonanteiles mit Isatin zu aldolisieren. N-Methylisatin zeigt das gleiche Verhalten.

Ein für Aldol bzw. Ketolkondensationen ungewöhnliches Kondensationsmittel stellt **Aluminiumchlorid** dar. Mit ihm erreichten COURTOT und OUPÉROFF⁴ analog der Kondensation des Acetons zu Diacetonalkohol eine Aldolisation des Propions zu „Dipropionalkohol“. Bei 40—50° wurde eine Ausbeute von 20% Ketol erhalten.

Die Verwendung von „gemischten“ **Magnesiumalkoholaten** (Magnesiumhalogenidalkoholaten) ROMgX , wobei R verschiedene Alkylreste, X Chlor, Brom oder Jod darstellt, sowie von substituierten **Aminomagnesiumhalogeniden** $\text{R}_1\text{R}_2\text{NMgX}$ als Katalysatoren⁵ der Ketolkondensation von Ketonen untereinander durch GRIGNARD⁶, FLUCHAIRE und COLONGE hat die sonst oft nur recht wenig zugänglichen Ketole der Synthese erschlossen. Der Vorteil gegenüber anderen Katalysatoren liegt darin, daß die Ketolkondensation gegenüber der CANNIZZAROSchen Reaktion u. a. Nebenreaktionen stark vorwiegt⁷. Durch Variation des Alkohols sowie der Halogenide in den Magnesiumhalogenidalkoholaten können optimale Ausbeuten erhalten werden. Störend wirken jedoch die durch den Katalysator hervorgerufenen Enolisierungen, die einerseits die Addition an die Carbonylgruppe verlangsamen, andererseits den Katalysator zersetzen können. Darunter leiden die Ausbeuten erheblich. Methylketone reagieren mit der Methylgruppe, andere Ketone mit der der Carbonylgruppe benachbarten Methylengruppe. So ließen sich mit Magnesiumhalogenidalkoholaten Aceton, Methyläthylketon,

¹ JAPP: Proc. chem. Soc. **21**, 152; Chem. Zbl. **1905 II**, 244; vgl. auch Chem. Zbl. **1884 I**, 1070, 1071; **1885 I**, 1649. — (FITTICA): Ber. dtsh. chem. Ges. **17**. 2825 (1884); **18**, 179 (1885).

² ANAKUL CHANDRA SIRCAR, M. D. RAJA GOPALAN: Chem. Zbl. **1933 I**, 3193; J. Indian chem. Soc. **9**, 638 (1932). ³ BRAND, LINDWALL: Chem. Zbl. **1933 I**, 1944.

⁴ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **191**, 416 (1930); Chem. Zbl. **1930 II**, 2650.

⁵ Zum Beispiel Methyl-phenyl-amino-Magnesiumhalogenid aus Methylanilin und Grignard-Lösung.

⁶ GRIGNARD, FLUCHAIRE: Ann. Chimie (10) **9**, 5; Chem. Zbl. **1928 I**, 1958. — GRIGNARD, COLONGE: Bull. Soc. chim. Romania **15**, 5; Chem. Zbl. **1934 I**, 365.

⁷ Die im Verlaufe der Kondensation vorsich gehende Hydrolyse des Katalysators verhindert die Rückspaltung des Ketols in die Komponenten. Dieser Umstand wirkt zwar günstig auf die Ausbeute, läßt aber die Reaktion nicht mehr streng katalytisch erscheinen.

Methylpropylketon, Methylbutylketon, Methylisobutylketon, Methylamylketon (letztere reagieren recht träge) ketolisieren. Bei Diäthylketon und Dipropylketon waren die Ausbeuten an Ketol nur etwa 4%.

Die Ausbeuten bei der Verwendung von substituierten Aminomagnesiumhalogeniden sind dagegen recht hoch (etwa 50—70%).

Katalytisch unterschiedliche Beeinflussung bei verschiedenem Lösungsmittel oder bei verschiedener Konzentration des Katalysators zeigte sich auch bei der Kondensation von Phenanthrenchinon mit Aceton zu Diacetonphenanthrenchinon, Acetonphenanthrenchinon und Acetondiphenanthrenchinon¹. Auch in diesem Falle kann der Katalysator Spaltung bewirken und aus dem Acetonphenanthrenchinon das Acetondiphenanthrenchinon aufbauen. Analoge Kondensation wie zwischen Benzil und Aceton wurden bei Kondensation von Benzil und Isopropylidenaceton beobachtet. Nach JAPP² wird dabei auch das Wasserstoffatom, das an ein die Doppelbindung tragendes Kohlenstoffatom gebunden ist, als Proton losgelöst unter Bildung des 1,5-Diphenyl-4-isopropyliden-cyclopenten(1)ol(5)on-3. Dibenzilketon verhält sich in analoger Kondensation mit Benzil wie Aceton. Katalysator in diesen Kondensationen ist 33proz. Kalilauge.

Auch 20proz. wässriges Diacetyl³ vermag unter katalytischer Wirkung von n-Kalilauge Aldolkondensation einzugehen und 3-Methylheptanol-(3)-trion-2,5,6 zu bilden, das durch überschüssige Kalilauge unter Wasserabspaltung in p-Xylochinon übergeht.

Faustregeln zur Aldolkondensation:

1. Möglichst bei niederer Temperatur und geringer Alkalität kondensieren! Gutes Rühren stets zweckmäßig!

2. Bei Kondensation von HCHO mit Aldehyden und Ketonen: Monomethylolprodukte durch großen Überschuß des Aldehyds oder Ketons erreichbar. Polymethylolprodukte: Konzentration des HCHO steigern!

3. Kondensation von ungleichen Aldehyden: den schwerer kondensierbaren Aldehyd im Überschuß halten!

4. Kondensation von Aldehyden mit Ketonen: Aldehyd-Keton-Gemisch zu großem Überschuß von Keton mit Katalysator bei niederer Temperatur und gutem Rühren zutropfen.

5. Ketone untereinander: Darstellung nach GRIGNARD⁴ mit substituierten Aminomagnesiumhalogenid oft empfehlenswert.

6. Komplikationen: zu hohe Alkalität fördert CANNIZZAROSche Reaktion der Ausgangsaldehyde oder der Aldole. Zu hohe Temperatur verursacht erstens oft weitere Aldolisierung zu komplexen Produkten uneinheitlicher Natur, wenn auch von großem technischem Interesse, zweitens Wasserabspaltung und Bildung ungesättigter Produkte und Harze.

7. Aufarbeitung: Stoppen der Kondensation durch Neutralisieren, Filtrieren, fraktionierte Destillation (eventuell im Vakuum).

4. Anlagerung von Säuren und Estern an Aldehyde und Ketone (Lockerung der H-Atome durch benachbarte Carboxylgruppen).

Die Kondensation von Acetaldehyd mit *Acetessigester* oder Methylacetessigester⁵ verläuft analog der Aldolkondensation und führt zu mono- und di-äthylolierten Körpern.

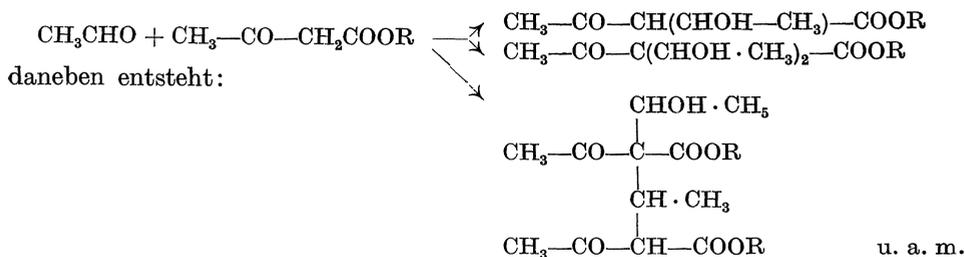
¹ HENDERSON, CORSTOPHINE: J. chem. Soc. [London] **79**, 1256 (1901).

² Proc. chem. Soc. **21**, 152; Chem. Zbl. **1905 II**, 244; vgl. auch Chem. Zbl. **1884 I**, 1070, 1071; **1885 II**, 1649.

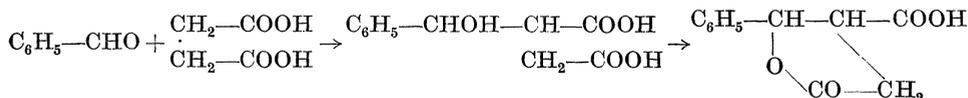
³ v. PECHMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1417 (1888); **28**, 1845 (1895).

⁴ GRIGNARD, COLONGE: Roczniki Chem. **13**, 475 (1933) und Anm. 6, S. 373.

⁵ H. GAULT, TH. WENDLING: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **199**, 1052 (1934); hem. Zbl. **1935 I**, 3412; Bull. Soc. chim. France (5) **3**, 53, 369, 549 (1936); Chem. Zbl.



Man arbeitet mit 33proz. wässrigem Acetaldehyd und Kaliumcarbonat als Katalysator bei 0—15°. Mit Formaldehyd erhält man entsprechend den Dimethylolacetessigester. In gleicher Weise reagiert *Malonester*¹ mit Acetaldehyd zum Monoäthylolmalonester, mit Formaldehyd je nach den Versuchsbedingungen zum Mono- oder Di-methylolmalonester. Als Katalysator dient Kaliumcarbonat oder Kaliumcyanid². Beim Erhitzen spaltet sich das Produkt in seine Komponenten, beim Verseifen mit KOH läßt sich die Dimethylolmalonsäure, dagegen nicht die Monoäthylolmalonsäure fassen. Auch die freie *Malonsäure* und Methylmalonsäure reagiert aldolartig, z. B. mit Benzaldehyd zur Benzylolmalonsäure, deren Lacton isoliert wurde³, oder mit Aceton zur β -Oxyisopropylmalonlactonsäure⁴. Die Versuchsbedingungen ähneln denen der PERKINSchen Synthese: Essigsäureanhydrid und etwas konzentrierte Schwefelsäure dienen als Katalysator. Die Lactonbildung stabilisiert die Aldolzwischenstufe der Reaktion. Das gleiche gilt für die Kondensation von Acetaldehyd, Propionaldehyd, Chloral, Önanthol, Benzaldehyd⁵ und anderen aliphatischen und aromatischen Aldehyden⁶ sowie von Ketonen mit Bernsteinsäure oder Brenztraubensäure bzw. ihren Natriumsalzen zu substituierten Paraconsäuren, z. B.



Dem schließt sich die Kondensation von Acetaldehyd mit Äthan- α, α, β -tricarbonsäure durchaus an⁷. Auch Salze von Monocarbonsäuren wie Isobuttersäure geben bei gleicher Kondensation mit Benzaldehyd die aldolartige Verbindung⁸: Phenyloxypivalinsäure (in diesem Falle fehlt ein Wasserstoffatom zur Wasser-

1936 I, 2920, 4556; 1936 II, 63, 3295; Cong. int. Chim. pura appl. Paris 9 IV, 352 (1934). — TH. WENDLING: Bull. Soc. chim. France (5) 3, 790 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 967. — H. GAULT, K. BURKHARDT: Bull. Soc. chim. France (5) 5, 385, 409; Chem. Zbl. 1938 II, 1216, 1217. — Bei höherer Temperatur entstehen höhere Kondensationsprodukte.

¹ H. GAULT, A. ROESCH: Bull. Soc. chim. France (5) 4, 1410, 1429; Chem. Zbl. 1938 I, 299.

² ROESCH: Bull. Soc. chim. France (5) 4, 1643 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 1971. — WELCH: Chem. Zbl. 1930 I, 2724; J. chem. Soc. [London] 1930, 257.

³ MICHAEL, WEINER: J. Amer. chem. Soc. 58, 680 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 1916.

⁴ MELDRUM: J. chem. Soc. [London] 93, 1598 (1908). — OTT: Liebigs Ann. Chem. 401, 159.

⁵ FITTIG, JAYNE: Liebigs Ann. Chem. 216, 99, 108 (1882).

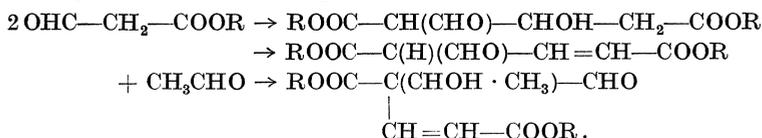
⁶ FITTIG, PENFIELD: Liebigs Ann. Chem. 216, 119 (1882). — ERDMANN, KIRCHHOFF: Ebenda 247, 368 (1888). — FITTIG, SCHNEEGANS: Ebenda 227, 85 (1885). — FITTIG, SCHMIDT: Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 3180 (1887). — FITTIG, DELISLE: Liebigs Ann. Chem. 255, 56 (1889). — FITTIG und Mitarbeiter: Ebenda 255, 1—144 (1889).

⁷ A. MICHAEL, J. ROSS: J. Amer. chem. Soc. 55, 3684 (1933); Chem. Zbl. 1934 I, 34.

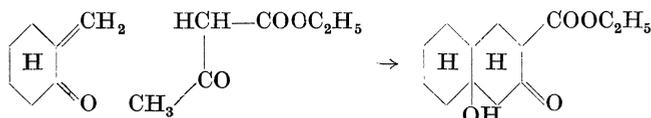
⁸ FITTIG, JAYNE: Liebigs. Ann. Chem. 216, 118 (1882). — FITTIG, OTT: Ebenda 227, 61 (1885).

abspaltung). In den meisten Fällen hingegen geht die Reaktion durch Wasserabspaltung weiter unter Bildung ungesättigter Säuren¹.

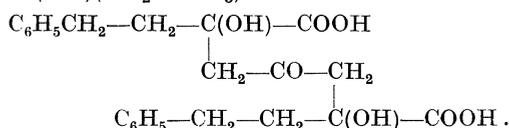
Wie im Acetessigester, so sind auch im *Formyllessigester*² die Wasserstoffatome der Methylengruppe gelockert und vermögen nach Aldolbildung Formylglutaconsäureester zu bilden. Auch in diesem ist wiederum ein Wasserstoffatom vorhanden, das durch eine benachbarte Aldehyd- und Carboxylgruppe aktiviert ist und daher mit Acetaldehyd unter Aldolisierung das zu erwartende Äthylolprodukt liefert.



Zum Aufbau eines bicyclischen Ringsystems benutzt MANNICH³ die Kondensation von α -Methylcyclohexanon (das im Prozeß selbst aus Dimethylaminomethyl-cyclohexanon entsteht) mit Acetessigester mit Natrium als Katalysator. Während sich ein Methylenwasserstoffatom des Esters an die Doppelbindung anlagert und so Acetessigester und Cyclohexanonkomponente miteinander verknüpft, findet zwischen der Methylgruppe des Acetessigesters und der Ketogruppe des Cyclohexanons eine Aldolkondensation statt unter Bildung eines Dekanolcarbonsäureesters.

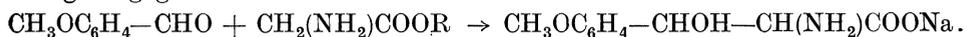


Auch α -Ketosäuren vermögen sich mit Ketonen zu kondensieren: bei der Kondensation von Phenylbrenztraubensäure⁴ mit Aceton wird eine Methylgruppe des Acetons von der Ketogruppe der α -Ketosäure addiert. Als Katalysator wurde Kalilauge, besser noch Kaliumcarbonat in wässriger Lösung verwendet. Bei analoger Reaktion mit Benzylbrenztraubensäure⁵ und Aceton entstehen sowohl Acetonbenzylbrenztraubensäure als auch Acetondibenzylbrenztraubensäure. $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C(OH)(CH}_2\text{COCH}_3\text{)COOH}$ und



Die Säuren wurden dabei als Natriumsalze angewandt.

Auch die Ester von α -Aminosäuren, z. B. Glykokollester⁶, können mit Benzaldehyd und substituierten Benzaldehyden wie Anisaldehyd, Carbäthoxyvanillin, Carbäthoxybenzaldehyd u. a. in ätherischer Lösung mit Natrium zur Anlagerung gebracht werden:



Nach Verseifen der eventuell intermediär entstehenden SCHIFFSchen Basen werden substituierte Serine erhalten. Propionaldehyd gibt diese Reaktion nicht, sondern es reagiert 1 Mol des Aldehyds mit 2 Aminogruppen des Esters.

¹ Vgl. Abschnitt WEIDLICH, S. 404.

² H. GAULT, M. COGAN: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **205**, 151 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 2346.

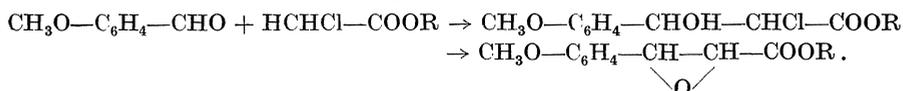
³ MANNICH, KOCH, BORKOWSKY: Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 355 (1937).

⁴ P. CORDIER: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **205**, 918 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 3192; C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **202**, 1440 (1936); Chem. Zbl. **1936 II**, 462.

⁵ BOUGAULT: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **155**, 477 (1912); Chem. Zbl. **1912 II**, 1552.

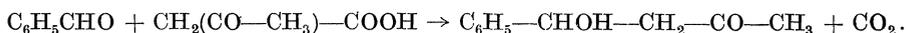
⁶ ROSENMUND, DORNSAFT: Ber. deutsch. chem. Ges. **52**, 1734 (1919).

Verwendet man α -halogenierte Essigsäuren^{1, 2} oder deren Derivate³, so erhält man zunächst eine aldolartige Anlagerung, die entstandenen Halogenhydrine jedoch geben unter HCl-Abspaltung Glycidsäuren.



Statt Chloressigester können andere α -Chlorcarbonsäurederivate verwendet werden, z. B. Chlorpropionester, Chloracetamid, Chlordiäthylacetamid. Statt aromatischer Aldehyde kann auch Aceton mit ihnen kondensiert werden. Die Reaktion geht in absolutem Äther bei -10° bis 0° mit Natriumäthylat als Katalysator vor sich.

Schließlich seien noch aldolartige Kondensationen von Aldehyden, wie Acetaldehyd, Brenztraubenaldehyd oder Benzaldehyd, mit β -Ketosäuren, wie Acetessigsäure oder Benzoylessigsäure unter *physiologischen Bedingungen*⁴ erwähnt. Hierbei treten nebenher aber gleichzeitig CO_2 -Abspaltungen ein, z. B.:



5. Anlagerung anderer Verbindungen mit aliphatischer H-C-Bindung (Nitroverbindungen, Chloroform und Pyridinderivate).

Wie die Carboxylgruppe, so wirkt auch die *Nitrogruppe* lockernd auf Wasserstoffatome ein, die am selben C-Atom gebunden sind. Die allgemeine Reaktionsgleichung ist daher bei Anlagerung an Aldehyde:



Aus Nitroäthan⁵ und Formaldehyd erhält man so 1-Nitro-1-methylol-äthan (2-Nitropropylalkohol) sowie 1-Nitro-1,1-dimethyloläthan (= 2-Nitro-2-Methylpropandiol-1,3), aus Acetaldehyd und Nitromethan: 1-Nitroisopropylalkohol, aus Formaldehyd und Nitromethan nur Trimethylolnitromethan. Kondensationsmittel sind hierbei gleichfalls Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat in wässriger Lösung. Höhere Aldehyde sollen träger reagieren; gleiche Kondensationen sind von Chloral, Bromal und Butylchloral⁶ ($\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-\text{CHO}$) mit Nitromethan sowie von Formaldehyd mit Chlor- oder Bromnitromethan beschrieben. Das Halogen schwächt die Anlagerungstendenz bzw. die Abspaltbarkeit des H-Atoms als Proton. Als Katalysatoren dienen Salze schwacher Säuren wie Natriumsulfit, Natriumacetat, Natriumcarbonat usw. Man kondensiert bei $20-70^\circ$ in Anwesenheit von Wasser⁷. Sekundäre und tertiäre Amine⁸ finden bei den Kondensationen von Benzaldehyden mit Nitromethan, sekundäre Amine bei der Kondensation von Nitromethan mit 2- und 4-Chinaldinaldehyden Anwendung. Zur Herstellung eines einphasigen Reaktionssystems wird in absolutem Alkohol kondensiert⁹.

¹ Siehe Anm. 6, S. 376.

² DARZENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**, 884 (1932); Chem. Zbl. **1933 I**, 929.

³ DRP. 586645, Chem. Zbl. **1934 I**, 289.

⁴ SCHÖPF, THIERFELDER: Liebigs Ann. Chem. **518**, 127; Chem. Zbl. **1935 II**, 1888.

⁵ HENRY: Bull. Acad. roy. Méd. Belgique (3) **30**, 25; (3) **33**, 412, 115; Chem. Zbl. **1897 I**, 741; **1897 II**, 1000; Liebigs Ann. Chem. **289**, 36 Anm. 5; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **120**, 1265 (1895); **121**, 210; Chem. Zbl. **1895 II**, 156, 525.

⁶ F. D. CHATTAWAY, P. WITHERINGTON: J. chem. Soc. [London] **1935**, 1178; Chem. Zbl. **1936 I**, 754.

⁷ HENRY: Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 2206 (1897).

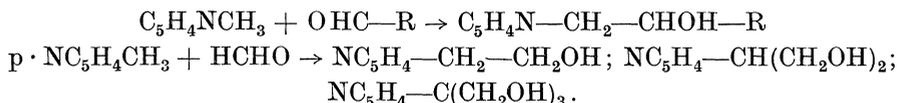
⁸ D. E. WORRALL: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1556 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 2820.

⁹ KWARTLER, LINDWALL: J. Amer. chem. Soc. **59**, 524 (1937); Chem. Zbl. **1937 I**, 4640.

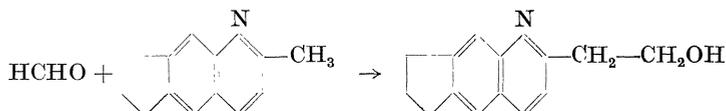
In vielen Fällen lagen die Aldehyde als Hydrat vor; in anderen wurde in Anwesenheit von Wasser gearbeitet, so daß die Kondensation auch als eine Kondensation von Aldehydhydraten mit Nitroparaffinen unter Austritt eines Moleküls Wasser aufgefaßt werden mag. Verschiedene Patente¹ betreffen die Darstellung von Nitroalkoholen und Nitroglykolen durch Kondensation von Aldehyden, wie Formaldehyd und Acetaldehyd mit Nitroparaffinen, wie Nitromethan, Nitroäthan, Nitropropan, 2-Nitrobutan, Nitroisobutan usw., mit **alkalischen** Kondensationsmitteln und Hilfslösungsmitteln, wie Methanol oder Äthanol, zur Aufrechterhaltung eines einphasigen Reaktionssystems, oder mit tertiären Aminen, wie **Pyridin, Chinolin, Trimethylamin, Tributylamin** oder **Triäthanolamin**, als Katalysator. Bevorzugte Reaktionstemperaturen waren 30—35°.

Das Wasserstoffatom in *Chloroform* ist wenig locker gebunden und im allgemeinen nicht als Proton abspaltbar (seine Elektronen sind stabilisiert und es hat eher negativen Charakter). Um es einer aldolähnlichen Addition an eine Carbonylgruppe zugänglich zu machen, sind daher recht extreme Bedingungen notwendig: Das Kondensationsmittel, festes **Kaliumhydroxyd**, muß in beträchtlicher Menge zu dem Gemisch von Chloroform und Aceton gegeben werden, um Acetonchloroform (Chloreton)², das ist Trichlormethyl-dimethylcarbinol, zu erhalten. Ähnliche Kondensationen³ lassen sich mit Isobutyraldehyd und Benzaldehyd einerseits, Chloroform oder Bromoform andererseits durchführen.

Die bekannte Reaktionsfähigkeit der *Methylgruppe* in α - und γ -Picolinen⁴ und verwandten Verbindungen zeigt sich auch bei der aldolartigen Anlagerung an Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral, Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd⁵ u. a. unter Bildung von Pyridylalkoholen. Mit Formaldehyd tritt dazu eine Di- und Trimethylolierung ein.



Die gleiche Reaktion findet sich auch bei Chinaldinderivaten, so wird aus



dazu der di- und trimethylolierte Körper⁶ erhalten.

Bei bloßem 8stündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf etwa 150° wurden vorzugsweise die Carbinole gebildet; bei Zusatz von ZnCl_2 leichter die ungesättigten Verbindungen erhalten. Die Kondensation mit m-Nitrobenzaldehyd führte stets unter Wasserabspaltung zu ungesättigten Produkten.

¹ Amer. P. 2135444; Chem. Zbl. **1939 I**, 3256; Amer. P. 2132330, ebenda **1939 I**, 2871.

² WILLGERODT: Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 2451 (1881); **20**, 2445 (1887). — WILLGERODT, GENIESER: J. prakt. Chem. (2) **37**, 361 (1888). — FISHBURN, WATSON: J. Amer. pharmac. Assoc. **28**, 491.

³ JOCICZ: Chem. Zbl. **1897 I**, 1014; J. russ. physik.-chem. Ges. **29**, 104. — SAVARIAN: Chem. Zbl. **1908 I**, 1388.

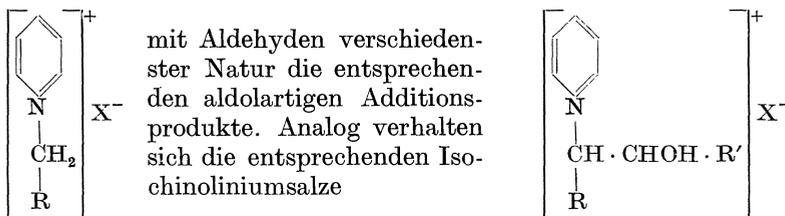
⁴ LADENBURG: Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 2583 (1889). — MATZDORFF: Ebenda **23**, 2709 (1890). — BACH: Ebenda **34**, 2223 (1901). — KOENIGS, HAPPE: Ebenda **35**, 1343 (1902); **36**, 2904 (1903). — LIPP, RICHARD: Ebenda **37**, 737 (1904). — LIPP, WIDMANN: Ebenda **38**, 2276, 2471 (1905). — LIPP, ZWIRMGIBL: Ebenda **39**, 1045 (1906).

⁵ ROTH: Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3476 (1900). — CASTNER: Ebenda **34**, 1897 (1901).

⁶ LINDNER, HAGER: Mh. Chem. **72**, 361 (1939); Chem. Zbl. **1939 II**, 3989. — METHNER: Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2689 (1894). — KOENIGS: Ebenda **31**, 2364 (1898); **32**, 223, 359 (1899).

Die **tertiären Basen** wirken dabei selbst katalytisch auf die Reaktion; die Pyridinbasen — analog auch hydrierte Pyridinbasen¹ — werden daher nur mit dem Aldehyd und etwas Wasser im Wasserbad oder eventuell auf etwas höhere Temperatur im Einschmelzrohr erhitzt und dadurch die Anlagerung bewirkt.

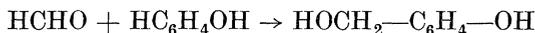
Schließlich wirkt die Nachbarschaft des Pyridinkerns auch in den Pyridiniumresten² auf eine am Stickstoffatom hängende Methylengruppe aktivierend ein. Daher geben Verbindungen von dem Typus



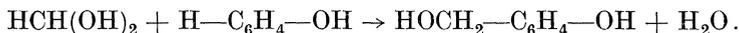
bei der Reaktion mit Aldehyden. Als Kondensationsmittel sind Alkalien (am besten Natriumhydroxyd) und von organischen Basen, wie KRÖHNKE fand, Diäthylamin recht geeignet.

6. Anlagerung von Verbindungen mit aromatischer H—C-Bindung sowie Anlagerungen an CO₂.

Die Wasserstoffatome des aromatischen Kerns sind im allgemeinen recht fest gebunden. Um sie einer Anlagerung an Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone, Kohlendioxyd) zugänglich zu machen, müssen entweder Bedingungen geschaffen werden, die auch solche trägen Wasserstoffe zu lockern vermögen (z. B. die Bedingungen der FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthese), oder die Wasserstoffatome müssen durch Einführung lockernder Gruppen beweglich gemacht werden. Solche aktivierenden Gruppen sind o- und p-ständige Hydroxylgruppen, tertiäre Aminogruppen und dergleichen. Die Kondensationsmittel dieser als LEDERER-MANASSE-Synthese bekannten Reaktion sind dieselben, die für die Aldolkondensation benutzt werden. Da die Reaktion meist bei Gegenwart von Wasser vor sich geht und die Aldehyde daher auch als Hydrate vorliegen, wird die Reaktion auch als Kondensation von Aldehydhydraten mit Phenolen unter Austritt von einem Mol Wasser aufgefaßt, z. B.



oder



Die Methylolgruppe (—CH₂OH) steht dabei in ortho- oder para-Stellung; auch zweifache ortho-Methylolierung ist erreichbar³. Man braucht nur Phenol oder Kresol mit 30proz. *Formaldehyd* und **Magnesiumoxyd** kalt durchzumischen und 8—14 Tage stehen zu lassen, um die Kondensation zu bewirken. Benutzt man **Dimethylamin** als Kondensationsmittel, so kann aus 3,5-Dimethylphenol über das Methylolprodukt durch Austausch von dessen Hydroxylgruppe gegen die Dimethylaminogruppe das 2-Dimethylaminomethyl-3,5, dimethylphenol

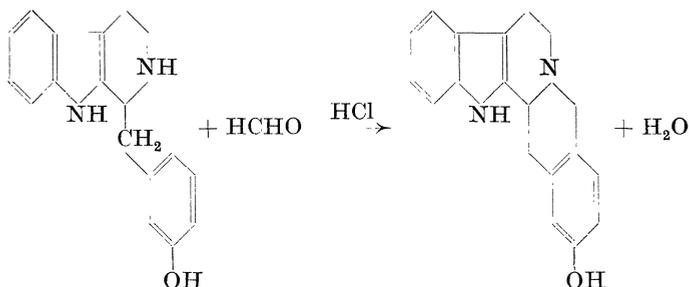
¹ LIPP, WIDMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2276 (1905). — LIPP: Ebenda **25**, 2197 (1892).

² F. KRÖHNKE: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 604 (1933); **67**, 656 (1934); **68**, 1351 (1935); **72**, 2000 (1939).

³ SEEBACH: Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1635 (1939). — v. EULER: Angew. Chem. **54**, 458 (1941).

erhalten werden¹. Analoge Reaktionen lassen sich auch mit Naphtholen ausführen.

Auch Chlorwasserstoff kann bei solchen Kondensationen als Katalysator Verwendung finden. So läßt sich die Reaktion zur Synthese von Hexadehydro-yohimbol² anwenden: das intermediär entstandene Methylolprodukt spaltet mit dem H am N des Tetrahydropyridins Wasser ab.



Oft findet jedoch noch ein Ersatz der Hydroxylgruppe der Methylolgruppe durch Chlor statt: aus gleichen Teilen Toluol und Formalin, die zunächst in der Kälte, dann bei 70—75° mit Chlorwasserstoffgas behandelt werden, entsteht das p-Methylbenzylchlorid³.

Andere Aldehyde können ebenfalls aromatische Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Carbinolen anlagern. So wurden aus Chloralhydrat und Benzol, Toluol sowie Äthylbenzol die entsprechenden para-ständigen Carbinole erhalten⁴. Kondensationsmittel war wasserfreies Aluminiumchlorid oder konzentrierte Schwefelsäure. Die Anwendung der Aldehyde als Hydrate ist jedoch nicht unbedingt notwendig. So erhält man aus Chloral und Naphthalin mit wasserfreiem Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel das Trichlormethyl-naphthyl-carbinol⁵. R. C. FUSON und Mitarbeiter benutzten zur Synthese gemischter Benzoiner Mesitylglyoxal, an das sie Benzol, Toluol, m-Xylol oder Mesitylen addierten. Zu einer gekühlten Mischung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und dem betreffenden Kohlenwasserstoff wurde langsam Mesitylglyoxal gegeben und später durch Zersetzen mit Eis, Ausäthern und Destillieren usw. aufgearbeitet⁶. Auch gemischt aliphatisch-aromatische Benzoiner wurden so hergestellt, wenn statt Mesitylglyoxal tertiärer Butylglyoxal verwendet wurde⁷.

Auch die Carbonylgruppe von Ketosäuren ist unter Umständen solcher Reaktion fähig: aus Mesoxalsäureester und Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Isopropylbenzol oder Mesitylen usw. wurden bei 0—10° mittels Zinn-4-chlorid die entspre-

¹ AUWERS, DOMBROWSKI: Liebigs Ann. Chem. **344**, 280 (1906). — DRP. 89979 (1875). — HILDEBRANDT: Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **44**, 278 (1900); Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 4456 (1904); Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **43**, 249 (1904). — CALDWELL, THOMPSON: J. Amer. chem. Soc. **61**, 2354, 765 (1939).

² HAHN, HÄNSEL: Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2192 (1938).

³ SCHORYGIN, BAGDANOWA: Chem. J. Ser. B, J. angew. Chem. (russ.) **11**, 1217 (1938); Chem. Zbl. **1939 II**, 1277.

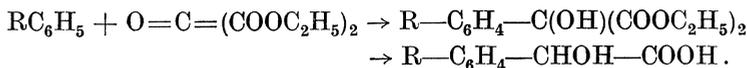
⁴ CHATTAWAY, MUIR: J. chem. Soc. [London] **1934**, 701. — DINESMANN: C. R. Acad. Séances Acad. Sci. **141**, 201 (1905); Chem. Zbl. **1905 II**, 753.

⁵ FRANKFORTER, KRITCHEVSKY: Bull. 2. Chemical Studies Univ. of Minnesota **1915**. — FRANKFORTER, DANIELS: J. Amer. chem. Soc. **37**, 2560 (1915).

⁶ FUSON, WEINSTOCK, ULLYOT: J. Amer. chem. Soc. **57**, 1803 (1935). — FUSON, ARNOLD: Ebenda **58**, 1295 (1936). — R. C. FUSON, EMERSON, WEINSTOCK: Ebenda **61**, 412 (1939).

⁷ R. C. FUSON, GRAY, GONZER: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1937 (1939).

chenden dicarboxylierten Carbinole erhalten¹. Durch Verseifung und Decarboxylierung sind aus ihnen substituierte Mandelsäuren zugänglich:



Konzentrierte Schwefelsäure läßt sich als Katalysator verwenden, wenn Mesoxal-ester Aniline, Phenole, auch aromatische Kohlenwasserstoffe anlagert.

Endlich vermag auch die Carbonylgruppe des *Kohlendioxyds*² unter dem katalytischen Einfluß von **Aluminiumchlorid** mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol u. a., zu den entsprechenden Carbonsäuren³ zusammenzutreten. Technisch⁴ wird z. B. bei 100° und 60 atü gearbeitet. KINNEY und WARD⁵ benutzten einen aus **Kupfer-Zink- und Chromoxyd** hergestellten und auf Asbest niedergeschlagenen Katalysator und kondensierten Resorcin bei 120° und 22 atü mit Kohlendioxyd zur 2,4-Dioxybenzoesäure mit 10% Ausbeute. Der Katalysator war einem in der Methanolsynthese verwendeten nachgebildet. Bei Kondensationen mit anderen aromatischen Substanzen wie Benzol, Toluol⁶, Diphenylmethan und Triphenylmethan (hierbei bilden sich Di- bzw. Triphenylessigsäure⁷) sowie mit Styrol, das dabei in Zimtsäure übergeht, waren die Ausbeuten sehr gering und lagen meist unter 0,3%. Verschwiegend gering waren die Ausbeuten (bzw. der Versuch negativ) bei Brombenzol, Anisol, Nitrobenzol, Dimethylanilin und Hydrochinon. Jedoch mag das negative Ergebnis sehr an der zufälligen Wahl des Katalysators gelegen haben. Die verhältnismäßig gute Ausbeute an 2,4-Dioxybenzoesäure aus Resorcin muß der großen Reaktionsfähigkeit dieses 2-wertigen Phenols zugeschrieben werden. Für diesen Umstand spricht die Darstellung dieser Säure aus Resorcin durch Erhitzen mit Kaliumbicarbonat, Wasser und Kohlensäure⁸. Ebenso verhalten sich andere m-Polyphenole, wie Orcin, Phlorglucin.

Zu den Additionsreaktionen aromatischer Wasserstoffatome an die Carbonylgruppe des Kohlendioxyds kann man auch die Salicylsäuresynthese nach KOLBE⁹ rechnen. Bei Anwendung von Natriumphenolat kommt man durch Addition an

¹ ANDO: J. chem. Soc. Japan **56**, 745 (1935). — RIEBSOMER, IRVINE, ANDREWS: J. Amer. chem. Soc. **60**, 1015 (1938).

² Auf die Addition aliphatischer Substanzen an CO₂ unter vorgehender Bildung von metallorganischen Verbindungen wird hier nicht eingegangen. So erhielt zwar KOMPPA aus Verbanon und CO₂ in ätherischer Lösung mittels *Natriumamid* die Verbanoncarbonsäure, doch wird bei der Darstellung zunächst Verbanonnatrium unter Zersetzung des Natriumamids gebildet und dies mit CO₂ in der Kälte langsam umgesetzt. Die Reaktion kann daher kaum als katalytisch angesehen werden (siehe Vorbemerkung S. 345). KOMPPA: Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, A 13 (1942). — KOMPPA, KLAMI, KUVAJA: Liebigs Ann. Chem. **547**, 190 (1941).

³ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chimie (6) **14**, 441 (1888). — MORGAN: J. Soc. chem. Ind. **50**, 108 (1931); Chem. Zbl. **1931 I**, 2188. — MORGAN, PRATT: Chem. Zbl. **1931 II**, 3266. — E. P. 353464.

⁴ DRP. 524186.

⁵ J. Amer. chem. Soc. **55**, 3796 (1933).

⁶ C. KINNEY, LANGLOIS: J. Amer. chem. Soc. **53**, 2189 (1931).

⁷ Strenggenommen liegt hier eine Aktivierung einer aliphatischen C—H-Bindung durch benachbarte aromatische Systeme vor; vgl. Anm. 4, S. 378.

⁸ SENHOFER, BRUNNER: S.-B. kais. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. II, **80**, 504. — SENHOFER, SARLAY: Mh. Chem. **1**, 236 (1880); **2**, 448, 460 (1881). — WILL. ALBRECHT: Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 2100 (1884); **18**, 1323 (1885). — BISTRZYCKI, KOSTANECKI: Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 1984 (1885). — CLIBBENS, NIERENSTEIN: J. chem. Soc. [London] **107**, 1494 (1915); Org. Syntheses **10**, 94.

⁹ J. prakt. Chem. (2) **10**, 89 (1874). — LAUTEMANN, KOLBE: Liebigs Ann. Chem. **113**, 126 (1860).

CO₂ vorwiegend zur ortho-, bei Anwendung von Kaliumphenolat zur p-Oxybenzoesäure. Zweifelsohne bewirkt die Hydroxylgruppe in ortho- und in para-Stellung eine Lockerung, die eine solche Auffassung rechtfertigen könnte. Im Resorcin wirken beide Hydroxylgruppen gleichsinnig lockernd auf dasselbe Wasserstoffatom ein. Die leichte Darstellbarkeit der Resorcylsäure findet daher eine befriedigende Erklärung. Bei der Salicylsäuresynthese besteht jedoch genügend Grund zur Annahme, daß sich intermediär Natriumphenylcarbonat¹ bildet, das sich dann in salicylsaures Natrium umlagert.

Nicht nur Di- und Triphenylmethan, sondern auch Methan selbst kann nach der Gleichung $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ an CO₂- unter Bildung von Essigsäure addiert werden. Dies geschieht bei 120—300° und 12—50 atü beim Leiten des Gemisches durch fein verteiltes Eisen und Nickel im Gemisch mit deren Carbonaten. Auch andere Hydrierungskatalysatoren wie Kupfer, Cobalt, Platin, Palladium werden angegeben², später für höhere Temperaturen und Drucke auch saure Katalysatoren: Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure (auf Holzkohle), Al-Phosphat, Molybdänsäure, saure Salze, saure Metalloxyde. Ferner Alkali- und Erdalkalihydroxyde, Carbonate, Bicarbonate, Na- und K-formiat.

7. Acyloinkondensation.

Die allgemeine Gleichung der Acyloinkondensation ist folgende:



Das Aldehydwasserstoffatom, das keine besondere Tendenz zeigt, sich als Proton ablösen zu lassen, wird durch die besonderen Versuchsbedingungen der Reaktion veranlaßt, sich an die Carbonylgruppe eines Aldehyds zu addieren und dadurch α -Oxyketone zu bilden (α -Ketole). Das charakteristische, aber nicht alleinige Kondensationsmittel ist Kaliumcyanid; die Lösung ist also alkalisch. Konkurrenzreaktionen zur Acyloinkondensation sind einerseits die CANNIZZAROSCHE Dismutation, andererseits die Aldolkondensation, bei der Wasserstoffatome reagieren, die bei weitem reaktionsfähiger sind als die der Aldehydgruppe. Acyloinkondensationen sind daher vornehmlich dort zu erwarten, wo solche Wasserstoffatome in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe nicht vorhanden sind, also besonders bei aromatischen Aldehyden, Benzaldehyd³, Homologen des Benzaldehyds⁴, Anisaldehyd⁵, Cuminol⁶, Piperonal⁷, halogenierte Benzaldehyde⁸, Terephthaldialdehyd⁹. Oxy- und Aminobenzaldehyde¹⁰ erleiden durch Cyankali Spaltungen und geben daher keine substituierten Benzoinen, Nitrobenzaldehyde geben reichlich Nitrobenzoesäure³ und ebenfalls keine substituierten Benzoinen.

¹ HENTSCHEL: J. prakt. Chem. (2) **27**, 39 (1883); SCHMITT: Ebenda (2) **31**, 397 (1885).

² H. DREYFUS: E. P. 226248; Amer. P. 1704965, Chem. Zbl. **1927 I**, 2685; **1929 I**, 2692; F. P. 768584, ebenda **1934 II**, 3842. — Analog erhält man übrigens aus CO und CH₄ Acetaldehyd.

³ Benzoinbildung zuerst beobachtet von STANGE (zit. HÖRBYE). — ZINCKE, BREUER: Liebigs Ann. Chem. **198**, 151 (1879). — ZINCKE, HAGEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 1814 (1884). — WÖHLER, LIEBIG: Liebigs Ann. Chem. **3**, 276 (1832). — BERZELIUS: Ebenda (1834), 208. — BRUYLANTS: Ber. dtsh. chem. Ges. **8**, 416 (1875). — ZININ: Liebigs Ann. Chem. **31**, 329 (1839); **34**, 186 (1840).

⁴ AHLQUIST, EKEKRANTZ: Ark. Kem. Mineral., och Geol. **3**, Nr. 13.

⁵ RÖSLER: Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 327 (1881). — ROSSEL: Liebigs Ann. Chem. **151**, 33 (1869). — STIERLEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 376 (1889).

⁶ RÖSLER: Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 324 (1881).

⁷ PERKIN: J. chem. Soc. [London] **59**, 164 (1891).

⁸ HANTZSCH, GLOVER: Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1519 (1907); Chem. Zbl. **1908 II**, 1814. — KIMONT: Dissertation.

⁹ OPPENHEIMER: Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 1814 (1886).

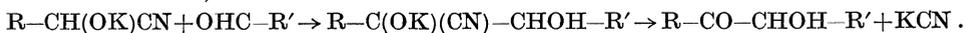
¹⁰ Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 1903 (1884). — AHLQUIST, EKEKRANTZ: l. c.

Wie Benzaldehyd verhält sich auch Furfurol¹, das Furoin bildet, schließlich gibt noch Phenylglyoxal² dieselbe Reaktion und bildet Benzoylformoin. α -Methylzimaldehyd³ dagegen, welcher gleichfalls keine beweglichen Wasserstoffatome in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe enthält, gab keine Acyloinkondensation. Auch die Darstellung folgender gemischter Benzoin⁴ ist HÖRBYE gelungen: Benzanisoin, Benzocuminoin, Benzpiperoin, Aniscumoin. In diesen gemischten Benzoinen hat der Benzaldehyd den Wasserstoff des Partners addiert, im Aniscumoin wird das Wasserstoffatom an den Anisaldehyd addiert. Von aliphatischen Aldehyden sind Glyoxal⁵ sowie Glyoxylester⁶ der Acyloinkondensation (ersteres mit sich selber, letzteres mit Zuckern) unterworfen. *Fermentativ* ließen sich Acetaldehyd⁷ u. a. mit Acetaldehyd in statu nascendi in Acyloine überführen.

Als Kondensationsmittel der Benzoin synthese können, wie LIEBIG und WÖHLER fanden, **Kaliumhydroxyd**, **Kaliumcarbonat** und ähnliche wirken⁸; die Ausbeuten sind dabei sehr gering. Die Reaktion wurde erst von Bedeutung, als man **Cyankali**, **Natriumcyanid**, **Bariumcyanid** oder ähnliches als Kondensationsmittel benutzte und Ausbeuten von etwa 85% und mehr erzielen konnte. Blausäure oder komplexe Cyanide sowie nach LACHMAN Kalium- oder Natriumfluoride, Hypophosphate, Acetate, Nitrite, Hydrosulfide, Phenolate, Pyridin, Benzonnitril, Phenylisocyanid, nach STERN wirken auch Carbonate und Borate nicht katalytisch. Die besondere Wirkung der Cyanide war Grund vieler theoretischer Erörterungen⁹. Zunächst dürfte wohl eine Additionsverbindung des Cyankali an den Aldehyd entstehen; solche Additionsverbindungen



ließen sich auch isolieren. Durch die Addition der acidifizierenden Cyangruppe wird das Wasserstoffatom am benachbarten Kohlenstoffatom, also das Aldehydwasserstoffatom, gelockert. Unter dem Einfluß des alkalischen Mediums tritt nun eine einfache Aldolkondensation ein zwischen der Additionsverbindung und einem weiteren Molekül des Aldehyds:



Schließlich wird durch Abspaltung von KCN das Benzoin erhalten.

Zur Darstellung wird die alkoholische Lösung des Aldehyds mit 10proz. Kaliumcyanid (bezogen auf die Aldehydmenge) und Wasser am Rückflußkühler einige

¹ FISCHER: Liebigs Ann. Chem. **211**, 218 (1882); Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 1334 (1880).

² SÖDERBAUM: Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 1386 (1891). — SÖDERBAUM, ABENIUS: Ebenda **25**, 3468 (1892).

³ HÖRBYE: Dissertation, Dresden 1917.

⁴ HÖRBYE: Beiträge zur Kenntnis der Benzoinreaktion und einiger durch diese Reaktion gewonnenen gemischten Benzoin. Dissertation, Dresden 1917.

⁵ HOMOLKA: Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 1393 (1921). — DRP. 360741, Chem. Zbl. **1923 II**, 911; DRP. 370222.

⁶ HELFERICH, PETERS: Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 465 (1937).

⁷ Siehe unten.

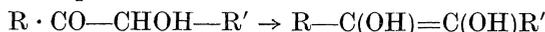
⁸ Benzoin wird auch mit wenig aktiviertem **Magnesium** in Toluol aus Benzaldehyd durch zweistündiges Erhitzen am Rückflußkühler erhalten. SCHORYGIN, ISSAGULJANZ, GUSSEWA: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1431 (1933).

⁹ LAPWORTH: J. chem. Soc. [London] **83**, 995 (1903). — ZINCKE: Ber. dtsh. chem. Ges. **9**, 1772 Anm. b (1876). — BREDIG, STERN: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **10**, 582 (1904). — NEF: Liebigs Ann. Chem. **298**, 312 (1897); **287**, 340 (1895). — KNOEVENAGEL: Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1346 (1888). — POMERANZ: Mh. Chem. **21**, 389 (1900). — LACHMAN: J. Amer. chem. Soc. **46**, 714 (1924); Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 2699 (1898). — STERN: Z. physik. Chem. **50**, 513 (1905).

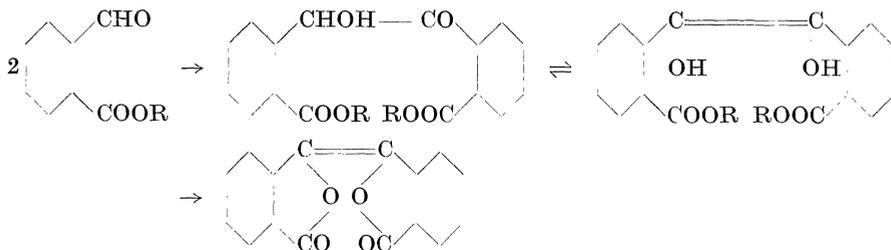
Stunden auf dem Wasserbad erwärmt¹. Der überschüssige nicht umgesetzte Aldehyd kann durch Dampfdistillation abgetrieben werden, aus dem erhaltenen Rückstand kristallisiert entweder das Benzoin aus oder — besonders bei gemischten Benzoinen² — bleibt als orange gefärbtes Öl zurück; durch Extraktion mit Äther und Verdunsten des Äthers kann es kristallisiert werden. Um es ganz rein und farblos zu erhalten, wird empfohlen, aus Amyläther³ umzukristallisieren. Die Ausbeute beträgt bis zu 90%. Nebenprodukte sind Benzoesäure, Mandelsäure, Ameisensäure, Ammoniak, Ammoniak-Benzoin-Verbindungen, Amarin u. a. m.

Die Benzoinkondensation ist reversibel⁴. Die Anwesenheit von Wasser ist bei Verwendung von reinstem Aldehyd und reinstem Kaliumcyanid nicht vonnöten⁵. Im gewöhnlichen Kaliumcyanid sind jedoch Verunreinigungen, die hemmend auf die Reaktion wirken („negative Katalysatoren“), z. B. Kaliumchlorid, Natriumchlorid, auch Kaliumjodid, Schwefelwasserstoff und Schwefel stören die Reaktion. Durch Zusatz von Wasser wird diese hemmende Wirkung beseitigt. Der Einfluß des Wassers und Reaktion hemmender Stoffe wurde besonders von NADKARNI, WHEELER u. a. eingehender untersucht und entgegengesetzte Befunde⁶ früherer Literatur dadurch berichtigt.

In der Ketoform sind die Benzoinen α -Oxyketone, in der Enolform⁷ stellen sie Endiole dar. Dem entspricht



(außer ihrem Verhalten gegen Mercaptan oder ihrer katalytischen Wirkung bei der Kondensation von Formaldehyd zu Zuckern, bei der sie gleich den Endiol bildungsfähigen Hexosen die Kondensation beschleunigen) auch die Synthese von Diphthalyl⁸ aus Phthalaldehydester mit Cyankali als Katalysator.



Analog entsteht aus dem Opiansäureester⁹ (2-Aldehyd-5,6-dimethoxybenzoesäureester) das entsprechende Tetramethoxydiphthalyl. Auch die Kondensation

¹ Zum Beispiel GATTERMANN-WIELAND: Praxis des organischen Chemikers, 26. Aufl. Berlin 1939.

² HÖRBYE: Dissertation, Dresden 1917.

³ WEISSBERGER, MAINZ-STRASSER: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1952 (1929).

⁴ SMITH: Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 66 (1893). — ANDERSON, JACOBSON: J. Amer. chem. Soc. **45**, 836 (1923). — EKEKRANTZ, AHLQUIST: l. c. — LACHMAN: J. Amer. chem. Soc. **46**, 708 (1924).

⁵ SMITH: J. Amer. chem. Soc. **22**, 25 (1899). — NADKARNI, MEHTA, WHEELER: J. physic. Chem. **39**, 727, 907 (1935); Chem. Zbl. **1936 I**, 328, 329, 330; Current Sci. **4**, 94. — WHEELER, FERREIRA: Proc. Ind. Acad. Sci., Sect. A **8**, 61; Chem. Zbl. **1936 I**, 330.

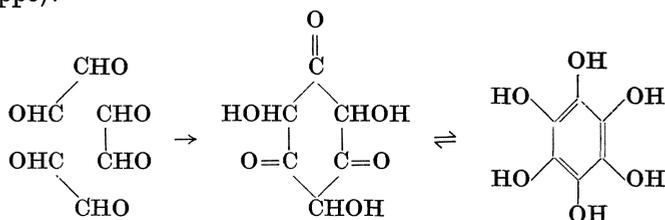
⁶ LACHMAN: J. Amer. chem. Soc. **46**, 719 (1924).

⁷ SCHMALFUSS: Chem. Zbl. **1927 II**, 1016. — SCHMALFUSS, M. CONGEHL: Biochem. Z. **185**, 70. — KUSIN: Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 619, 1494, 2169 (1935); Chem. Zbl. **1935 I**, 3669; **1935 II**, 2062; **1936 I**, 1224; Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) **5** (67), 1373 (1935).

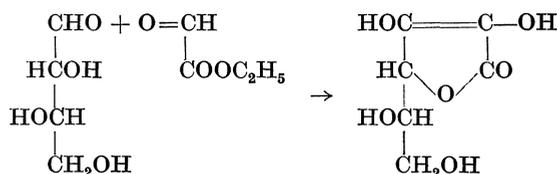
⁸ GRAEBE, LANDRISET: Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 2296 (1891). — GOLDSCHMIDT, EGGER: Mh. Chem. **12**, 49.

⁹ GOLDSCHMIDT, W. EGGER: Mh. Chem. **12**, 49 (1891) (hierbei soll die tautomere Form des Esters reagieren).

sation von Glyoxal (bzw. seiner Na-Bisulfitverbindung) zu Hexaoxybenzol¹ mittels Soda oder Magnesiumoxyd stellt eine Art Benzoinkondensation, in gewissem Sinn auch eine Art Aldolkondensation dar (es wird ein Aldehydwasserstoffatom abgelöst als Proton, aber dies steht gleichzeitig in Nachbarschaft einer Aldehydgruppe):



Die Anwendung der Acyloinkondensation führte zu einer neuen Synthese der Ascorbinsäure durch HELFERICH und PETERS². Tetraacetyl-threosecyanhydrin wurde in methanolischer Lösung in Stickstoffatmosphäre mit 2 Mol Glyoxylsäureester und 3 Mol Natriummethylat in Methanol 5 Minuten am Rückflußkühler erhitzt, nach dem Abkühlen ohne Filtration mit alkoholischer Salzsäure behandelt und zur Trockne verdampft, mit absolutem Alkohol extrahiert und aus diesem die Ascorbinsäure beim Einengen krystallin gewonnen. Das Verfahren



führt mit l-Threose als Ausgangstoff zum Vitamin C, mit d-Threose zu dessen optischen Antipoden, es ist aber auch auf andere Zucker anwendbar. Die Synthese von Vitamin C aus l-Threose und Glyoxylsäure selbst, eine Anregung von P. T. SAH³, war allerdings erfolglos.

Auch fermentativ lassen sich Acyloinkondensationen durchführen. Acetaldehyd in statu nascendi, z. B. fermentativ aus Zucker oder aus Brenztraubensäure⁴ durch Decarboxylierung entstehend, kondensiert sich mit zugesetztem Acetaldehyd zu Acetoin (Acetyl-methyl-carbinol) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$. Die Decarboxylierung kann durch Licht⁵, durch Fermentmodelle der Carboxylase⁶ oder durch Carboxylase selbst stattfinden; entweder so vorbereitet oder durch ein eigenes Ferment der Acetoinkondensation **Carbologase**⁷, das von Aldolase verschieden ist⁸, kann die Kondensation zu Acetoin erfolgen. Unter denselben Bedingungen erhält man aus Benzaldehyd und Acetaldehyd in statu nascendi (aus Brenztraubensäure durch Decarboxylierung) ein gemischtes Acyloin⁹. Aus o- und p-Toluyaldehyd¹⁰ lassen sich mit Carbologase und Acetaldehyd in statu nascendi die substituierten Benzoin synthetisieren.

¹ HOMOLKA: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1393 (1921). — DRP. 368741, Chem. Zbl. **1933 II**, 911; DRP. 370222.

² Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 465 (1937).

³ Sci. Rep. nat. Tsing Hua Univ. Peking **2**, 167 (1933).

⁴ NEUBERG, HIRSCH: Biochem. Z. **115**, 282 (1921). — NEUBERG, SIMON: Ebenda **156**, 374 (1925).

⁵ DIRSCHERL, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **201**, 78 (1931).

⁶ LANGENBECK: Ergebn. Enzymforsch. **2**, 314 (1933).

⁷ NEUBERG: l. c.

⁸ Chem. Zbl. **1939 II**, 4006. — KUSIN, SSUCHARENA-BUDATZKAJA: Biochimia (russ.) **4**, 445 (1939). ⁹ NEUBERG: l. c.

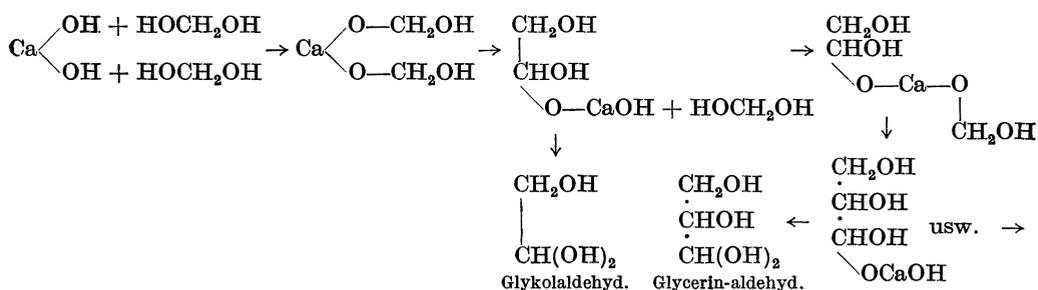
¹⁰ BEHRENS, IWANOFF N.-N.: Biochem. Z. **169**, 478 (1926).

tisieren. Die Ausbeuten sind allerdings recht gering. Auch das Auftreten von Oxyoxobernsteinsäure¹ wird auf die durch die unter den Enzymen der Hefe vorhandene Carboligase veranlaßte Acyloinkondensation der Glyoxylsäure zurückgeführt. Um die Existenz der Carboligase als eigenes Enzym herrscht noch Meinungsverschiedenheit. Nach ТОМЪЯСУ² findet sich die Carboligase außer im Hefemacerationssaft in der Schweineleber wie auch in der Sojabohne. Sie ließ sich im Herzmuskelbrei³ im *B. Escherischia coli*⁴ sowie in den grünen Blättern der Futterrübe, weniger in den Blättern von Nessel, Lattich, Sauerampfer, Faulbaum, Apfelbaum (sowie in den Äpfeln), noch weniger in der Petersilie und Zwiebel nachweisen⁵. Von DIRSCHERL⁶ wird jedoch die Existenz der Carboligase überhaupt bestritten.

8. Kondensation von Formaldehyd und Oxyaldehyden unter Bildung von Kohlehydraten.

Unter dem katalytischen Einfluß alkalisch wirkender Substanzen vermag Formaldehyd eine kondensierende Polymerisation unter Bildung von Kohlehydraten einzugehen. Die Reaktion wird häufig als eine Aldolkondensation angesehen, jedoch nicht ganz mit Recht, denn einerseits ist der Chemismus dieser Reaktion noch durchaus nicht geklärt, andererseits kann mindestens in der ersten Stufe von einer Aldolkondensation nicht die Rede sein, da bei einer Aldolkondensation die einer Carbonylgruppe benachbarte H—C-Gruppe aktiviert wird und Protonen abgibt, im Formaldehyd aber eine solche Gruppe überhaupt nicht vorhanden ist. Eher ähnelt die Formaldehydkondensation einer Acyloinkondensation, bei der ja das Aldehydwasserstoffatom an die Carbonylgruppe eines anderen Aldehyds unter Bindung der beiden Carbonyl-C-Atome tritt. Während Aldolkondensationen auch in sauren Medien vor sich gehen können, wurde die Formaldehydkondensation nur in schwach basischen bis neutralen Lösungen festgestellt. Aber auch die Auffassung dieser Reaktion als eine Acyloinkondensation geht weit über das hinaus, was sich durch Versuche beweisen läßt.

LOEW nimmt zunächst eine Verbindung zwischen Katalysator und Formaldehyd an, da sich sein Katalysator Calciumhydroxyd in wässrigem Formaldehyd besser als in Wasser löst⁷. Daraufhin vereinigen sich die beiden Formaldehydmoleküle, schrittweise werden nun in gleicher Weise ein Formaldehydmolekül nach dem anderen angebaut.



¹ STEPANOW, KUSIN: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1147 (1930).

² Enzymologica **3**, 263 (1937); Biochem. Z. **289**, 27 (1936).

³ GORR: Biochem. Z. **254**, 12 (1932).

⁴ REYNOLDS, WERKMAN: Arch. Mikrobiol. **8**, 149 (1937).

⁵ KUSIN, STEPANOW: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1345 (1931); Biochimia (russ.) **2**, 70 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 338.

⁶ DIRSCHERL, SCHÖLLIG: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **252**, 70 (1938). — NEUBERG, REINFURTH: Biochem. Z. **143**, 257 (1923).

⁷ J. prakt. Chem. **33**, 321 (1886); Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 141 (1887); **22**, 475 (1889).

konzentration möglichst klein nehmen, um nicht alles durch Umwandlung in Formiat zu verlieren. Die Reaktion verläuft gut, wenn die Lösung nahe am Neutralpunkt gehalten wird. Zur Abstumpfung der durch CANNIZZAROSCHE Umlagerung entstehenden Ameisensäure ist Zusatz von Calciumcarbonat zweckmäßig. Die Kondensation mit Calciumcarbonat ist zwar langsamer, doch werden die entstandenen Produkte dafür nicht durch Einwirkung einer alkalischen Lösung weiteren Umwandlungen unterworfen. Die Abhängigkeit der Kondensation von der Formaldehydkonzentration (etwa 2—4% optimal bei gut wirkenden Katalysatoren), dem Verhältnis von Formaldehydkonzentration zu Katalysatormenge, der Temperatur und der Alkalität wurde auch eingehender von KUSTER und SCHODER¹ untersucht. Rühren erwies sich als vorteilhaft. Magnesiumperoxyd und Natriumperborat wirkten nicht kondensierend. Schnelle Kondensation erreichte LOBBY DE BRUYN und ALBERDA VAN EKENSTEIN² (bestätigt von H. und A. EULER³) folgendermaßen:

500ccm 40proz. Formalin wird mit 5 Liter Wasser und 20 g gefällttem (amorphem) **Bleihydroxyd** eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, eingedampft, der Sirup in Alkohol und Methanol aufgenommen, mit Äther die Bleisalze gefällt, das Filtrat zum Sirup eingedampft. Ausbeute: 70 % bezogen auf den angewandten Formaldehyd.

Das Bleihydroxyd wurde durch Fällen einer ges. Bleinitratlösung mit verdünnter Kalilauge erhalten. Mit Ammoniak gefälltes Bleihydroxyd hat dagegen keine Katalysatorwirkung.

Noch schnellere Kondensation gelingt bei höherer Temperatur im Rührautoklaven nach SCHMALFUSS⁴ mit Hilfe von **Magnesiumoxyd**.

Magnesiumsalze verkürzen die Reaktionsdauer, in gleichem Sinn wirken zugesetzte **Hexosen (Fructose!)** sowie zugesetztes **altes Kondensat** oder auch **Dioxyaceton**. Die katalytische Wirkung des Magnesiumoxyds wird einfach dadurch erklärt, daß die durch CANNIZZAROSCHE Umlagerung entstehende Säure beseitigt wird.

Wegen des Zusammenhangs der Formaldehydkondensation zu Zuckern mit Aufbauprozessen bei der Assimilation der Pflanzen wurde diese Reaktion unter Bedingungen untersucht, die ein Modell der Assimilation der Pflanze darstellen sollen: L. H. ROMAN⁵ findet eine günstige Wirkung auf die Zuckerbildungsgeschwindigkeit durch Bestrahlung mit **orangerotem Licht**, ATMA RAM und DHAR⁶ setzen eine 4proz. Formaldehydlösung mit **Eisenchlorid** als Katalysator 8 Stunden der indischen **Sonne** aus und finden reduzierende Zucker. Das Eisen wirkt daher vielleicht auch in den Pflanzen als Photokatalysator der Formaldehydkondensation. E. C. C. BALY⁷ bestrahlt eine hydratisierte Kohlensäureschicht, die auf reinem **Nickeloxyd** adsorbiert ist: nach Reduktion der Kohlensäure entsteht Formaldehyd in besonders reaktionsfähiger Form und kondensiert sich zu niederen und höheren Zuckern. Ähnlich stellt er sich die photochemische Synthese von Kohlehydraten aus Formaldehyd in der Pflanze vor, wobei das **Chlorophyll**, insbesondere das **Magnesium** in ihm ähnlich katalytisch wirken soll.

¹ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 141, 110 (1924).

² Recueil Trav. chim. Pays-Bas 18, 309; Chem. Zbl. 1899 II, 863.

³ Siehe Anm. 5, S. 387.

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 2102 (1924); Biochem. Z. 185, 70.

⁵ L. H. ROMAN: DRP. 590236, Chem. Zbl. 1934 II, 332.

⁶ J. Indian chem. Soc. 14, 151 (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 3640, dagegen Chem. Zbl. 1927 II, 2153.

⁷ Nature [London] 140, 930 (1937). — Siehe ferner z. B. MEZZADROLI, VARETON: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (6) 14, 347 (1931); Chem. Zbl. 1932 I, 1632; 1929 I, 2165. — YAJUNK, TREHANA: J. Chim. physique 28, 517 (1931); Chem. Zbl. 1932 I, 1756. — BALY: Chem. Zbl. 1929 I, 3072; 1927 II, 2493.

Auch *enzymatisch* gelangen Adolcondensationen zu Zuckern: MEYERHOF, LOHMANN und SCHUSTER¹ ließen aus Hexosediphosphorsäure erhaltene Glycerinaldehydphosphorsäure bzw. Dioxyacetonphosphorsäure auf Acetaldehyd in verdünnter Lösung unter dem Einfluß eines „Aldolase“ genannten Ferments einwirken und erhielten in reversiblen Gleichgewicht eine Methyltetrosephosphorsäure, aus der mittels Phosphatase eine Methyltetrose erhalten wurde. Durch Einwirken von Dioxyacetonphosphorsäure auf Glycerinaldehyd (*rac*) erhielten sie irreversibel d-Fruktose-1-phosphat und l-Sorbose-1-phosphat; verwandten sie d-Glycerinaldehyd, so wurde nur d-Fruktose-1-phosphorsäure enzymatisch erhalten. Das Ferment findet sich im Co-fermentfreien Muskelextrakt, sein Vorkommen ließ sich auch im Hühnerembryo nachweisen². Mit den freien Triosen gelingt die enzymatische Adolcondensation nicht, wohl dagegen auf chemischem Wege mit $\frac{1}{100}$ n Bariumhydroxyd als Katalysator³. Die Hydroxyle an den verknüpfenden C-Atomen stehen in „trans“-Stellung zueinander.

Die katalytische Adolisierung von Triosen geht jedoch auch zum Teil unter Spaltung vor sich: so beobachtete NEUBERG⁴ bei der Adolcondensation von Triosen Auftreten von Pentosen. Auch bei der Adolcondensation von Glykolaldehyd ließen sich neben Tetrosen und Hexosen, die FISCHER und LANDSTEINER⁵, JACKSON⁶ sowie auch NEUBERG⁷ beim Behandeln mit 1proz. Natronlauge aus Glykolaldehyd erhielten, Pentosen⁸ nachweisen (z. B. auch wenn Glykolaldehyd mit kolloidalem Bariumcarbonat in Methylalkohol lange Zeit bei Zimmertemperatur stehen blieben).

Eine Adolcondensation von Glykolaldehyd ohne Katalysator beschreibt FENTON⁹: beim Erhitzen im Vakuum auf 100° oder beim Erhitzen auf 130—140° erhielt er einen gummiartigen Körper, C₆H₁₂O₅, aus dem er das Phenylosazon der β -Acrose (Sorbose) isolierte.

WALTERS¹⁰ ließ die Kondensation von Formaldehyd in schwerem Wasser und schwerem Methanol mit 99% D-Gehalt in den OH-Gruppen vor sich gehen und stellte im erhaltenen Zuckergemisch 16,7% D in nichtauswaschbarer Form fest. Durch Enolbildung ist also unter Austausch von H gegen D des Lösungsmittels schwerer Wasserstoff eingebaut worden, über den Ort und Zeitpunkt der Enolbildung läßt sich jedoch noch nichts Sicheres aussagen.

9. Anlagerung von Blausäure.

Um Blausäure an die Carbonylgruppe anzulagern, sind präparativ 3 Wege möglich¹¹:

a) Mit wasserfreier Blausäure in organischen Lösungsmitteln oder ohne Lösungsmittel unter Zusatz von Katalysatoren zu arbeiten¹²,

b) in wässriger Lösung ebenfalls mit Katalysatoren die Anlagerung durchzuführen¹³ oder

¹ Biochem. Z. **286**, 87 (1937). — LOHMANN: Angew. Chem. **50**, 97 (1937).

² Biochemic. J. **31**, 1196 (1937).

³ H. O. L. FISCHER: Helv. chim. Acta **19**, 579 (1936); **20**, 1273 (1937). — MICHEFL: Angew. Chem. **52**, 12 (1939). ⁴ Biochem. Z. **12**, 337 (1908); Chem. Zbl. **1908 II**, 935.

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 2553 (1892).

⁶ J. chem. Soc. [London] **77**, 129.

⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2630 (1902).

⁸ Auftreten von Pentosen bei Formaldehydkondensation: vgl. Anm. 5, S. 387. — LOEW: J. prakt. Chem. (2) **34**, 51.

⁹ J. chem. Soc. [London] **71**, 375; Chem. News **80**, 177; Chem. Zbl. **1899 II**, 959.

¹⁰ Z. physik. Chem., Abt. A **182**, 275 (1938); Chem. Zbl. **1938 II**, 3072.

¹¹ Die Vorschriften sind in den Lehrbüchern der organisch präparativen Chemie zu finden.

¹² A. D. MACALLUM, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1984415, Chem. Zbl. **1935 II**, 1445. — L. V. D. SCORAH, J. WILSON, Triplex Safety Glas Co.: E. P. 416007, ebenda **1935 II**, 1445. — Siehe ferner Anm. 11.

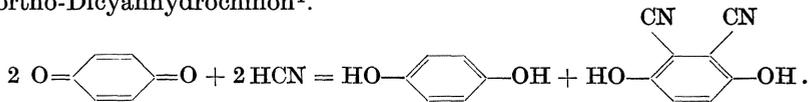
¹³ Siehe Anm. 11 und 3, S. 390. — Ferner Org. Syntheses **13**, 56 (1933); **15**, 1 (1935).

tionsweise und Formulierung zutreffen (es entsteht auch aus Benzoylchlorid mit wasserfreier Blausäure in Pyridin).

D. Anlagerungen an Chinone.

1. Anlagerung von Blausäure.

Die Blausäure wird vom Benzochinon nicht an die Carbonylgruppen angelagert, sondern an die Kohlenstoffatome einer C=C-Doppelbindung. Es bildet sich ortho-Dicyanhydrochinon¹.



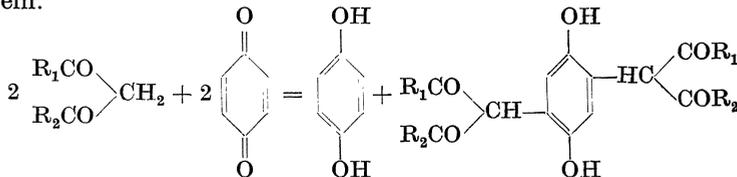
Das in der ersten Additionsstufe gebildete Cyanhydrochinon wird also durch unverändertes Chinon erneut zum Chinon oxydiert und kann dann ein zweites Mol Blausäure addieren.

Beim Phenanthrenchinon tritt dagegen Cyanhydrinbildung ein².

Eine Katalyse dürfte vorliegen, da fertige Blausäure nicht angelagert wird³, sie vielmehr in der Reaktionslösung aus Kaliumcyanid und Schwefelsäure entwickelt werden muß.

2. Anlagerung von Enolate bildenden Körpern.

Verbindungen, wie Acetylaceton⁴, Acetessigester⁵, Malonester⁶, Acetylmesitylen⁷, die Enolate bilden können, lagern sich in alkalischem Milieu an Chinone an. Im Gegensatz zur Reaktion mit Blausäure addiert hier jede C=C-Doppelbindung des Benzochinons nur einmal. Die beiden Substituenten nehmen para-Stellung ein.



Naphthochinon und dreifach substituiertes Benzochinon addieren nur einmal. In vielen Fällen sind die Additionsprodukte nicht faßbar, weil unter den Reaktionsbedingungen gleich weitere Kondensationen unter Ringbildungen eintreten⁸.

¹ J. THIELE, J. MEISENHEIMER: Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 675 (1900). — Ferner J. THIELE, J. MEISENHEIMER, GÜNTHER: Liebigs Ann. Chem. **349**, 45 (1906). — B. HELFERICH: Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 156 (1921). — B. HELFERICH, BODENBENDER: Ebenda **56**, 1113 (1923).

² JAPP, MILLER: Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 2417 (1883).

³ S. LEVY, G. SCHULTZ: Liebigs Ann. Chem. **210**, 143 (1881); Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, Ref. 372 (1882).

⁴ M. V. JONESCU: Bull. Soc. chim. France (4) **41**, 1094 (1927).

⁵ L. I. SMITH, C. W. MACMULLEN: J. Amer. chem. Soc. **58**, 629 (1936).

⁶ L. I. SMITH, C. W. MACMULLEN: J. Amer. chem. Soc. **58**, 629 (1936). — Ferner mit α - und β -Naphthochinon: LIEBERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 2906 (1898); **32**, 264, 916 (1899); **33**, 566 (1900). — MICHEL: Ebenda **33**, 2402 (1900). — HIRSCH: Ebenda **33**, 2412 (1900). — Anlagerung an Tetramethyl-benzochinon und Deutung derselben: L. I. SMITH, J. W. HORNER jr.: J. Amer. chem. Soc. **60**, 676 (1938).

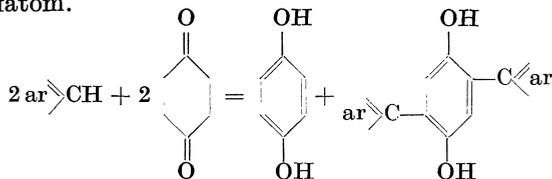
⁷ L. I. SMITH, W. W. PRICHARD: J. org. Chemistry **4**, 342 (1939).

⁸ Die von W. KESTING [Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1422 (1929); J. prakt. Chem. **138**, 215 (1933)] beschriebenen blauen, als Nachweisreaktionen geeigneten Färbungen, die Benzochinone und Naphthochinone (nicht aber Anthrachinon, Anthradichinon, Phenanthrenchinon) mit den obengenannten Körpern, ferner mit Malonitril, Cyan-

Katalysatoren sind Alkalimetalle und Alkoholate¹, Pyridin² oder Grignard-Verbindungen (Bildung von Brom-Magnesium-Enolat)³.

3. Anlagerung von aromatischen >C—H -Gruppen⁴.

Wie bei den Enolaten findet auch bei der Anlagerung von Benzol⁵, ein-⁶ und mehrwertigen⁷ Phenolen, Phenoläthern⁸, Methylbenzolen⁹ und Methylphenolen¹⁰ an Benzochinon zweimalige Anlagerung statt, wobei die Substituenten in para-Stellung zueinander eintreten und das als erste Stufe gebildete Monoaryl-Hydrochinon also durch das ursprüngliche Chinon dehydriert werden muß, um ein zweites Mal anlagern zu können. Welche Oxydationsstufe am Schluß erhalten wird: Hydrochinon, Chinhydron oder Chinon hängt von den Reaktionsbedingungen und den Komponenten ab. Phenol und Toluol reagieren mit dem para-Wasserstoffatom.



Naphthochinon¹¹ lagert auch hier nur ein Mol an.

Als Katalysatoren werden Aluminiumchlorid (wasserfrei¹²), 10proz. Schwefelsäure¹³ oder geringe Zusätze von verdünnter Schwefelsäure zur Eisessiglösung¹⁴ verwendet. Namentlich bei mehrwertigen Phenolen geht die Reaktion so glatt, daß die letztgenannten milden Katalysatoren genügen. Methylgruppen in ortho-Stellung zur addierten C—H-Gruppe erschweren die Reaktion, nicht dagegen Hydroxylgruppen.

E. Anlagerungen an Kohlenoxyd und seine Derivate.

Da die Additionen der alkaliorganischen Verbindungen (siehe Vorbemerkung) hier nicht besprochen werden sollen, die Aldehyd- und Ketonsynthesen mit Aluminiumchlorid bei den FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktionen von HOPFF (siehe

essigester, Benzoylessigester, Cyanacetamid, Benzoylacetone, Benzoylcyanid (nur bei Naphthochinon) in schwach alkalischem Medium geben, sind nach den Formulierungen des Autors nicht unter die obigen Anlagerungsverbindungen einzureihen, sondern vielleicht Vorstufen derselben. ¹ Siehe Anm. 5 und 6, S. 391.

² Siehe Anm. 4, S. 391. ³ Siehe Anm. 7, S. 391.

⁴ Die Reaktion wurde zuerst von S. BLUMENFELD und P. FRIEDLAENDER veröffentlicht [Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 1464, 2563 (1897)], aber erst von R. PUMMERER richtig gedeutet [ebenda **55**, 3105 (1922)].

⁵ R. PUMMERER, E. PRELL: Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 3105 (1922). — P. R. SHILDNECK, R. ADAMS: J. Amer. chem. Soc. **53**, 2373 (1931).

⁶ PUMMERER, ADAMS: J. Amer. chem. Soc. **53**, 2373 (1931).

⁷ R. PUMMERER, G. HUPPMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1442 (1927) (Resorcin und Pyrogallol).

⁸ R. PUMMERER, H. FIEDLER: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1439 (1927) (Phenetol). — SHILDNECK, ADAMS: a. a. O. (Phenyl-n-butyläther).

⁹ PUMMERER, PRELL: a. a. O. (Toluol). — E. BROWNING, R. ADAMS: J. Amer. chem. Soc. **52**, 4098 (1930) (m-Xylol). — SHILDNECK, ADAMS: a. a. O. S. 343 (Mesitylen).

¹⁰ PUMMERER, M. DALLY, S. REISSINGER: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 793 (1933) (o-, p-, m-Kresol). — G. HUPPMANN: Süddtsch. Apotheker-Ztg. **71**, 302 (1931) (p-Kresolmethyläther).

¹¹ PUMMERER, HUPPMANN: a. a. O. (Resorcin, Pyrogallol, α -Naphthol).

¹² Siehe Anm. 5—10. ¹³ Siehe Anm. 7. ¹⁴ Siehe Anm. 4 und 11.

S. 479) behandelt werden, bleiben hier als katalytisch bewirkte Anlagerung an Kohlenoxyd¹ nur 6 Reaktionen zu erwähnen.

1. Die Anlagerung von Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden.

Ferner die neuerdings in der Technik ausgearbeiteten und durchgeführten

3 Verfahren der Darstellung aliphatischer Carbonsäuren:

2. aus Kohlenoxyd und den um ein C-Atom ärmeren Alkoholen
 $R \cdot CH_2OH + CO = R \cdot CH_2 \cdot COOH,$

3. aus Kohlenoxyd, Wasser und den um ein C-Atom ärmeren Olefinen
 $R \cdot CH=CH_2 + H_2O + CO = R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH;$

4. die Anlagerung von Kohlenoxyd an Kaliumcarbonat zu Oxalat
 $K_2CO_3 + CO = C_2O_4K_2.$ Endlich

5. die Anlagerung von Kohlenoxyd an Kalium-phenyl-essigester zum Kaliumenolat des Phenyl-formyl-essigesters $C_6H_5 \cdot CH : C(OK)OC_2H_5 + CO = C_6H_5 \cdot C(:HC \cdot OK) \cdot COOC_2H_5$ und

6. die Anlagerung von aromatischen >C—H -Gruppen an Knallsäure zur Arylaldoximen: $ar\text{>C} \cdot H + C : NOH = ar\text{>C} \cdot CH : N \cdot OH.$

Katalytisch beschleunigte Anlagerungen an Isonitrile scheinen nicht bekannt zu sein.

1. Anlagerung von Kohlenwasserstoffen an Kohlenoxyd.

Fein verteiltes *Nickel auf fein verteiltem Eisen oder Nickelcarbonat* bewirkt bei 12—50 at und 150—300° die Bildung von Acetaldehyd aus Methan und Kohlenoxyd². Ferner können sich aliphatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe unter Aldehyd- und Ketonbildung mit Kohlenoxyd vereinigen, wenn man unter Druck (z. B. 70°, 120 at) *Aluminiumchlorid* einwirken läßt³, im Endeffekt also eine Anlagerung unter Trennung einer H—C- bzw. C—C-Bindung.

2. Anlagerung von Alkoholen an Kohlenoxyd und

3. Anlagerung von Olefinen (+ H₂O) an Kohlenoxyd.

Da es sich um technische, wegen der hohen Drucke nur in wenigen Hochschullaboratorien durchführbare Verfahren handelt, sei bezüglich der Einzelheiten und der Literatur vor 1938 auf die zusammenfassende Darstellung von F. KRCZIL: Technische Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse, S. 534 bis 541 (1938) verwiesen⁴.

Statt der Alkohole können auch Äther verwendet werden. Selbstverständlich verestert sich ein Teil der gebildeten Säuren mit den Alkoholen bzw. Olefinen, weshalb auch beim 2. Prozeß Wasser zugesetzt wird, was überdies unter Umständen die Lebensdauer des Katalysators verlängert. Man arbeitet mit Temperaturen von 200—500° und Drucken von 25—900 at. Die Katalysatoren werden fast stets auf Trägern niedergeschlagen, besonders auf Aktivkohle, dann Tonerde, Kieselsäure, Fullererde, Koks oder Graphit, von denen die zwei ersten schon

¹ Die bekannte Anlagerung von Kohlenoxyd an Alkalialkoholate zu Carbonsäuresalzen [GEUTHER, FROELICH: Liebigs Ann. Chem. **202**, 288 (1880). — LOOSS: Ebenda **202**, 321 (1880)] ist wohl nicht als katalytisch beschleunigt zu betrachten.

² H. DREYFUS: E. P. 226248, F. P. 581908, Chem. Zbl. **1927 I**, 2685.

³ H. HOPFF: DRP. 512718, 520154, Chem. Zbl. **1931 I**, 1007, 3060. — E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1989700, E. P. 445300, ebenda **1935 II**, 3581; **1936 II**, 867.

⁴ Es handelt sich in der Hauptsache um Patente der Firma E. I. du Pont de Nemours & Co. Als Forscher sind genannt: R. L. BROWN, G. B. CARPENTER, J. C. CARLIN u. N. W. KRASSE, H. DREYFUS, H. DREYFUS u. W. BADER, A. T. LARSON, A. D. SINGH u. N. W. KRASSE, W. E. VAIL, I. C. WOODHOUSE.

für sich katalytisch die Reaktion beschleunigen. Die Katalysatoren sind hauptsächlich saurer Art. **Phosphorsäure, Bor-, Arsen-, Chrom-, Molybdän-, Wolfram-, Uransäure, komplexe Silicosäuren wie Silicowolframsäure** usw., **Halogenwasserstoffsäuren, Oxyde von Calcium, Thorium, Zirkon, Titan in Phosphorsäure, Halogenide und Sulfate von Zink, Cadmium, Magnesium, Mangan** in den Säuren, **Oxyde der 4., 5. und 6. Gruppe des Periodischen Systems, Salze des Kupfers und Quecksilbers** zur komplexen Kohlenoxydbindung, dann aber auch flüchtige Halogenide wie **Ammonchlorid, Methyl-, Äthylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chloramin**. Bei den Olefinen kann man auch direkt **Chlor** anwenden, ferner basische Katalysatoren wie **Calciumcarbonat** oder carbonsaure Salze (z. B. **Natriumacetat**), die mit den entstehenden Säuren Salze bilden können. Neuerdings ist auch die Verwendung von **Borhalogeniden**, insbesondere **Bortrifluorid**, patentiert¹. Genaueres über die Reaktionen beim Durchleiten von Alkoholdampf (bzw. Olefinen), Wasserdampf und Kohlenoxyd durch **Phosphorsäure**, die etwas **Kupferphosphat** enthält, bei 200 at und 200—250° ist aus den Arbeiten von D. V. N. HARDY² zu entnehmen. Der Autor hält die primäre Umwandlung der Alkohole in Olefine für gewiß, da er auch verzweigte Säuren findet und glaubt, die intermediäre Bildung von Alkylphosphaten annehmen zu dürfen.

4. Anlagerung von Kaliumcarbonat an Kohlenoxyd.

Die Anlagerung von Kohlenoxyd an Kaliumcarbonat ergab bei etwa 250 at, 470° und 2stündiger Einwirkung unter Zusatz von 2,5% **Tierkohle** als Katalysator rund 28% Oxalatgehalt im eingesetzten Salz. Für die Umwandlung von Soda wären viel höhere Drucke notwendig, da die Reaktionswärme kleiner ist³.

5. Anlagerung von Kalium-phenylessigester an Kohlenoxyd.

Aus Phenylessigester in Form seines Kaliumenolates⁴ erhielt man durch Einleiten von Kohlenoxyd in die ätherische Suspension Phenyl-formyl-essigester in geringer Menge⁵.

6. Anlagerung von aromatischen >C—H -Bindungen an Knallsäure.

Für die Anlagerung von Benzol an Knallquecksilber diente **Aluminiumoxychlorid**, Al_2OCl_4 , erhalten durch Mischung von wasserfreiem und krystallwasserhaltigem Aluminiumchlorid, verdünnt mit Aluminiumhydroxyd als bester Katalysator⁶. Nebenher geht aber stets Nitrilbildung, weshalb nur die genaue Einhaltung der gegebenen Vorschriften zum Ziel führt. Bei Benzolhomologen geht die Reaktion zwar leichter, läßt aber die schwer zu trennenden o- und p-Derivate nebeneinander entstehen. Günstiger liegt es bei den Phenolen. Wenn zwei m-ständige Hydroxyle vorhanden sind, wie bei Resorcin, Orcin, Pyrogallol, Phloroglucin, erhält man die Aldoxime schon mittels **Salzsäure** ohne Aluminiumchlorid.

¹ E. I. du Pont de Nemours & Co.: E. P. 478246, Chem. Zbl. 1938 I, 3110; E. P. 483577, ebenda 1938 II, 950; F. P. 818040, ebenda 1938 II, 3608.

² J. chem. Soc. [London] 1934, 1335; 1936, 358, 362, 364.

³ C. MATIGNON, C. FAURHOLT: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 179, 271 (1924).

⁴ Hergestellt durch Einwirkung des Esters auf Kaliumpulver in Äther, wobei schon die Wasserstoffentwicklung nur etwa 65% der berechneten beträgt, also sehr unrein.

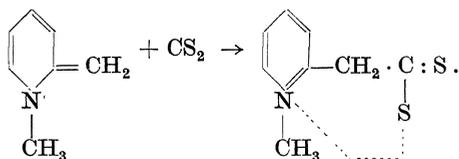
⁵ H. SCHEIBLER, O. SCHMIDT: Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1189 (1925).

⁶ R. SCHOLL und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 3492 (1899); 36, 10, 322 (1903).

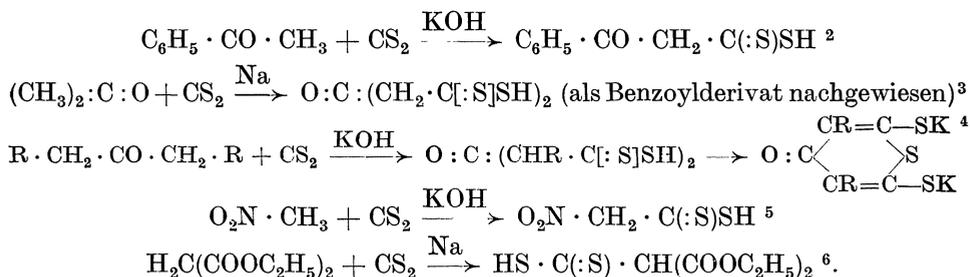
F. Anlagerungen an die S=C-Doppelbindung.

Die Additionen von Organo-Metall-Verbindungen an Schwefelkohlenstoff sollen hier nicht behandelt werden (siehe Vorbemerkung).

*Pyridinmethide*¹ lagern ohne Katalysator Schwefelkohlenstoff an zu wahrscheinlich betainartigen Körpern.



Möglicherweise handelt es sich hier um Autokatalyse. Denn durch Basen wird auch Wasserstoff von aliphatischen H—C-Bindungen zur Anlagerung aktiviert, wenn die Methyl- oder Methylengruppe durch die Nachbarschaft eines Carbonyls oder der Nitrogruppe reaktionsfähig ist. Als Katalysatoren sind **Natriummetall** und **Kaliumhydroxyd** angewandt worden.



Auch die aromatische >C-H -Gruppe läßt sich an Schwefelkohlenstoff anlagern. Da **Aluminiumchlorid** als Katalysator dient, muß aber die entstehende Dithiosäure vor weiterer Veränderung durch Veresterung einigermaßen geschützt werden. So erhält man aus Benzol, Äthylbromid und Schwefelkohlenstoff Dithiobenzoessäureester (rund 13% d. Th.)⁷, aus Phenetol und Schwefelkohlenstoff oder aus Phenol, Äthylbromid und Schwefelkohlenstoff das p-Oxyderivat desselben⁷ (55% d. Th. Rohausbeute). Die Naphtholäther dürften sich analog verhalten⁸.

G. Anlagerungen an die N=C-Doppelbindung.

Die zu solchen Anlagerungen befähigten Körper sind

1. Blausäure,
2. Verbindungen mit aktiver Methyl-, Methylen- oder Methingruppe,
3. aromatische >C-H -Gruppen.

¹ W. SCHNEIDER, K. GAERTNER, A. JORDAN: Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 522 (1924).

² C. KELBER: Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1252 (1910) (vom Autor unter Vorbehalt tautomer mit 2 SH-Gruppen formuliert).

³ E. WERTHEIM: J. Amer. chem. Soc. **53**, 4037 (1931).

⁴ H. APITSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 1599 (1904); **38**, 2888 (1905); **41**, 4028, 4039, 4047 (1908) [der Autor nimmt als erste Stufe unwahrscheinlicherweise nicht Anlagerung, sondern Kondensation an und formuliert dementsprechend $\text{O}:\text{C}(\cdot\text{RC}:\text{C}:\text{S})_2$].

⁵ E. FREUND: Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 542 (1919).

⁶ A. MICHAEL: J. prakt. Chem. (2) **35**, 453 (1887).

⁷ H. JÖRG: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1466 (1927).

⁸ Als Nebenreaktion beobachtet, nach Anm. 5 aber wohl falsch als Naphtholäthersäure formuliert, von R. O. DESAI, M. A. WALL: J. Univ. Bombay **5**, 73 (1936); Chem. Zbl. **1938 I**, 66.

Als Träger der N=C-Doppelbindung kommen in Betracht:

- a) Imine $R_1R_2C:NH$,
- b) Oxime $R_1R_2C:N \cdot OH$,
- c) SCHIFFSCHE Basen (Azomethine) $R_1 \cdot HC:N \cdot R_2$ oder ähnliche Verbindungen,
- d) Isocyanate $R \cdot N:C:O$,
- e) Senföle $R \cdot N:C:S$.

Die Anlagerung findet immer so statt, daß sich der Wasserstoff der gelösten H—C-Bindung an den Stickstoff der N=C-Doppelbindung begibt und der Kohlenstoff sich an den Kohlenstoff bindet. Bei den Vierringbildungen durch Addition zweier N=C-Doppelbindungsträger scheinen keine Fälle von Katalyse bekannt zu sein.

1. Anlagerung von Blausäure.

1a) Möglicherweise ist die Anlagerung von Blausäure an das Imin des Camphers¹ (ferner an Fenchimin und Menthimin) nach



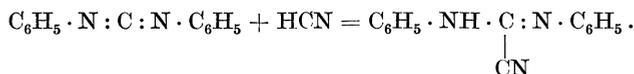
an einen bestimmten schwach sauren Bereich gebunden.

1b) Bei der Anlagerung von Blausäure an Acetoxim² (erste Stufe der Porpyrindinsynthese)



scheint ein Zusatz von **Pyridin** als Katalysator nach eigenen Beobachtungen günstigen Einfluß auf die Höhe und Regelmäßigkeit der Ausbeute zu haben.

1c) Carbodiphenylimid lagert Blausäure in Benzol³ langsamer an als Kaliumcyanid in wässriger alkoholischer Lösung⁴



Ob das nur Einfluß des Lösungsmittels oder Katalyse durch OH' oder CN' ist, ist nicht untersucht (siehe 1d). Bei Benzalanilin geht die Anlagerung glatt ohne Katalysatoren.

1d) Spuren alkalisch wirkender Reagenzien⁵ (**Soda**, **Natriumacetat**, **Kaliumcyanid**, **Pyridin**, **Chinolin**) rufen (bei Verdünnung mit Benzol) die Anlagerung von Blausäure an Phenylisocyanat hervor. $C_6H_5 \cdot N:C:O + HCN = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CN$. Ohne alkalischen Katalysator findet die Anlagerung nicht statt. Die Verdünnung mit Benzol ist notwendig, um andersartige Kondensation zu verhüten.

Diese Reagenzien sind jedoch für die Anlagerung von Blausäure an Methylisocyanat nicht zu benutzen. Das Methylamino-formyl-cyanid $CH_3NH \cdot CO \cdot CN$ erhält man durch Zutropfen von **Triäthylphosphin**⁶ zur ätherischen Lösung von wasserfreier Blausäure und Methylisocyanat.

Über die Fälle 1e, 2a und 2b scheinen keine Beobachtungen vorzuliegen.

¹ J. HOUBEN, E. PFANKUCH: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 586 (1927).

² R. KUHN: Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1535 (1935). — O. PILOTY: Ebenda **34**, 1870, 2354 (1901); **36**, 1283 (1903).

³ LAUBENHEIMER: Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 2157 (1880).

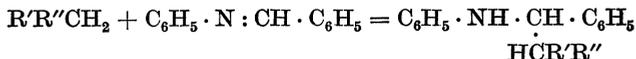
⁴ Geigy & Co.: DRP. 115169, Chem. Zbl. **1900 II**, 1140.

⁵ W. DIECKMANN, H. KÄMMERER: Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2977 (1905); **40**, 3737 (1907).

⁶ K. H. SLOTTA, R. TSCHESCHE: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1021 (1927).

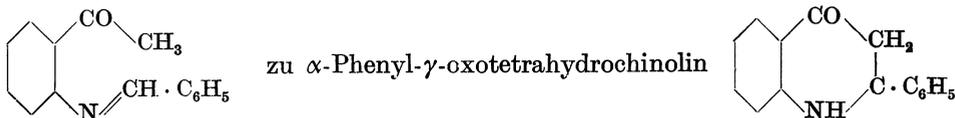
2. Anlagerung von Verbindungen mit aktiver Methyl-, Methylen- oder Methingruppe.

2c) Die Anlagerung von Verbindungen mit aktiven Methylgruppen usw. wie Acetessigester, Malonester, Cyanessigester, Benzoylessigester, Malonamid, Cyanacetamid, Acetondicarbonsäureester, Nitromethan, ferner β -Diketonen, aliphatischen Methylketonen, Acetophenon und Benzylketonen an Aldiminbasen wie Benzalanilin nach



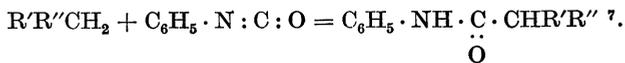
geht so leicht vonstatten, daß sich des öfteren ein Katalysatorzusatz erübrigt¹. Wenn jedoch das Reaktionsprodukt in verschiedenen desmotropen Formen erhältlich ist, muß man zur Synthese der einen Form häufig kleine Mengen basischer Katalysatoren wie Piperidin oder Natriumalkoholat zusetzen². Oftmals bleibt ein solcher Katalysatorzusatz fast bedeutungslos³. In anderen Fällen führt er dagegen zu weit über das Ziel der einfachen Anlagerung hinausführenden Kondensationen⁴.

Zur Anlagerung von Malonester an Carbodiphenylimid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ wurde etwas Natriumäthylat zugesetzt⁵, wobei jedoch nur eine der N=C-Doppelbindungen addiert. Ebenso ließ sich die Cyclisierung von Benzal-o-acetylanilin



durch Destillation mit etwas Alkali erreichen⁶.

2d) Auch Phenylisocyanat und andere Ester der Cyansäure lagern die unter 2c in der Aufzählung bis zu den β -Diketonen genannten Verbindungen unter Einwirkung alkalischer Katalysatoren leicht an.



Man kann die Alkaliolate in Äther oder Benzol zur Einwirkung bringen oder unter Zusatz von Alkali, von dem oft Spuren genügen, arbeiten. Bei alkylsubstituierten Acetessigestern oder Benzoylessigestern geht die Reaktion jedoch nicht. Nitromethan kann außer mit einem auch mit zwei Wasserstoffatomen reagieren, also Nitromalonsäure-dianilid bilden⁸. In manchen Fällen geben Eno-

¹ Schrifttum bis 1919 siehe z. B. Benzalanilin im BEILSTEIN. — C. LAZZARESCHI: Gazz. chim. ital. **67**, 371 (1937).

² F. E. FRANCIS: Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 937 (1903) (Acetessigester, Benzalanilin, Piperidin). — SCHIFF: Ebenda **31**, 608 (1898) (Benzoylessigester, Benzalanilin, Na-Äthylat).

³ F. E. FRANCIS, M. TAYLOR: J. chem. Soc. [London] **85**, 999 (1904) (Methylacetessigester, Benzalanilin, Piperidin oder Na-Äthylat). — CHR. MAYER: Bull. Soc. chim. France (3) **33**, 500 (1905) (Acetondicarbonsäureester, beide CH_2 -Gruppen an Benzalanilin, Piperidin in Benzol). — F. E. FRANCIS: J. chem. Soc. [London] **75**, 867 (1899); **77**, 1195 (1900) (Benzylphenylketon, Benzalanilin, Piperidin oder Na-Äthylat).

⁴ R. S. MORELLI, A. E. BELLARS: J. chem. Soc. [London] **83**, 1296 (1903) (Acetessigester, Benzalanilin, Na-Äthylat). — CHR. MAYER: Bull. Soc. chim. France (3) **33**, 499 (1905) (Acetondicarbonsäureester, Benzalanilin, Piperidin in Alkohol).

⁵ W. TRAUBE, A. EYME: Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 3177 (1899).

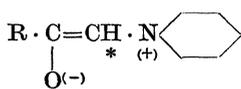
⁶ C. MANNICH, M. DANNEHL: Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1899 (1938).

⁷ Schrifttum bis 1919 siehe BEILSTEIN z. B. unter Phenylisocyanat, Naphthylisocyanat usw.

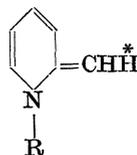
⁸ A. MICHAEL: Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 40 (1905). — W. STEINKOFF, H. M. DAEGE: Ebenda **44**, 499 (1911).

late aber auch Carbanilsäureester, indem sie sich wie Alkohole mit der Hydroxylgruppe anlagern.

Als autokatalytisch bewirkt wird man vielleicht die Addition von Enolbetainen¹

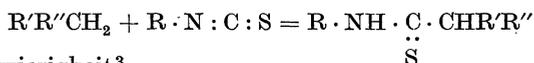


und von N-Alkyl-(methylendiohydropyridinen) und Chinidinen²



an Cyansäureester betrachten dürfen.

2e) Die Anlagerung der Alkalienolate der unter 2d genannten oder ähnlichen Verbindungen an beispielsweise Phenyl- oder β -Naphthyl-isothiocyanat nach



macht keine Schwierigkeit³.

3. Anlagerung von aromatischen >C—H -Gruppen.

Fälle, die unter 3a oder b gehören, scheinen nicht beobachtet zu sein.

3c) Aus Benzalanilin, Anilin und salzsaurem Anilin erhält man bei gewöhnlicher Temperatur [p-Amino-diphenylmethyl]phenylamin



indem sich in der üblichen Weise die p-CH-Gruppe des Anilins an die N=C-Doppelbindung anlagert⁴.

3d) Die Anlagerung von Benzol oder Naphthalin an Cyansäure, deren Reaktion in der Isoform hier wohl anzunehmen ist, gibt die Möglichkeit, Säureamide herzustellen. $H \cdot N : C : O + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot C(:O) \cdot NH_2$. Als Katalysator dient Aluminiumchlorid und Salzsäure, da die Salze der Cyansäure (z. B. Kaliumcyanat) angewendet werden⁵. Aluminiumchlorid ermöglicht ebenso die Anlagerung an Cyansäureester. Beispielsweise gibt Benzol und Phenylisocyanat Benzanilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ ⁶.

3e) In 3d) genau analoger Weise lassen sich mit Aluminiumchlorid aromatische reaktionsfähige >C—H -Gruppen an Senföle anlagern⁷, mehrwertige Phenole auch lediglich durch Chlorwasserstoff⁸.

¹ F. KRÖHNKE, H. KÜBLER: Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 538 (1937).

² W. SCHNEIDER, K. GAERTNER, JORDAN: Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 522 (1924).

³ D. E. WORRALL: J. Amer. chem. Soc. **39**, 697 (1917) (Na-Phenylacetylen, p-Toluylsenfö); **40**, 418, 422 (1918) (Natracetessigester, Phenyl- und β -Naphthylisothiocyanat); **59**, 1486 (1937) (Na-Phenylacetylen, Methyl- oder Allyl-isothiocyanat). — A. MICHAEL: J. prakt. Chem. (2) **35**, 450, 451 (1887) (Phenylsenfö, Malonester, Na-Äthylat in Alkohol). — S. RUHEMANN: J. chem. Soc. [London] **93**, 626 (1908) (Na-Cyanessigester, Na-Malonester, Phenylsenfö). — W. SCHLENK, H. HILLEMANN, I. RODLOFF: Liebigs Ann. Chem. **487**, 139 (1931) (Diphenylessigesterenolat, Diphenylacetaldehydenolat, Phenylsenfö).

⁴ Höchster Farbwerte: DRP. 106497, Chem. Zbl. **1900 I**, 740. — Die Addition des α -Naphthols mit der β -Stellung geht in wenig Benzol schon ohne Katalysator: BETTI: Gazz. chim. ital. **1930 II**, 305; **1931 II**, 193.

⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 584142, Friedländer **20**, 493.

⁶ R. LEUCKART: Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 873 (1885); J. prakt. Chem. (2) **41**, 306, 309, 310 (1890) (Phenylisocyanat und Benzol, Toluol, o-, p-, m-Xylol, Naphthalin, Diphenyl).

⁷ K. TUST, L. GATTERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 3528 (1892) (Anisol, Phenylsenfö). — F. MAYER, A. MOMBOUR: Ebenda **62**, 1921 (1929) (Phenylsenfö, Phenol, Resorcin, α -Naphthol in 2- und 4-Stellung).

⁸ P. KARRER, E. WEISS: Helv. chim. Acta **12**, 554 (1929).

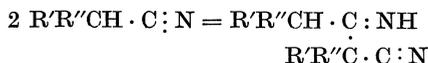
H. Anlagerungen an die N≡C-Dreifachbindung.

1. Dimerisation der Blausäure.

Frühere Angaben des Schrifttums, die Dimerisation der Blausäure führe zum Iminoformyleyanid, N:C·CH:NH, sind irrtümlich. Es entsteht Iminoformyl-carbylamin, C:N·CH:NH (bzw. seine Derivate), also keine neue C—C-Bindung¹.

2. Anlagerung aktivierter Methylen- oder Methingruppen.

a) Dimerisation von Nitrilen. Nach



entstehen durch Addition der aktivierten α -Methylen- oder Methingruppe Imine von β -Ketosäurenitrilen. Die Reaktion wird durch metallisches Natrium oder Natriumamid in weniger als äquivalenter Menge in Äther bewerkstelligt² oder mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung³ (siehe jedoch auch die möglicherweise einmal mit Vorteil anzuwendenden Katalysatoren unter 2c).

b) Die gleiche Reaktion der Anlagerung an die N:C-Dreifachbindung von seiten einer aktivierten H·C-Bindung läßt sich aber auch zwischen verschiedenen Molekülararten durchführen (z. B. Benzylcyanid³ bzw. α -Substitutionsprodukte⁴ desselben und Cyanessigester; Malonester und Dicyan⁵), wobei in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat gearbeitet wurde. Unter Umständen stellt die Anlagerung nur die erste Stufe weiterer Kondensation dar, wenn noch andere reaktionsfähige Gruppen im Molekül sind⁵. Die Anlagerung ist eine Gleichgewichtsreaktion⁶.

c) Dieselbe Anlagerung, innermolekular bei aliphatischen Dinitrilen angewandt, führte K. ZIEGLER⁷ zu auch technisch wichtigen Synthesen vielgliedriger Ringketone, die aus den zunächst entstehenden Iminonitrilen leicht zu erhalten sind. Bei diesen Synthesen war die Ausarbeitung des ZIEGLERschen Verfahrens, in aus theoretischen Überlegungen zu fordernder größtmöglicher Verdünnung zu arbeiten, Voraussetzung.

Alkali-alkyl-aryl-amide wie z. B. Natriummethylanilin dienen als Hilfsstoffe der Darstellungen. Erfordernis für ihre Wirksamkeit ist, daß die entsprechenden Amide ungefähr gleiche Wasserstoffbeweglichkeit haben wie die Nitrile am α -C-Atom, damit sich im Gleichgewicht die Monoalkali-Dinitrile bilden können, bei denen die Anlagerung eintritt. In den Patenten wird der Kreis der benützten Katalysatoren erweitert auf die allgemeine Formel $\text{R}' \text{R}'' \text{N} \cdot \frac{\text{Me}}{m}$, wobei R' und R'' Alkyl, Aralkyl, Aryl oder einen alicyclischen Rest, Me ein Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetall und m dessen Wertigkeit bedeuten. Genannt wird z. B. **Brom-Magnesium-diäthylamid**.

¹ J. HOUBEN: J. prakt. Chem., N. F. **105**, 13 (1922). — L. E. HINKEL und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] **1930**, 1834; **1935**, 674.

² E. v. MEYER: J. prakt. Chem. **38**, 336 (1888); **39**, 188 (1889); **52**, 81 (1895). — R. HOLTZWART: J. prakt. Chem. **39**, 230 (1889). — R. WACHE: Ebenda **39**, 245 (1889).

³ E. F. J. ATKINSON, J. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] **89**, 1906 (1906).

⁴ H. W. THOMPSON: J. chem. Soc. [London] **1932**, 1830.

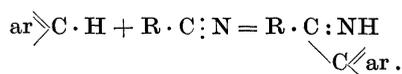
⁵ W. TRAUBE: Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 191, 2946 (1898); **35**, 4123 (1902). — W. TRAUBE, HOEPNER: Liebigs Ann. Chem. **332**, 118, 123 (1904).

⁶ E. H. INGOLD: J. chem. Soc. [London] **125**, 1319 (1924).

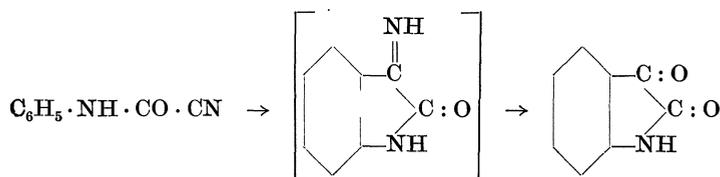
⁷ K. ZIEGLER und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **504**, 94 (1933); **512**, 164 (1934); **513**, 43 (1934); Ber. dtsh. chem. Ges., Teil A **67**, 149 (1934). — Schering-Kahlbaum AG. (Erfinder K. ZIEGLER): DRP. 591 269, Chem. Zbl. **1934** II, 1214; DRP. 620 904, ebenda **1936** II, 703; DRP. 652 862, ebenda **1938** I, 3275.

3. Anlagerung der aromatischen >C—H -Gruppe.

In der durch Aluminiumchlorid nach FRIEDEL-CRAFTS oder durch Zinkchlorid herbeigeführten Reaktion zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Phenoläthern oder Heterocyclen einerseits — Blausäure, Dicyan, aliphatischen oder aromatischen Nitrilen oder Rhodaniden andererseits oder verwandten intramolekularen Reaktionen liegt, soweit sich die Aldimino- oder Ketimidostufe fassen läßt, formal eine Anlagerung der aromatischen >C—H -Gruppe an die N:C -Dreifachbindung vor.

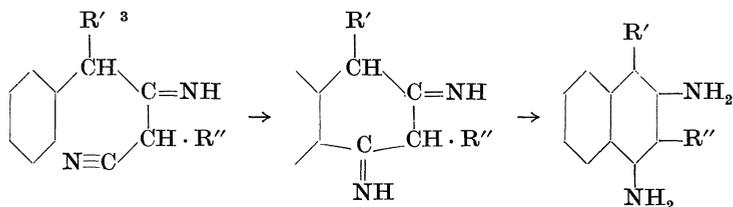


Diese Reaktion ist z. B. auch als erste Stufe der mit Aluminiumchlorid durchgeführten Isatinsynthese aus Cyanformaniliden anzunehmen¹.



Den Endprodukten entsprechend sind diese Reaktionen im Beitrag HOPFF (siehe S. 488) behandelt. Ferner sei auf die die Literatur vollständig enthaltende Monographie „Aluminiumchlorid in der organischen Chemie“ von G. KRÄNZLEIN, 3. Aufl. bearbeitet von P. KRÄNZLEIN, 1939 hingewiesen.

Hier zu erwähnen bleibt jedoch noch, daß bei der Synthese von Diaminonaphthalinen innermolekulare Ringschlüsse auch durch konzentrierte Schwefelsäure bekannt sind, die Anlagerungen von aromatischen $\text{H}\cdot\text{C}$ -Gruppen an die N:C -Dreifachbindung darstellen².



J. Anlagerung an die Enden eines aufgespaltenen Ringkohlenwasserstoffes.

Die Reaktion von Kohlenoxyd und Cyclohexan fiel unter E, ist aber nicht dort, sondern von HOPFF (siehe S. 479) bei den FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktionen behandelt.

Es sind bisher nur Anlagerungen von aromatischen >C—H -Gruppen an die Enden von aufgespaltenen Cycloparaffinen bekannt geworden, also Alkylierungen

¹ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 541 924, Chem. Zbl. 1932 II, 778.

² E. F. J. ATKINSON, J. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] 89, 1906 (1906). — H. W. THOMPSON: Ebenda 1932, 1830.

³ Erhalten aus zwei gleichen oder ungleichen Nitrilen mit Na-äthylat, siehe H. 2, S. 399.

von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Daß die Reaktionen in diesem Sinne verlaufen, nicht etwa über eine Isomerisierung zu Olefinen, geht daraus hervor, daß die n-Alkyl-aromaten entstehen (z. B. Cyclopropan + Benzol → n-Propylbenzole), während die Alkylierung mit Olefinen Iso-alkyl-aromaten ergibt (siehe A I 3, 350).

Als Katalysatoren dienen Aluminiumchlorid¹, Zirkonchlorid¹ und Fluorwasserstoff². Je nach den Bedingungen kann die Alkylierung verschieden weit getrieben werden, beim Benzol bis zur Hexasubstitution. Selbstverständlich entstehen immer Gemische benachbarter Alkylierungsstufen.

Bei den untersuchten Anlagerungen von Cyclopropan, Cyclobutanen und Cyclopentan an Benzol mittels Aluminiumchlorid¹ oder Zirkonchlorid reagierte das erste schon bei 0°, das dritte erst bei 150°, einer Temperatur, die schon zu Komplikationen führte. Methylcyclobutan gab hauptsächlich Isoamylbenzol. Ferner wurde 2-Methylnaphthalin propyliert.

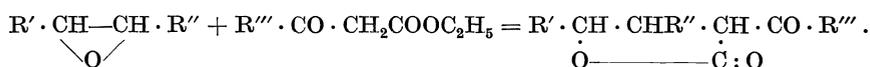
Fluorwasserstoff wurde als Katalysator zur Alkylierung von Benzol mittels Cyclopropan verwendet². Man erhielt 42% Mono-, 20% Di- und 3% Tri-propylbenzol.

K. Anlagerungen unter Lösung einer O—C-Bindung.

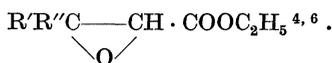
Die Bildungen von C—C-Bindungen unter Spaltung von O—C-Bindungen, die auf Umlagerungsreaktionen beruhen, wie sie z. B. bei Enoläthern, Phenoläthern, Benzilsäure, der Salicylsäuresynthese, der FRIÈSschen Verschiebung vorkommen, sind nicht Gegenstand dieses Abschnitts. Sie sind im Kapitel Umlagerungen (siehe I. Bandhälfte, S. 192) behandelt.

1. Anlagerung an Alkylenoxyde und Äther.

Körper mit aktiver Methylengruppe wie Malonester^{3–6}, Acetessigester^{5, 6}, Cyanessigester^{4, 6}, Acetondicarbonsäureester⁴, Benzoylessigester⁴, β -Diketone⁴ können in alkoholischer Lösung durch Na-Äthylat, also wohl in Form ihrer Na-Enolate, an den Äthylenoxydriehg unter Ringaufspaltung angelagert werden. Falls ein Ester benutzt wird, kondensiert sich die Carbäthoxylgruppe unter den Reaktionsbedingungen gleichzeitig mit der entstandenen Hydroxylgruppe unter Bildung des γ -Lactons.



Als Träger des Äthylenoxydringes wurde dieses selbst angewendet³, ferner Epichlorhydrin^{3, 4}, Cyclohexenoxyd⁵, Methylcyclohexenoxyd⁵ und verschiedene Glycidsäureester



¹ A. V. GROSSE, V. N. IPATIEFF: J. org. Chemistry **2**, 447 (1937). — Universal Oil Products Co.: F. P. 830037, Chem. Zbl. 1938 II, 3609.

² J. H. SIMONS, S. ARCHER, E. ADAMS: J. Amer. chem. Soc. **60**, 2955 (1938).

³ W. TRAUBE, E. LEHMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 720 (1899); **34**, 1971 (1901).

⁴ A. HALLER: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **132**, 1459 (1901). — A. HALLER, G. BLANC: Ebenda **142**, 1471 (1906).

⁵ A. KÖTZ, W. HOFFMANN: J. prakt. Chem. (2) **110**, 105 (1925).

⁶ G. W. TSCHELINZEW, J. D. OSSETRONSA: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. **7** (69), 2373 (1937); Chem. Zbl. 1938 II, 845.

Durch Aluminiumchlorid kann man aber auch die Anlagerung von aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen bewirken. So erhielt man n-Heptylalkohol aus Äthylenoxyd und n-Pentan, β -Cyclohexyläthanol aus Cyclohexan und Äthylenoxyd¹.

Auch die aromatische $\gg C \cdot H$ -Gruppe läßt sich mittels Aluminiumchlorid an den Äthylenoxydring addieren. Das künstliche Rosenöl, der β -Phenyläthylalkohol, wird so aus Benzol und Äthylenoxyd gewonnen².

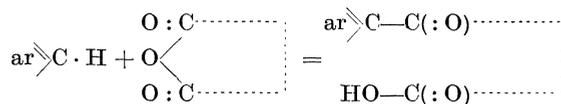
Endlich gehört die Spaltung einer Ätherbindung durch die Einwirkung von Säurechloriden und Zink³ hierher, die z. B. bei Acetylchlorid und Dioxan im Endeffekt unter Anlagerung des Acetylchlorids als Cl- und CH_3CO - an die Bruchstücke des Dioxans $-CH_2CH_2-$ und $-OCH_2CH_2O-$ zu Dichloräthylen und Glykoldiacetat führt.

2. Anlagerung an Lactone.

Die von WISLICENUS und anderen beobachtete Anlagerung von Kaliumcyanid an γ -Lactone in der Hitze wird man kaum als katalytisch bedingt betrachten dürfen⁴.

3. Anlagerung an Säureanhydride 2-basischer Säuren.

Hierhin sind an und für sich alle mit Aluminiumchlorid nach FRIEDEL und CRAFTS oder mit anderen Kondensationsmitteln ausgeführten Synthesen von Ketosäuren zu rechnen, bei denen Dicarbonsäureanhydride benützt werden.



Was im Beitrag von HOPFF (siehe S. 470) über diese Ketonsynthesen mit beliebigen Säureanhydriden bezüglich des Reaktionsverlaufes, der Möglichkeit der Verwendung anderer Katalysatoren wie Berylliumchlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphorpentoxyd, Metaphosphorsäure gesagt ist, ist auch für diesen speziellen Fall der Kondensation von Dicarbonsäuren zu berücksichtigen und soll hier nicht wiederholt werden. Auch was die Kombinationsmöglichkeiten der verschiedenen hier interessierenden Anhydride von Dicarbonsäuren wie der Phthalsäure, Naphthalsäure, Diphensäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen usw. (z. B. Synthesen von Anthrachinonderivaten, von krebserrregenden Substanzen usw.) betrifft, werde dort nachgelesen. Noch vollständiger ist der Stoff in G. KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 3. Aufl. bearbeitet von P. KRÄNZLEIN, 1939 behandelt.

Hinzuweisen ist dagegen noch darauf, daß das von H. MEERWEIN⁵ benützte Kondensationsmittel Bortrifluorid, das einerseits oft mit Vorteil Aluminiumchlorid bei den Ketonsynthesen aus Carbonsäureanhydriden und aromatischen $\gg C \cdot H$ -Gruppen zu ersetzen vermag, andererseits darüber hinaus zur Synthese

¹ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 594 968, Friedlaender 20, 182.

² I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 594 968, Friedlaender 20, 182. — Givaudan-Delawanna Inc.: Amer. P. 2 013 710, Chem. Zbl. 1936 I, 2440. — Calco Chemical Co.: Amer. P. 2 125 490, ebenda 1939 I, 797.

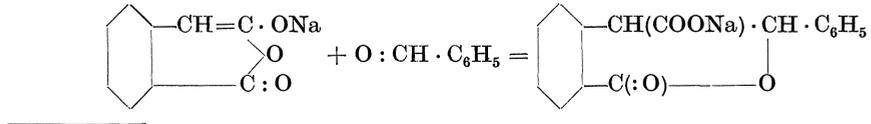
³ G. A. VARVOGLIS: Praktika Akad. Athenon 13, 42 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 1395 (der tatsächliche Reaktionsweg ist ungeklärt); Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2391 (1937).

⁴ WISLICENUS: Liebigs Ann. Chem. 233, 113 (1886). — BLAISE: Bull. Soc. chim. France (3) 29, 335 (1903); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 124, 89 (1897). — BLANC: Bull. Soc. chim. France (3) 33, 886, 904 (1905); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 138, 579 (1904); 141, 203 (1905).

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 411 (1933); J. prakt. Chem. (2) 141, 156 (1934).

von 1,3-Diketonen aus Methylketonen und Säureanhydriden diente, zweifellos auch bei analogen Kondensationen mit Dicarbonsäureanhydriden zu verwenden sein wird, was noch nicht geschehen zu sein scheint.

Als interessanter Sonderfall ist endlich noch die Kondensation von Homophthalsäure-anhydrid und Benzaldehyd¹ zum Lacton der α -Oxybenzyl-homophthalsäure zu erwähnen, die mittels **Triphenylmethyl-Natrium** über das Natriumenolat des Homophthalsäureanhydrids führt.



¹ EUG. MÜLLER: Liebigs Ann. Chem. **491**, 251 (1931). — EUG. MÜLLER, H. GAWLICK, W. KREUTZMANN: Ebenda **515**, 97 (1935) (auch Nitrobenzaldehyd, o-Methoxy- und p-Dimethylaminobenzaldehyd).

Kondensation, II. Teil.

Kondensation unter Bildung von C—C-Bindungen bei gleichzeitiger Abspaltung von Atomen oder Gruppen.

Kondensation unter Abspaltung von Wasser.

Von

H. A. WEIDLICH, Berlin.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Kondensation von sauerstoffhaltigen und aromatischen Verbindungen	405
1. Wasserabspaltung zwischen <i>Alkoholen</i> und aromatischen Verbindungen .	405
a) Aliphatische Alkohole und Kohlenwasserstoffe, Phenole, Amine	405
b) Aromatische Alkohole und Kohlenwasserstoffe, Phenole, Amine	407
c) Cyclodehydratation	408
2. Wasserabspaltung zwischen <i>Aldehyden bzw. Ketonen</i> und aromatischen Verbindungen	411
a) Aldehyde bzw. Ketone und aromatische Kohlenwasserstoffe	411
b) Aldehyde bzw. Ketone und Phenole bzw. Phenoläther	416
c) Aldehyde bzw. Ketone und aromatische Amine	419
d) ELBSSche Kondensation	420
3. Wasserabspaltung zwischen <i>Säuren bzw. Anhydriden</i> und aromatischen Verbindungen	421
a) Carbonsäuren und Kohlenwasserstoffe, Phenole, Amine	421
b) Säureanhydride und Phenole, Amine	425
II. Kondensation von sauerstoffhaltigen und aliphatischen Verbindungen	427
1. Wasserabspaltung zwischen <i>Alkoholen</i> und Kohlenwasserstoffen	427
2. Wasserabspaltung zwischen <i>Aldehyden bzw. Ketonen</i> und reaktionsfähigen Methylengruppen	427
a) Aldehyde bzw. Ketone und Kohlenwasserstoffe	428
b) Aldehyde und Alkohole	431
c) Aldehyde und Aldehyde	431
d) Aldehyde und Ketone	432
e) Ketone und Ketone	435
f) Aldehyde und Ketone und Amine	438
g) Aldehyde bzw. Ketone und Carbonsäuren bzw. Derivate	439
h) Aldehyde bzw. Ketone und Nitrile	442
3. Wasserabspaltung zwischen <i>Säuren bzw. Anhydriden</i> und aliphatischen Verbindungen	443
a) Säuren und Kohlenwasserstoffe	443
b) Säureanhydride und reaktionsfähige Methylengruppen	443

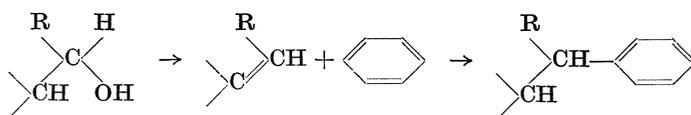
I. Kondensation von sauerstoffhaltigen und aromatischen Verbindungen.

1. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und aromatischen Verbindungen.

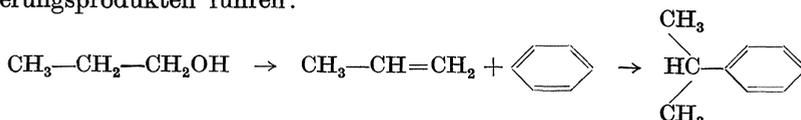
a) Aliphatische Alkohole und Kohlenwasserstoffe, Phenole, Amine.

Aromatische Kohlenwasserstoffe kondensieren sich mit Alkoholen ebenso wie ihre Halogen- oder Nitroderivate usw. unter Bildung von alkylierten Aromaten. Die Reaktion erfolgt unter dem Einfluß zahlreicher wasserentziehender Mittel wie konzentrierte oder 80proz. H_2SO_4 ¹, HF ², P_2O_5 , ZnCl_2 , AlCl_3 ³, BF_3 ⁴, BeCl_2 ⁵ usw.

Bei der Mehrzahl der Fälle dieser technisch überaus wichtigen Reaktion erfolgt wohl dabei primär Dehydratation des Alkohols zum Olefin, und dieses kondensiert dann mit der aromatischen Verbindung:

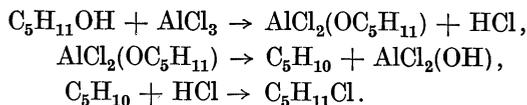


Die Tatsache, daß auch Olefine und ebenso alle Substanzen, die zur Bildung von Olefinen befähigt sind, wie Äther, Ester und Halogenverbindungen⁶, die gleiche Reaktion zeigen, spricht für den angegebenen Verlauf. Als Beweis wurde ferner die Tatsache angeführt, daß Alkohole mit gerader Kette zu verzweigten Alkylierungsprodukten führen:



In Übereinstimmung damit steht die Tatsache, daß Methylalkohol nicht reagiert und Äthylalkohol sich nur bei höherer Temperatur unter Druck umsetzt⁷.

Noch ein zweiter Reaktionsmechanismus kann bei der Umsetzung von Alkoholen mit Aromaten angenommen werden. Wird nämlich als kondensierendes Agens AlCl_3 , BF_3 , BeCl_2 usw. benutzt, so ist primär mit der Entstehung der Komponenten einer normalen FRIEDEL-CRAFTSschen Synthese zu rechnen^{3, 3, 5}, z. B.:



Bei Verwendung von AlCl_3 zur Kondensation werden bei tertiären und cyclischen Alkoholen $\frac{1}{2}$ Mol, bei sekundären 1 Mol und bei primären Alkoholen 1,5—2 Mol AlCl_3 vorteilhaft angewendet; unter diesen Bedingungen gelingt

¹ MEYER, BERNHAUER: Mh. Chem. **53/54**, 721 (1929).

² CALCOTT, TINKER, WEINMAYR: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1010 (1939).

³ ZUKERWANIK: Chem. Zbl. **1936 II**, 2896.

⁴ MCKENNA, SOWA: J. Amer. chem. Soc. **59**, 470 (1937).

⁵ BREDERECK, LEHMANN, SCHÖNFELD, FRITZSCHE: Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1414 (1939).

⁶ Zum Beispiel KANE, LOWY: J. Amer. chem. Soc. **58**, 2605 (1936). — BOWDEN: Ebenda **60**, 645 (1938). — MCKENNA, SOWA: Ebenda **59**, 1204 (1937). — SIMONS, ARCHER, RANDALL: Ebenda **61**, 1821 (1939).

⁷ Vgl. aber das Verhalten von Benzylalkohol, S. 408.

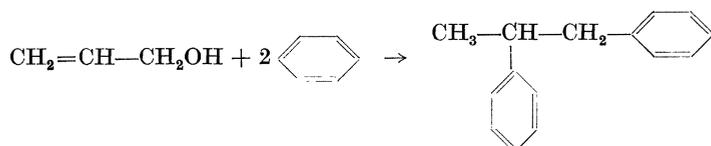
⁸ NORRIS, STURGIS: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1413 (1939).

es, Methylalkohol zwar nicht mit Benzol, wohl aber mit Toluol zur Umsetzung zu bringen¹.

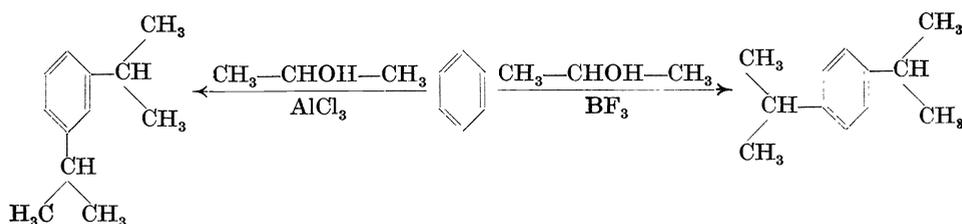
Bei Anwendung von BF_3 wirken Zusätze von wasserentziehenden Mitteln, wie H_2SO_4 , P_2O_5 oder Benzolsulfosäure, beschleunigend².

Wasserfreie Fluorwasserstoffsäure bewährt sich gut zur Kondensation von Alkoholen von mindestens 3 C-Atomen; außer mit aromatischen Kohlenwasserstoffen tritt auch mit aromatischen Aminen, Phenolen (ohne Ätherbildung), Phenoläthern, Carbonsäuren, Sulfosäuren usw. glatte Kondensation ein; die Reaktionstemperatur liegt bei etwa 20° . Nebenreaktionen wie die Sulfurierung bei Verwendung von H_2SO_4 treten nicht auf³.

Unter der Einwirkung von H_2SO_4 oder besser HF entsteht aus Allylalkohol und Benzol 1,2-Diphenylpropan^{3, 4}:



Neben der Monoalkylierung kann auch noch ein zweites Mol Alkohol an den aromatischen Ring kondensiert werden. Bei der Verwendung von AlCl_3 sind die auftretenden Dialkylbenzole meist *m*-Verbindungen; mit H_2SO_4 oder BF_3 erhält man neben wenig *o*- vor allem die *p*-Verbindungen^{2, 5}, z. B.:



Das gleiche gilt, wenn man von monosubstituierten Benzolen ausgeht. Bei Verwendung von 80proz. H_2SO_4 erfolgt der Eintritt des neuen Alkylrestes bevorzugt in *p*-Stellung, weniger in *o*-Stellung. Ist die *p*-Stellung besetzt und sind gleichzeitig stark negativierende Gruppen vorhanden (z. B. Dichlorbenzol, *p*-Kresol), so findet keine Alkylierung statt. Eine Nitro- und Amingruppe, ebenso die Sulfosäuregruppe hemmen die Reaktion, positivierende Gruppen heben diesen Einfluß wieder auf. So kann man Toluolsulfosäure alkylieren, nicht aber Benzolsulfosäure³.

In gleicher Weise wie die Kohlenwasserstoffe können auch *Phenole* und *Phenoläther* mit Alkoholen in Gegenwart von 80proz. H_2SO_4 ⁶, ZnCl_2 ⁷, H_3PO_4 , HF ³, AlCl_3 ⁸, BF_3 ⁹, FeCl_3 , MgCl_2 , HClO_4 , primärem Alkalisulfat, Al_2O_3 usw. alkyliert

¹ ZUKERWANIK c. s.: Chem. Zbl. 1938 I, 578, 579.

² TOUSSAINT, HENNION: J. Amer. chem. Soc. 62, 1145 (1940).

³ CALCOTT, TINKER, WEINMAYR: J. Amer. chem. Soc. 61, 1010 (1939).

⁴ SIMONS, ARCHER: J. Amer. chem. Soc. 61, 1521 (1939).

⁵ MEYER, BERNHAUER: Mh. Chem. 53/54, 721 (1929). — MCKENNA, SOWA: J. Amer. chem. Soc. 59, 470 (1937).

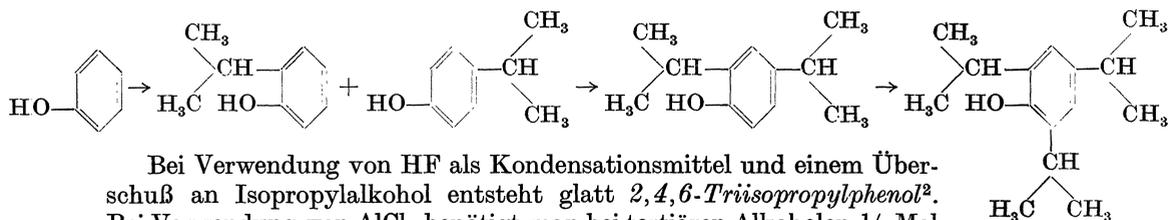
⁶ MEYER, BERNHAUER: Mh. Chem. 53/54, 733 (1929).

⁷ LIEBMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 1842 (1886). — MCGREAL, NIEDERL: J. Amer. chem. Soc. 57, 2625 (1935).

⁸ HUSTON, HSIEH: J. Amer. chem. Soc. 58, 439 (1936). — ZUKERWANIK, NASAROWA: Chem. Zbl. 1937 II, 1363.

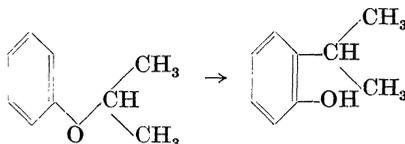
⁹ SOWA, HENNION, NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 57, 709 (1935).

werden. Während Methyl- und Äthylalkohol auf Phenole im allgemeinen nur veräthernd einwirken¹, entstehen mit Propyl- wie mit Isopropylalkohol die gleichen Isopropylphenole:



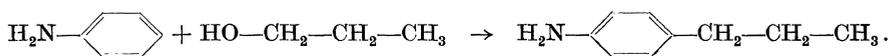
Bei Verwendung von HF als Kondensationsmittel und einem Überschuß an Isopropylalkohol entsteht glatt *2,4,6-Trisopropylphenol*². Bei Verwendung von AlCl_3 benötigt man bei tertiären Alkoholen $\frac{1}{2}$ Mol AlCl_3 , bei sekundären und primären Alkoholen 2 Mol AlCl_3 und höhere Temperatur. Es entstehen bevorzugt die p-Verbindungen⁴.

In Analogie zur Anwendung von Äthern und Estern zur Alkylierung können Phenoläther unter Einwirkung von AlCl_3 oder BF_3 zu den entsprechenden Alkylphenolen umgewandelt werden; so entsteht z. B. beim Einleiten von 3proz. BF_3 in Isopropylphenyläther bei 85° o- (und wenig p-) *Isopropylphenol*⁴:



Aromatische *Amine* verhalten sich bei der Kondensation mit aliphatischen Alkoholen ebenso wie die Phenole. Als Zwischenprodukt der Reaktion muß man N-Alkylverbindungen annehmen. Als Kondensationsmittel wurden ZnCl_2 , P_2O_5 ⁵, HF ² benutzt. Die Alkylgruppe besetzt die p-Stellung, falls diese besetzt ist, die o-Stellung.

Interessanterweise treten bei der Alkylierung von Anilin mit n-Alkoholen beim Erhitzen mit ZnCl_2 , ZnBr_2 , CoCl_2 usw. *nicht* die verzweigten Alkylderivate auf, wie dies bei der Alkylierung der Kohlenwasserstoffe und Phenole der Fall ist (siehe oben); es entsteht z. B. aus n-Propylalkohol und Anilin *n-Propylanilin*⁶.



b) Aromatische Alkohole und Kohlenwasserstoffe, Phenole, Amine.

Leichter noch als mit aliphatischen Alkoholen kondensieren sich aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole und Amine mit *aromatischen* Alkoholen. Als Kondensationsmittel kommen die gleichen wie bei den aliphatischen in Betracht: H_2SO_4 , P_2O_5 , SnCl_4 , ZnCl_2 , H_3PO_4 , AlCl_3 , BF_3 , BeCl_2 usw. Da die Kondensation von Aldehyden mit Aromaten über die Hydrole als Zwischenprodukt verläuft, die dann weiter kondensieren können, ist diese Umsetzung erst im betreffenden Abschnitt (S. 411) abgehandelt. Hier sollen nur wenige Beispiele erwähnt werden. So kondensiert sich Benzylalkohol unter Einwirkung der ver-

¹ Siehe Anm. 9, S. 406.

² Siehe Anm. 3, S. 406.

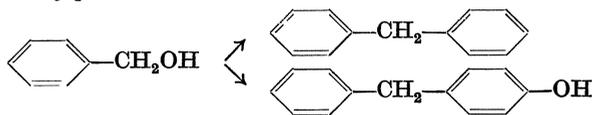
³ Siehe Anm. 8, S. 406.

⁴ SMITH: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1419 (1934). — CROXALL, SOWA, NIEUWLAND: Ebenda **56**, 2054 (1934).

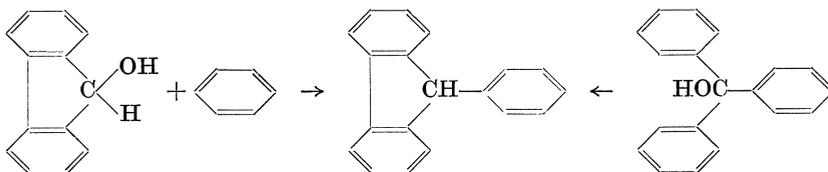
⁵ LOUIS: Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 105 (1883). — REILLY, HICKINBOTTOM: J. chem. Soc. [London] **117**, 110 (1920).

⁶ WILLGERODT: Liebigs Ann. Chem. **327**, 301 (1903). — HICKINBOTTOM: J. chem. Soc. [London] **1930**, 1562.

schiedensten Kondensationsmittel mit Benzol glatt zu *Diphenylmethan*¹, mit Phenol zum *p-Benzylphenol*².

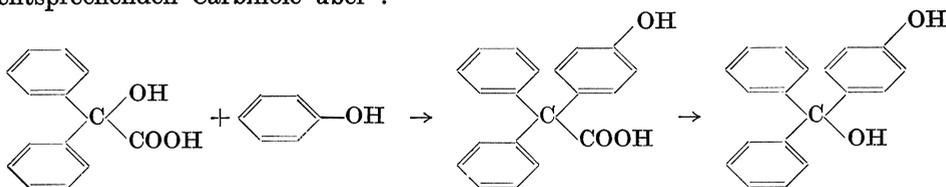


Noch leichter reagieren sekundäre aromatische Alkohole wie Benzhydrol. Auch Fluorenalkohol ist der gleichen Umsetzung zugänglich; so entsteht beim Erhitzen von Benzol mit Fluorenalkohol in Gegenwart von P_2O_5 *9-Phenylfluoren*³.

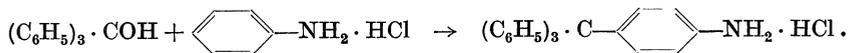


Die gleiche Substanz wird durch eine andersartige Dehydratation gewonnen beim Erhitzen von Triphenylcarbinol mit **krystallisierter Phosphorsäure**⁴.

Hierher gehört auch die Kondensation von *Benzilsäure* mit Phenolen, die unter der Einwirkung von SnCl_4 verläuft. Die entstehenden tertiären Carbonsäuren verlieren in konzentrierter H_2SO_4 leicht Kohlenoxyd und gehen in die entsprechenden Carbinole über⁵:



Mit aromatischen *Aminen* kondensieren sich aromatische Alkohole ebenfalls leicht; neben den üblichen kondensierenden Agenzien bewährte sich die Umsetzung der salzsauren Amine mit den Alkoholen in siedendem Eisessig. So entsteht *4-Aminotetraphenylmethan* aus Triphenylcarbinol und salzsaurem Anilin⁶:



c) Cyclodehydratation.

Die Kondensation von Carbinolen mit aromatischen Ringen kann auch intramolekular erfolgen, wobei Ringschluß eintritt. Diese „Cyclodehydratation“ hat vor allem bei der Synthese (partiell hydrierter) kondensierter Ringsysteme vielfache Anwendung gefunden. Als Kondensationsmittel bewährten sich 85proz.

¹ Siehe z. B. MEYER, BERNHAUER: Mh. Chem. 53/54, 721 (1929). — BREDERECK, LEHMANN, SCHÖNFELD, FRITZSCHE: Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1414 (1939).

² HUSTON: J. Amer. chem. Soc. 46, 2775 (1924). — ZUKERWANIK, NASAROWA: Chem. Zbl. 1937 I, 579.

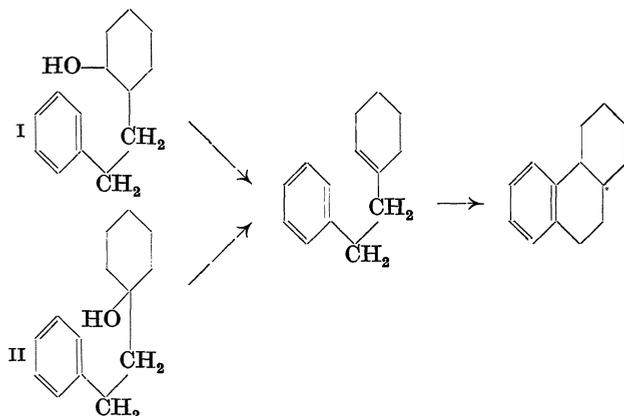
³ HEMLIAN: Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 202 (1878).

⁴ KLIEGL: Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 287 (1905).

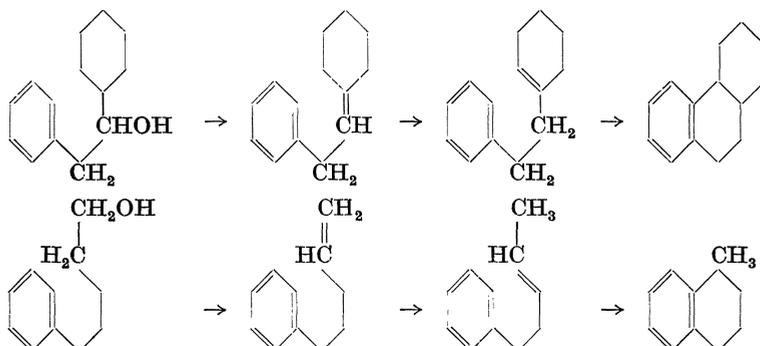
⁵ BISTRZYCKY c. s.: Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 3065, 3073 (1901). — GEIPERT: Ebenda 37, 664 (1904).

⁶ ULLMANN c. s.: Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 407 (1903); 37, 75 (1904). — BATTEGAY, KAPPELER: Bull. Soc. chim. France (4) 35, 992 (1924).

H_2SO_4 ¹, P_2O_5 ^{2, 3}, SnCl_4 , AlCl_3 ⁴, bei primären Alkoholen auch H_3PO_4 ⁵. Es entstehen zunächst Olefine, die sich dann an den aromatischen Ring addieren. So ist es zu verstehen, daß aus den isomeren Alkoholen I und II das gleiche *as-Octahydrophenanthren* entsteht^{3, 4, 6}.

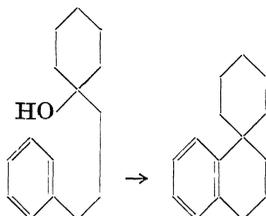


Auch eine sekundäre Verlagerung der Doppelbindung in die begünstigteste Stellung wurde beobachtet^{1, 5}.



Größere als 6-Ringe entstehen bei der Cyclodehydratation nicht.

Eine Nebenreaktion bei der Cyclodehydratation ist die Bildung von *Spiranen*^{1, 6}, die unter Umständen zur Hauptreaktion werden kann: Bei der Kondensation von Phenyl-propyl-cyclanol mittels 85proz. H_2SO_4 erhält man ausschließlich Spirane; z. B. aus γ -Phenyl-propylcyclohexanol-1 *Spirocyclohexan-1,1-tetralin*¹.



¹ PERLMAN, DAVIDSON, BOGERT: J. org. Chemistry 1, 288, 300 (1936).

² VAN DE KAMP, MOSETTIG: J. Amer. chem. Soc. 58, 1062 (1936).

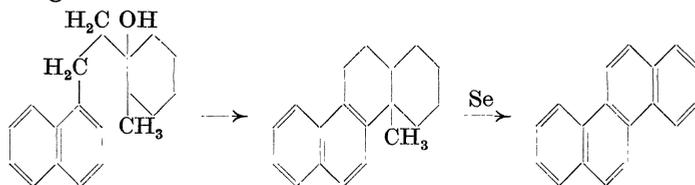
³ BARDHAN, SENGUPTA: J. chem. Soc. [London] 1932, 2520.

⁴ COOK, HEWETT: J. chem. Soc. [London] 1933, 1098.

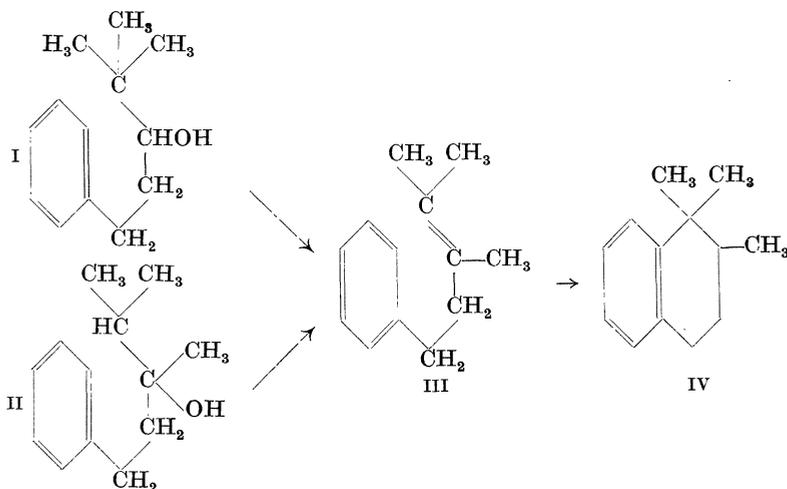
⁵ ROBLIN, DAVIDSON, BOGERT: J. Amer. chem. Soc. 57, 151 (1935).

⁶ PERLMAN, BOGERT: J. Amer. chem. Soc. 59, 2534 (1937).

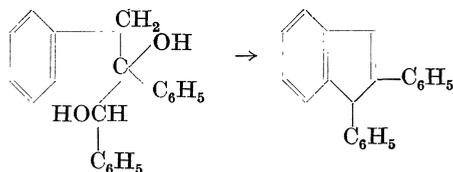
Die Bildung von Spiranen unterbleibt jedoch bei 2-Methylcyclanol^{1, 2, 3}, wovon bei Synthesen von aromatischen kondensierten Systemen Gebrauch gemacht wird, da die dabei entstehenden angulären Methylgruppen bei nachfolgender Selendehydrierung eliminiert werden. Als Beispiel sei eine *Chrysen*-Synthese von COOK³ angeführt:



Die Bedingungen, unter denen derartige Cyclodehydratationen verlaufen, sind die gleichen, die bei Alkoholen, die die Hydroxylgruppe einem quaternären C-Atom benachbart tragen, zu einer WAGNERSchen Umlagerung führen. So erklärt es sich, daß man aus I den gleichen Kohlenwasserstoff IV erhält wie aus II, indem intermediär das Olefin III entsteht⁴:



Ähnliche Cyclodehydratationen wurden auch mit *Glykolen* durchgeführt. So bilden sich aus aromatischen substituierten Pinakonen bei Einwirkung von P_2O_5 oder Acetylchlorid unter Abspaltung von 2 Mol H_2O Indenderivate⁵:



Hierher gehört auch die Synthese von substituierten Phenanthrenen von BRADSHER⁶. Danach entsteht *9-Phenylphenanthren* durch Kochen von 1-Phenyl-

¹ Siehe Anm. 1, S. 409.

² COOK c. s.: J. chem. Soc. [London] 1934, 653, 1727.

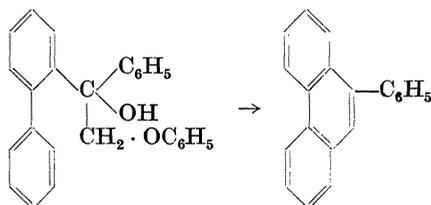
³ COOK, HASLEWOOD, ROBINSON: J. chem. Soc. [London] 1935, 667.

⁴ PRICE, DAVIDSON, BOGERT: J. org. Chemistry 2, 540 (1938). — Vgl. auch KON, NARRACOTT: J. chem. Soc. [London] 1938, 672.

⁵ BLUM-BERGMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 109 (1932); J. chem. Soc. [London] 1938, 723.

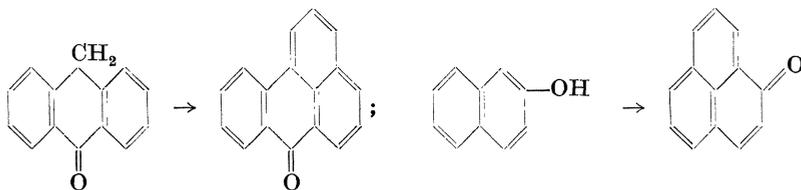
⁶ BRADSHER c. s.: J. Amer. chem. Soc. 60, 2960 (1938); 61, 1524 (1939).

1-(2-biphenyl)-2-phenoxyäthanol-1 mit Essigsäure und HBr unter Abspaltung von H_2O und Phenol:

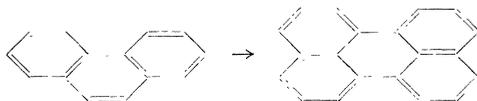


Erhebliche technische Bedeutung kommt der Kondensation von aromatischen Ketonen bzw. Phenolen kondensierter Ringsysteme mit *Glycerin* in Gegenwart von H_2SO_4 oder $ZnCl_2$ zu. Da die Kondensation mit einer Oxydation verbunden ist, bewährte sich der Zusatz eines Oxydationsmittels, wie z. B. p-Nitrobenzolsulfosaures Natrium¹.

So wurde aus Anthranol oder Anthrachinon *Benzanthron*² dargestellt, aus β -Naphthol *Perinaphthindon*¹.



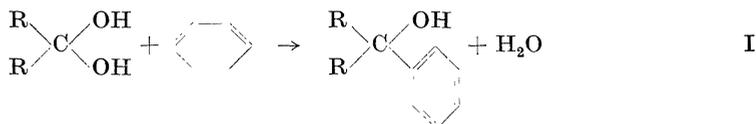
Auch mit Kohlenwasserstoffen tritt diese Kondensation ein; an Stelle von Glycerin kann mit Vorteil *Acrolein* Verwendung finden; als Kondensationsmittel bewährte sich **Fluorwasserstoffsäure** bei 20^0 auch in Fällen, bei denen H_2SO_4 versagte. So erhält man bei der Kondensation von Phenanthren mit Acrolein in Gegenwart von HF *Perylen*³:



2. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden (bzw. Ketonen) und aromatischen Verbindungen.

a) Aldehyde bzw. Ketone und Kohlenwasserstoffe.

Die Kondensation zwischen einer Carbonylgruppe und einem aromatischen Ring erfolgt zunächst nach dem Schema der *Aldolkondensation*, so daß hier von einer Wasserabspaltung nicht die Rede sein kann. Diese Bezeichnung erhält aber eine Berechtigung, wenn man, was wohl auch häufig zutrifft, die Umsetzung ausgehend von der hydratisierten Form der Carbonylgruppe formuliert.

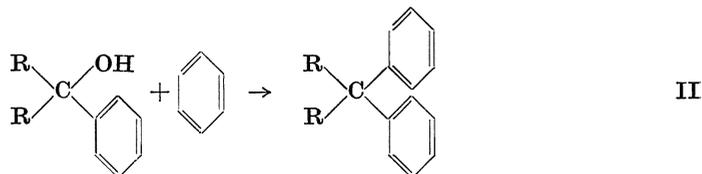


¹ FIESER, HERSHBERG: J. Amer. chem. Soc. **60**, 1658 (1938).

² BALLY: Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 195 (1905). — DRP. 176018.

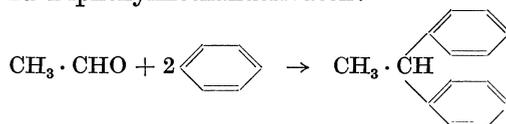
³ CALCOTT, TINKER, WEINMAYR: J. Amer. chem. Soc. **61**, 949 (1939).

Es entstehen in jedem Falle Hydrole, die ihrerseits unter den Bedingungen der Reaktion zu einer weiteren Kondensation mit einem zweiten aromatischen Ring befähigt sind. Dabei entstehen Diphenylmethanderivate:

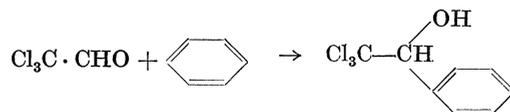


Da die beiden Reaktionen sich nicht voneinander trennen lassen, sollen sie im folgenden gemeinsam besprochen werden.

Mit Benzolkohlenwasserstoffen, deren Halogen- und Nitroderivaten sowie mit Heterocyclen mit aromatischem Charakter wie Tiophen, Pyrrol u. ä. reagieren *aliphatische* Aldehyde und Ketone (sowie deren Substitutionsprodukte und Acetale) sehr glatt unter Kondensation. Diese Reaktion, die unter der Einwirkung von **konzentrierter** oder **rauchender** H_2SO_4 erfolgt (*Baeyersche Methode*), führt meist direkt zu Diphenylmethanderivaten:

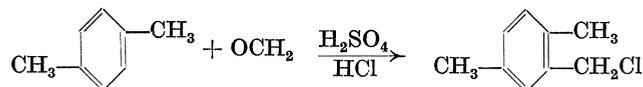


Wegen den energischen Bedingungen dieser Umsetzung gelingt es im allgemeinen nicht, die entsprechenden Hydrole zu isolieren. Bei Verwendung chlorierter Aldehyde, wie z. B. Chloral, die in Gegenwart von H_2SO_4 oder AlCl_3 ¹ besonders leicht reagieren, lassen sich auch die entsprechenden Carbinole fassen²:

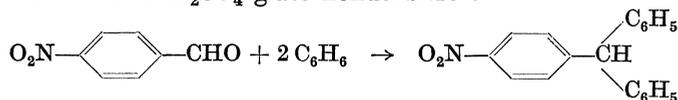


Diese können mit dem gleichen oder auch mit einem zweiten Aromaten zu verschiedenen Diaryläthanderivaten kondensiert werden.

Auch beim Einleiten von HCl in das Kondensationsgemisch bleibt die Kondensation bei den dem Carbinol entsprechenden Chloriden stehen; z. B. entsteht aus p-Xylol und Formaldehyd mit H_2SO_4 beim Einleiten von HCl glatt *o*-Chlormethyl-p-xylol³:



Die BAEYERSche Methode der Kondensation von Aldehyden mit Benzolkohlenwasserstoffen in Gegenwart von H_2SO_4 versagt bei Verwendung *aromatischer* Aldehyde vom Typ des Benzaldehyds. *Nitrogruppen* steigern jedoch die Reaktionsfähigkeit, so daß z. B. p-Nitrobenzaldehyd mit Benzol in Gegenwart von **konzentrierter** H_2SO_4 glatt kondensiert⁴:



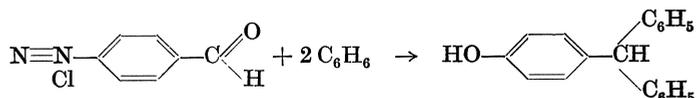
¹ HARRIS, FRANKFORTER: J. Amer. chem. Soc. 48, 3144 (1926).

² CHATTAWAY, MUIR: J. chem. Soc. [London] 1934, 701.

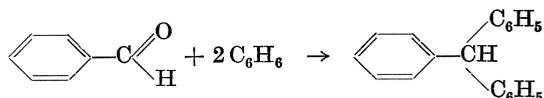
³ v. BRAUN, NELLES: Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1096 (1934).

⁴ STOLZ: Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 615 (1887). — DRP. 40340.

Die nötige Aktivierung der Aldehydgruppe kann auch durch die Einführung der *Diazoniumgruppe* erreicht werden. Durch Einwirkung von Benzol und konzentrierter H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur auf Benzaldehyd-p-diazoniumsalz und nachfolgende Dampfdestillation erhält man unter Verkochung der Diazoniumgruppe *4-Oxy-triphenylmethan*¹:



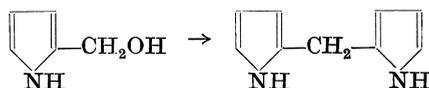
Auch durch Anwendung besonders energischer Methoden kann man den Benzaldehyd zur gewünschten Umsetzung zwingen. So kondensiert sich Benzaldehyd mit Benzol in Gegenwart von ZnCl_2 bei 250—270° zu *Triphenylmethan*²:



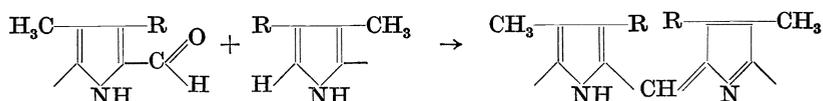
Pyrrrol vermag sich unter verschiedenen Bedingungen mit Aldehyden zu kondensieren, wobei zunächst das Carbinol entsteht. In *alkalischer* Lösung können bei Anwendung eines Überschusses von Aldehyd beide α -Stellen in Reaktion treten:



In *saurem* oder *neutralem* Medium erfolgt weitere Kondensation mit einem zweiten Pyrrrol zum *Dipyrrylmethan*:



Vielfache Anwendung fand die Kondensation von Pyrrrolaldehyden mit Pyrrrolderivaten bei der Synthese von Gallenfarbstoffen:



Die als Zwischenprodukt auftretenden Dipyrrylcarbinole verlieren in Gegenwart von *Mineralsäuren* sehr leicht Wasser und gehen in die entsprechenden *Pyrrromethene* über³. Die Kondensation erfolgt in alkoholischer Lösung unter Eiskühlung, seltener in der Wärme in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren oder Perhalogensäuren, was gleichzeitig die Isolierung der Reaktionsprodukte als Pyrrromethensalze gestattet⁴.

Beim Zusammenschmelzen von 2 Mol Pyrrrol und 1 Mol Aldehyd — oder auch unter der Einwirkung von HBr — entstehen in guter Ausbeute *Tri-*

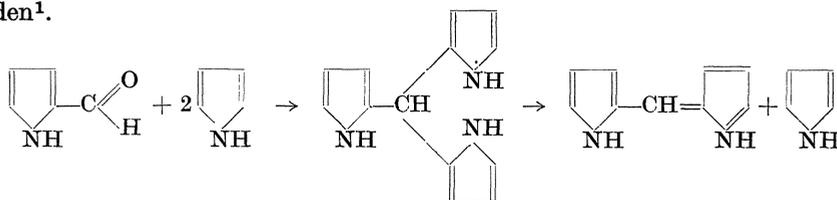
¹ SCHOUTISSEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54, 97 (1935).

² GRIEPENTROG: Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 1876 (1886).

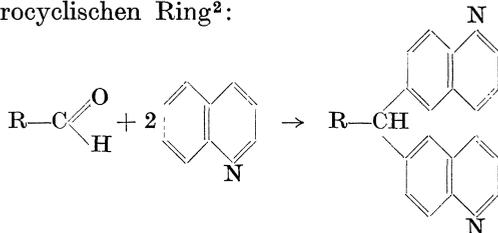
³ FISCHER, FRIES: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 231, 234 (1935).

⁴ FISCHER, SCHUBERT: Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1203 (1923).

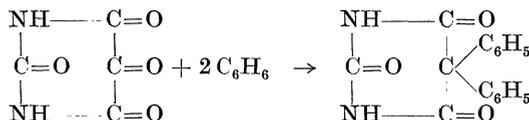
pyrrylmethane, die durch Säuren zu Dipyrromethenen und Pyrrol gespalten werden¹.



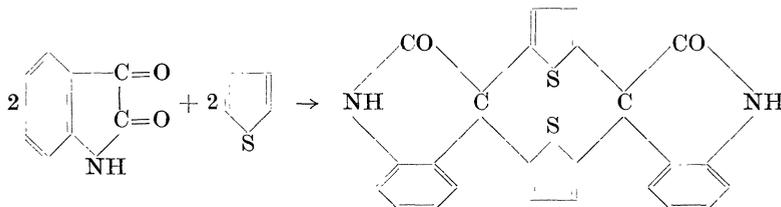
Mit *Chinolin* kondensieren sich aromatische Aldehyde in Gegenwart von **HCl** zu Dichinoly-phenylmethanderivaten; die Bindung erfolgt dabei in 6-Stellung, also *nicht* am heterocyclischen Ring²:



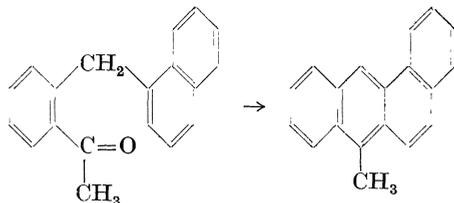
Benzolkohlenwasserstoffe kondensieren sich mit *Ketonen* im allgemeinen nur, wenn diese besonders reaktionsfähig sind. So kondensiert sich Alloxan unter dem Einfluß von **rauchender H₂SO₄** (20% SO₃) mit Benzol in der Hauptsache zu *Diphenylbarbitursäure*³:



Hierher gehört auch die unter dem Namen „Indopheninreaktion“ bekannte Kondensation von Isatin mit Thiophen in Gegenwart von konzentrierter **H₂SO₄**⁴.



Dagegen gelingt es in zahlreichen Fällen, die Carbonylgruppe intramolekular mit einem aromatischen Ring zur Kondensation zu benutzen; als Beispiel sei die Kondensation von Naphthyl-methyl-acetophenon zu *9-Methylbenzanthracen* mittels **Bromwasserstoff** in **Eisessig** genannt⁵:



¹ FISCHER, HEYSE: Liebigs Ann. Chem. **439**, 246 (1924). — CORWIN, ANDREWS: J. Amer. chem. Soc. **58**, 1086 (1936); **59**, 1973 (1937).

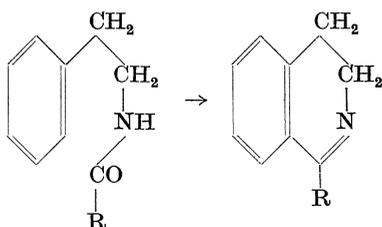
² SEN, SEN: Chem. Zbl. **1931 I**, 3565.

³ BARNES, McELVAIN: J. Amer. chem. Soc. **59**, 2348.

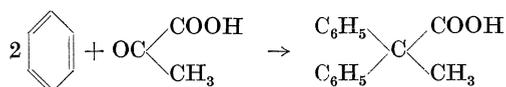
⁴ STEINKOPF: Liebigs Ann. Chem. **482**, 251 (1930).

⁵ BRADSHAW: J. Amer. chem. Soc. **62**, 1077 (1940).

Auch Heterocyklen sind auf diesem Wege zugänglich; so beruht die BISCHLER-NAPIERALSKI-Synthese von Dihydroisochinolinderivaten auf der inneren Kondensation von geeigneten Säureamiden unter Erwärmen mit P_2O_5 ¹:

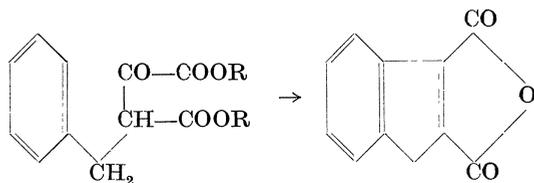


Wesentlich leichter gelingt die Kondensation mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Verwendung von α - oder β -Ketosäuren. α -Ketosäuren lassen wegen ihrer großen Ähnlichkeit mit Aldehyden auch die Kondensation nach dem trimolekularen Schema (siehe S. 412) erwarten; so tritt Brenztraubensäure mit Benzol zu α, α -Diphenylpropionsäure zusammen²:



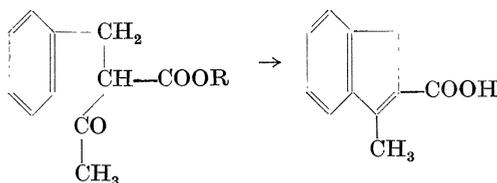
Der Umsatz findet mit konzentrierter H_2SO_4 in der Kälte statt.

Meist findet diese Reaktion aber Anwendung zur intramolekularen Kondensation: „BOUGAULTScher Ringschluß“³, die unter der Einwirkung kalter konzentrierter H_2SO_4 verläuft:



Der Ringschluß wird durch zur Kondensationsstelle in p-Stellung befindliche Hydroxyl- oder Alkoxygruppen begünstigt (siehe S. 416).

In gleicher Weise cyclisieren sich β -Ketoester; z. B. erhält man aus Benzylacetylessigester durch Lösen in konzentrierter H_2SO_4 Methylindencarbonsäure⁴:



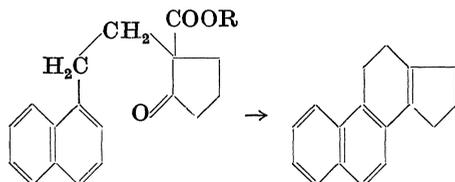
¹ BISCHLER, NAPIERALSKI: Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 1903 (1893). — Siehe auch SPÄTH, HRONATKA: Ebenda **62**, 325 (1929).

² BÖTTINGER: Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 1595 (1881).

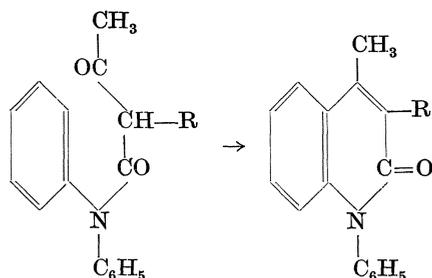
³ BOUGAULT: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **159**, 745 (1915). — Siehe auch v. AUWERS, MÖLLER: J. prakt. Chem. **109**, 124 (1924). — FIESER, HERSHBERG: J. Amer. chem. Soc. **57**, 1508, 1851 (1935).

⁴ ROSER: Liebigs Ann. Chem. **247**, 157 (1888).

Unter den Reaktionsbedingungen kann auch die Carboxylgruppe eliminiert werden; so entsteht aus Naphthyläthyl-cyclopentanocarbonsäureester *Cyclopenteno-dihydrophenanthren*¹:

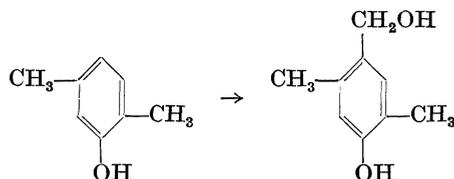


Bei der Übertragung des gleichen Verfahrens auf Acetessigsäure-diphenylamid bzw. seine Alkylierungsprodukte gelangt man zu Chinolinderivaten²:



b) Aldehyde (bzw. Ketone) und Phenole bzw. Phenoläther.

Aldehyde kondensieren sich mit Phenolen äußerst leicht. Dabei entstehen vielfach Polymere, die für die technische Darstellung von *Kunstharzen* wertvoll sind. Bei äquimolekularer Kondensation in Gegenwart von **HCl-Eisessig** entstehende Polymere liefern bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck die entsprechenden *Alkylphenole*, es tritt also eine partielle Reduktion ein³. Unter vorsichtigeren Bedingungen lassen sich Polymerisationen weitgehend vermeiden. Bei Verwendung alkalischer Kondensationsmittel wie **NaOH**, **KOH**, **Ba(OH)₂**, **Na₂CO₃**, **K₂CO₃**, **ZnO**, **PbO** sowie **Kalium-** oder **Natriumacetat** reagiert *Formaldehyd* unter Bildung von Carbinolen nach Schema I (siehe S. 411): *Lederer-Manassesche Methode*^{4, 5}. In Reaktion tritt die o- oder p-Stellung; starke Alkalien begünstigen die Kondensation in der p-Stellung⁶. So entsteht aus p-Xylenol und Formaldehyd bei Verwendung von Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur *p-Oxy-pseudocumylalkohol*⁷:



¹ Ruzicka, EHMANN, GOLDBERG, HÖSLI: *Helv. chim. Acta* **16**, 833 (1933). — Siehe auch COOK, HASLEWOOD, ROBINSON: *J. chem. Soc. [London]* **1935**, 667.

² DUBININ, TSCHELINZEW: *Chem. Zbl.* **1938 II**, 844.

³ NIEDERL, SHAPIRO, MCGREAL: *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 1113 (1937).

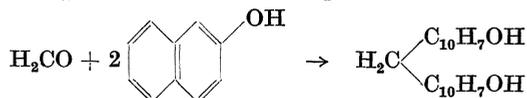
⁴ LEDERER: *J. prakt. Chem. (2)* **50**, 223 (1894).

⁵ MANASSE: *Ber. dtsch. chem. Ges.* **27**, 2409 (1894).

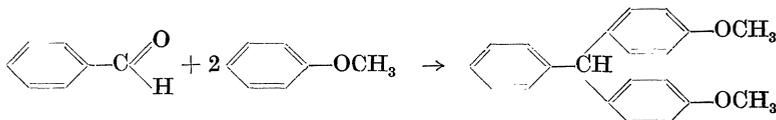
⁶ v. AUWERS: *Ber. dtsch. chem. Ges.* **40**, 2525 (1907).

⁷ v. AUWERS, ERCKLENTZ: *Liebigs Ann. Chem.* **302**, 115 (1898). — Siehe auch HANUS: *J. prakt. Chem.* **155**, 317 (1940).

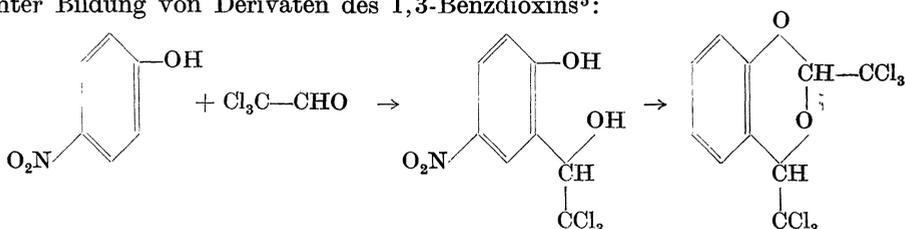
Unter energischeren Bedingungen kann jedoch die Kondensation weitergehen; bei gewissen Phenolen treten auch bei milden Bedingungen die Carbinole nicht auf; man erhält dafür die entsprechenden Diphenylmethane. In gleicher Weise reagiert auch das β -Naphthol nur zum *Dinaphtholmethan*¹:



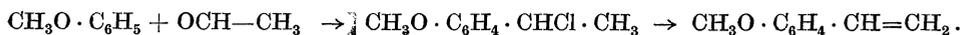
Verwendet man statt der alkalischen sauren Kondensationsmittel wie H_2SO_4 , HCl , Eisessig, SnCl_4 , H_3PO_4 ² sowie deren Gemische (*Baeyersche Methode*), so entstehen ausschließlich nach Schema II (siehe S. 412) sowohl mit aliphatischen wie aromatischen Aldehyden Dinaphthylmethanderivate. So kondensiert sich Benzaldehyd mit Phenol glatt zu *Dianisyl-phenylmethan*³:



Besonders leicht setzen sich chlorierte Aldehyde (Dichloracetaldehyd, Chloral) um. Hierbei bewährte sich als Kondensationsmittel auch AlCl_3 (0,1—0,3 Mol)⁴. p-Substituierte Phenole wie p-Nitrophenol, p-Aminophenol oder p-Oxybenzoesäure reagieren unter der Einwirkung von H_2SO_4 mit einem zweiten Mol Aldehyd unter Bildung von Derivaten des 1,3-Benzdioxins⁵:



Die bei der Umsetzung von Phenolen mit Aldehyden in saurer Lösung als Zwischenprodukte entstehenden Carbinole lassen sich durch HCl leicht in die entsprechenden Chloride überführen und so isolieren. Sie entstehen direkt, wenn die zur Kondensation benutzte konzentrierte H_2SO_4 durch Auflösen von NaCl mit HCl gesättigt ist. Auch durch Einleiten von gasförmiger HCl in das Gemisch des aliphatischen Aldehyds mit *Anisol* erhält man die Chloride; z. B. entsteht aus *Anisol* und Paraldehyd *o*- und *p*-*Anisyl-äthylchlorid* (75% *p*-, 25% *o*-Verbindung), die unter dem Einfluß von Pyridin HCl abspalten und in die entsprechenden *Vinylanisole* übergehen:



Die Reaktion kann durch Zusatz von ZnCl_2 oder besser von H_3PO_4 in der Kälte beschleunigt werden; dabei steigt jedoch die Menge des als Nebenprodukt erhaltenen Diphenylmethanderivates⁶.

Ketone, besonders leicht cyclische Ketone, vermögen sich ebenfalls mit Phenolen zu kondensieren. Unter der Einwirkung von Eisessig und gasförmiger

¹ Siehe Anm. 5, S. 416.

² TANĂSESCU, SIMONESCU: Chem. Zbl. 1935 I, 1228.

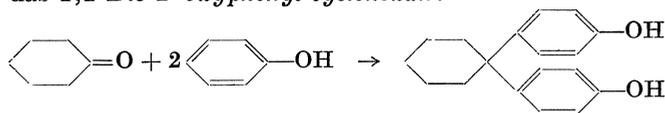
³ BAEBER, VILLIGER: Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1200 (1902).

⁴ HARRIS, FRANKFORTER: J. Amer. chem. Soc. 48, 3144 (1926).

⁵ CHATTAWAY, CALVET: J. chem. Soc. [London] 1926, 2720; 1927, 684; 1928, 1088. — Siehe auch BORSCHÉ, BERKHOUT: Liebigs Ann. Chem. 330, 82 (1904).

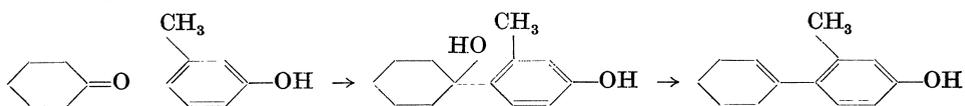
⁶ QUELET: C. R. heb. Séances Acad. Sci. 202, 956 (1934).

HCl bilden sich Verbindungen vom Diphenylmethantyp; z. B. aus Cyclohexanon und Phenol das *1,1-Bis-4'-oxyphenyl-cyclohexan*:

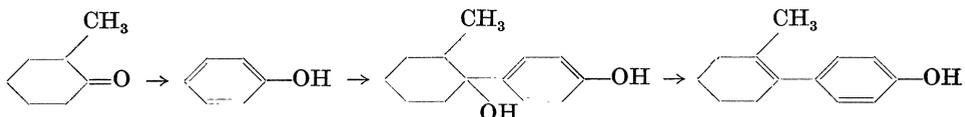


Die Ausbeuten betragen bei aliphatischen und aromatischen Ketonen 10—25%, bei cyclischen Ketonen 60—80% d. Th.¹.

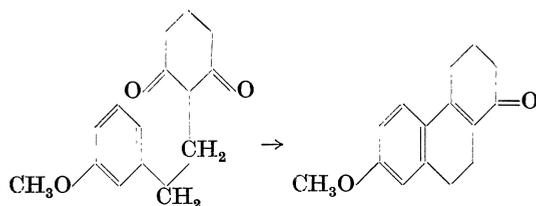
In gewissen Fällen von sterischer Hinderung bleibt die Kondensation jedoch schon beim Carbinol stehen, das dann unter Bildung von ungesättigten Verbindungen Wasser abspaltet. So entsteht z. B. aus *m*-Kresol und Cyclohexanon *1-(4'-Oxy-2'-methyl)-phenylcyclohexen-1*:



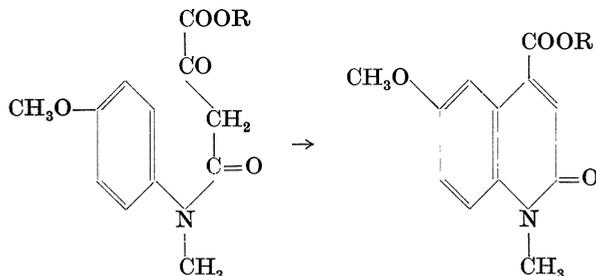
oder aus Phenol und 1-Methylcyclohexanon *2-Methyl-1-(4'-oxy)-phenylcyclohexen-1*²:



Der BOUGAULTSche Ringschluß (siehe S. 415) verläuft bei Phenolen und Phenoläthern mit größerer Leichtigkeit, wenn der Sauerstoff in *p*-Stellung zur Kondensationsstelle sich befindet. Als Kondensationsmittel bewährte sich außer H₂SO₄ besonders P₂O₅ in Benzol; z. B. entsteht aus 1-[2,6-Dioxo-cyclohexyl]-2-[3-methoxy-phenyl]-äthan *Methoxy-hexahydrophenanthrenketon*³:



Bei *m*-ständiger Methoxylgruppe ist die Ausbeute schlecht⁴. Auch zur Darstellung methoxylierter Heterocyclen wurde diese Reaktion herangezogen, so z. B. zur Synthese der *Chininsäure*⁵:



¹ MCGREAL, NIEDERL, NIEDERL: J. Amer. chem. Soc. **61**, 345 (1939).

² NIEDERL, NIEDERL: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1785 (1939).

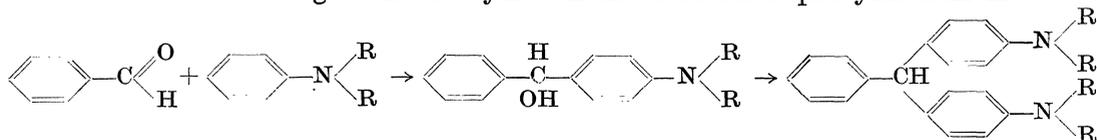
³ ROBINSON, SCHLITTLER: J. chem. Soc. [London] **1935**, 1288.

⁴ PLIMMER, SHORT, HILL: J. chem. Soc. [London] **1938**, 694.

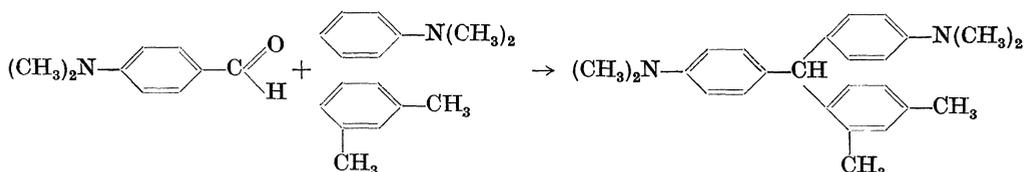
⁵ THIELEPAPE, FULDE: Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1432 (1939).

c) Aldehyde bzw. Ketone und Amine.

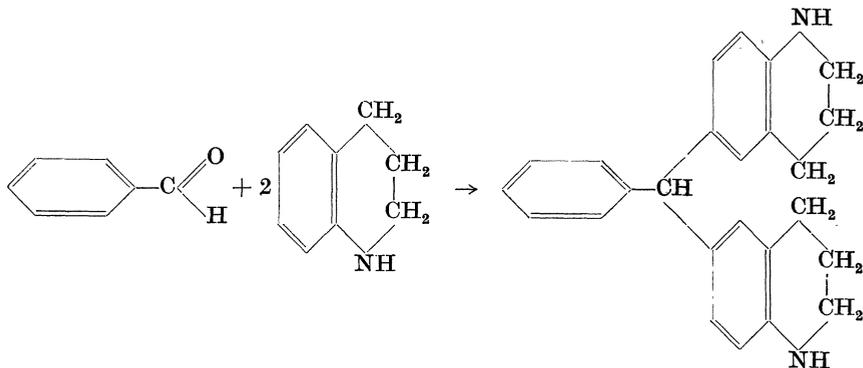
Die Reaktion zwischen Aldehyden bzw. Ketonen einerseits und aromatischen Aminen andererseits verläuft ganz in gleicher Weise wie mit den Benzolkohlenwasserstoffen und Phenolen; bei Verwendung von aromatischen Aldehyden entstehen auf dem Wege über die Hydrole Leukobasen der Triphenylmethanreihe:



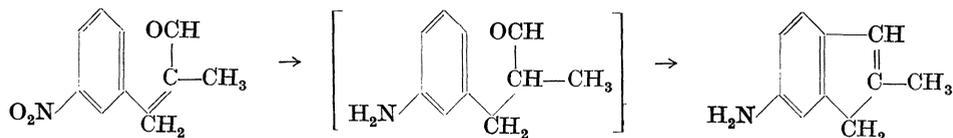
Diese wichtige Kondensation verläuft unter der Einwirkung von **Chlorzink**, **Salzsäure** oder **Schwefelsäure**, gelegentlich auch **Oxalsäure**, **Alkalibisulfat** oder **Phosphoroxchlorid**. In stark saurem Medium bleibt die Reaktion auf der Stufe des Hydrols stehen. Diese Hydrole können in zweiter Stufe mit einer anderen Komponente unter Wasseraustritt kondensiert werden, wodurch verschieden substituierte Triphenylmethane zugänglich sind. Aber auch in *einer* Reaktion gelingt gelegentlich die Synthese derartiger Substanzen; z. B. erhält man *Tetramethyl-diamino-diphenylxylolmethan* beim Erhitzen von Dimethylaminobenzaldehyd, Dimethylanilin und m-Xylol mit 70% H_2SO_4 ¹:



Im allgemeinen reagiert der Wasserstoff in p-Stellung zur Aminogruppe, bei besetzter p-Stellung der o-ständige. Entsprechend kondensiert sich Tetrahydrochinolin mit Leichtigkeit unter der Einwirkung von HCl zu einer Leukobase²:



Eine intramolekulare Kondensation zwischen einem Anilinrest und einer Aldehydgruppe findet bei der Reduktion des m-Nitro- α -Methylzimaldehyds mit Zinn und konzentrierter HCl statt³:

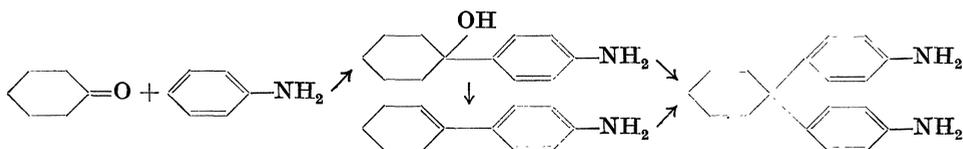


¹ CONZETTI: Chemiker-Ztg. **34**, 1099 (1910).

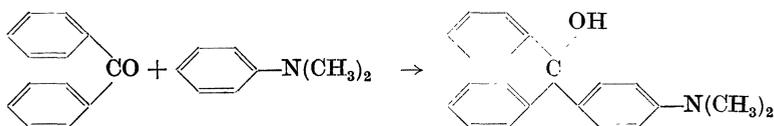
² SEN, SEN: Chem. Zbl. **1931 I**, 3565.

³ v. MILLER c. s.: Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 530 (1886); **23**, 1885 (1890).

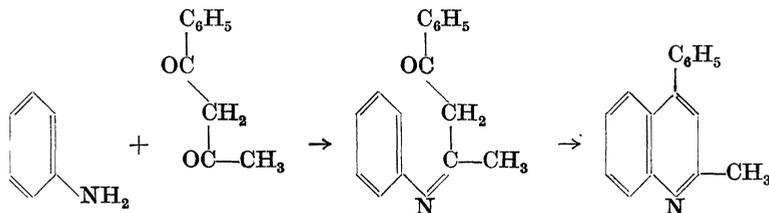
Leichter noch als Benzaldehyd reagieren substituierte aromatische Aldehyde (Nitro- oder Oxybenzaldehyd). Aber auch mit Ketonen tritt die gleiche Reaktion ein, wobei als Nebenprodukt aus dem intermediär gebildeten Carbinol durch Wasserabspaltung das ungesättigte Amin entsteht¹:



Analog bildet sich *Dimethylamino-triphenylcarbinol* durch Kondensation von Benzophenon und Dimethylanilin in Gegenwart von AlCl_3 ²:



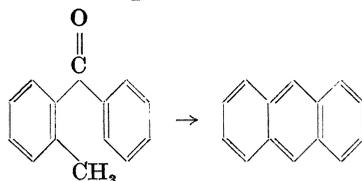
Eine zweifache Kondensation erleiden aromatische Amine mit 1,3-Diketonen unter der Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 , wobei die primär gebildeten Anilide durch BOUGAULTSchen Ringschluß 2,4-disubstituierte Chinoline entstehen lassen. So wird aus Acetylacetophenon und Anilin *2-Methyl-4-Phenyl-chinolin* erhalten³:



Ebenso können m-Aminophenole zur Darstellung von Derivaten des 7-Oxychinolins herangezogen werden⁴.

d) ELBSSche Kondensation.

Große Bedeutung für die Synthese höher kondensierter Ringsysteme hat die ELBSSche Ringschlußreaktion. Dabei werden o-alkylierte Benzophenone unter Verlust von Wasser bei hohen Temperaturen zu Anthracenderivaten cyclisiert⁵:



Kondensierende Agenzien sind hierbei meist nicht nötig; P_2O_5 und ZnCl_2 wurden ohne Vorteil angewendet. Eine Verbesserung der Ausbeuten kann durch Leiten der Dämpfe über Aktivkohle bei 400° erzielt werden⁶.

¹ v. BRAUN: Liebigs Ann. Chem. 472, 1 (1929).

² COURTOT, OUPÉROFF: C. R. heb. Séances Acad. Sci. 191, 214 (1930).

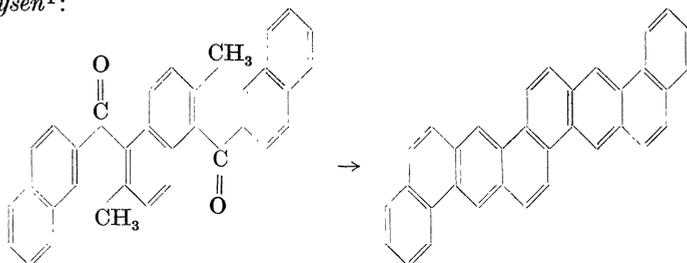
³ FISCHER, SCHEIBE, MERKEL, MÜLLER: J. prakt. Chem. 100, 91 (1920).

⁴ BÜLOW, ISSLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 2447, 4013 (1903).

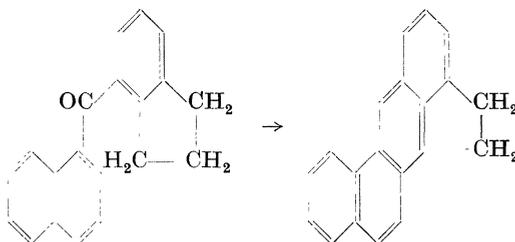
⁵ ELBS c. s.: Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 2847 (1884); 18, 1797 (1885); J. prakt. Chem. (2) 41, 1, 121 (1890). — Siehe auch CLAR c. s.: Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 350, 940, 950 (1929).

⁶ NICODEMUS: DRP. 481819.

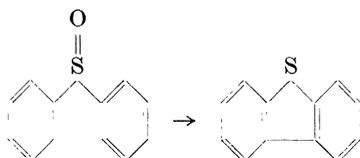
Die Reaktion verläuft mit steigender Molekülgröße leichter¹. Auch geeignete Diketone gehen diese Kondensation in guter Ausbeute ein; so entsteht aus dem Dinaphthoyl-Dimethylnaphthalin beim Erhitzen auf den Siedepunkt *Dinaphthochrysen*¹:



An Stelle von Alkylseitenketten können auch alicyclische Ringe diese Reaktion ermöglichen; als Beispiel sei eine Synthese des *Cholanthrens* angeführt²:



In diesem Zusammenhang sei eine ähnliche Kondensation erwähnt, die das Diphenylsulfoxyd unter der Einwirkung von Natriumamid erleidet. Es entsteht dabei *Biphenylensulfid*³:



3. Wasserabspaltung zwischen Säuren (bzw. Anhydriden) und aromatischen Verbindungen.

a) Carbonsäuren und Kohlenwasserstoffe, Phenole, Amine.

Carbonsäuren kondensieren sich mit aromatischen Verbindungen unter Bildung von Ketonen. Säureanhydride können in verschiedener Weise reagieren; entweder tritt eine Kondensation unter Bildung von Keton und Säure ein (analog der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion) oder es reagiert eine Carbonylgruppe nach Art der Kondensation von Aldehydgruppen nach Schema II (siehe S. 412).

Der Wasseraustritt zwischen Carbonsäuren und Benzolkohlenwasserstoffen erfolgt unter dem Einfluß von P_2O_5 ⁴, $ZnCl_2 + POCl_3$ ⁵, HF ⁶ oder $AlCl_3$ ⁷; bei der

¹ FIESER, DIETZ: Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1827 (1929).

² FIESER, SELIGMANN: J. Amer. chem. Soc. **57**, 2174 (1935).

³ SCHÖNBERG: Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2275 (1923).

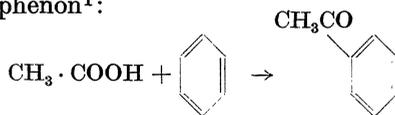
⁴ KOLLARITS, MERZ: Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 536 (1873).

⁵ FREY, HOROWITZ: J. prakt. Chem. (2) **43**, 114 (1891).

⁶ SIMONS, RANDALL, ARCHER: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1795 (1939).

⁷ GROGGINS, NAGEL, SHIRTON: Ind. Engng. Chem. **26**, 1317; Chem. Zbl. **1935 II**, 1160.

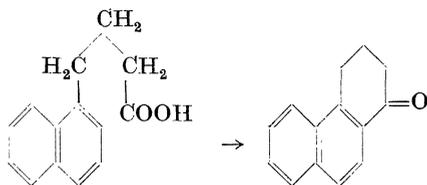
Verwendung von AlCl_3 werden für 2 Mol Säure 5 Mol AlCl_3 benötigt (bei Säureanhydriden nur 3,3 Mol). In der Naphthalinreihe treten leicht Nebenreaktionen (Dinaphthylbildung) auf; mit Anthrachinonen erfolgt unter diesen Bedingungen keine Reaktion. Ein geringer Zusatz von SOCl_2 oder PCl_3 wirkt günstig bei der Darstellung von Acetophenon¹:



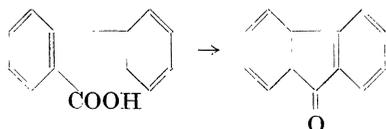
Auch durch aktivierte Bleicherden bzw. andere Aluminiumhydrosilicate bei Temperaturen von 100—350° können Carbonsäuren mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Arylketonen kondensiert werden².

In fast allen Fällen dürfte aber die Anwendung der üblichen Synthese nach FRIEDEL-CRAFTS empfehlenswerter sein.

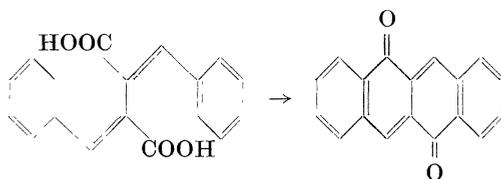
Eine ungleich größere Bedeutung hat die *intramolekulare* Kondensation von geeigneten aromatischen Carbonsäuren, wobei unter Ringschluß cyclische Ketone entstehen. Die Reaktion dient zur Darstellung sowohl fünf- als auch sechsgliedriger kondensierter Ringe und verläuft unter der Einwirkung von 85% H_2SO_4 , P_2O_5 , H_3PO_4 , SnCl_4 , gelegentlich auch durch einfaches Erhitzen. Zum Beispiel wird γ -Naphthylbuttersäure durch 85proz. H_2SO_4 zu *Ketotetrahydrophenanthren*³:



oder *o*-Phenyl-phthalsäure zu *Fluorenon* cyclisiert⁴:



Ebenso verhalten sich Dicarbonsäuren⁵:



Als Kondensationsmittel bewährte sich wasserfreie Fluorwasserstoffsäure, auch in Fällen, bei denen H_2SO_4 verschiedener Konzentration wie auch die FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktion versagt hatten. Die Reaktionsprodukte werden dabei in hoher Reinheit erhalten⁶.

¹ Siehe Anm. 7, S. 421.

² SKRAUP: Amer. P. 1995402.

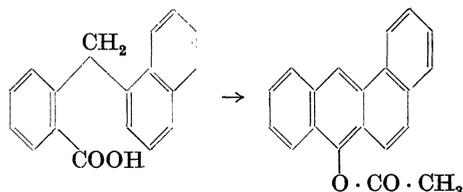
³ HAWORTH: J. chem. Soc. [London] 1932, 1125. — Siehe auch PLIMMER, SHORT, HILL: Ebenda 1938, 694.

⁴ HEILBRON, HEY, WILKINSON: J. chem. Soc. [London] 1938, 113.

⁵ DUFRAISSE, HOUPILLART: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206, 756 (1938).

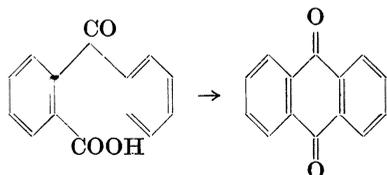
⁶ FIESER, HERSHBERG: J. Amer. chem. Soc. 61, 1272 (1939).

Vielfacher Anwendung fähig ist ein Ringschlußverfahren von FIESER^{1, 2}, wobei die Substanz mit 0,1 Mol ZnCl_2 in einer Mischung von Eisessig und Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt wird; es entsteht dabei das Acetat eines Phenols; z. B. erhält man aus Naphthylmethylbenzoesäure *Benzanthranylacetat*¹:

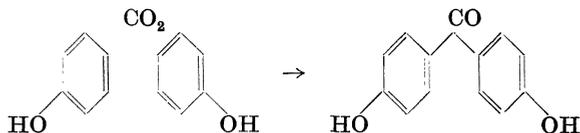


Ein ähnliches Verfahren stammt von SCHOLL. Die Säure wird mit wenig konzentrierter Jodwasserstoffsäure in Essigsäureanhydrid in wenigen Minuten oder mit wenig konzentrierter Salzsäure in Essigsäureanhydrid durch einstündiges Kochen glatt cyclisiert, wobei wiederum das Acetat entsteht³.

Bei der Verwendung von Aroylbenzoesäuren gelangt man nach dem gleichen Schema zu *p*-Chinonen; diese technisch wichtige Reaktion verläuft unter Benutzung verschiedenster Kondensationsmittel wie konzentrierte H_2SO_4 (eventuell unter Zusatz von etwas Borsäure), P_2O_5 usw. PCl_5 erwies sich in Fällen brauchbar, wo H_2SO_4 und P_2O_5 versagt hatten⁴. Gute Erfolge werden bei der Anwendung von Benzoylchlorid, dem wenige Tropfen H_2SO_4 zugesetzt sind, und ebenso mit Phthalsäureanhydrid mit dem gleichen Zusatz erzielt⁵. Dies Verfahren besitzt den Vorteil, die gelegentliche spontane Oxydation zu Oxyanthrachinonderivaten, die bei Verwendung von konzentrierter H_2SO_4 auftreten kann, zu vermeiden⁶.



Ebenso wie mit Kohlenwasserstoffen, jedoch mit größerer Leichtigkeit, verläuft die Kondensation von Carbonsäuren mit Phenolen. Als Kondensationsmittel dienen die gleichen, ferner ZnCl_2 , BF_3 u. a. Schon Kohlendioxyd selbst kondensiert sich in Gegenwart von AlCl_3 unter Druck mit Phenol zu *Dioxybenzophenon*⁷:



¹ FIESER, HERSHBERG: J. Amer. chem. Soc. **59**, 1028 (1937).

² NEWMAN: J. Amer. chem. Soc. **60**, 2947 (1938).

³ SCHOLL c. s.: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1398 (1932); **69**, 707, 712 (1936); **71**, 1482 (1938).

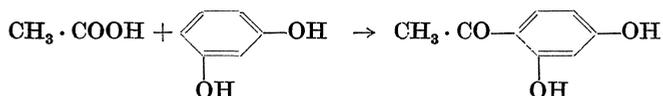
⁴ GRAEBE, PERUTZ: Liebigs Ann. Chem. **327**, 102 (1903).

⁵ WALDMANN: J. prakt. Chem. (2) **150**, 121 (1938).

⁶ BERGMANN: J. chem. Soc. [London] **1938**, 1147.

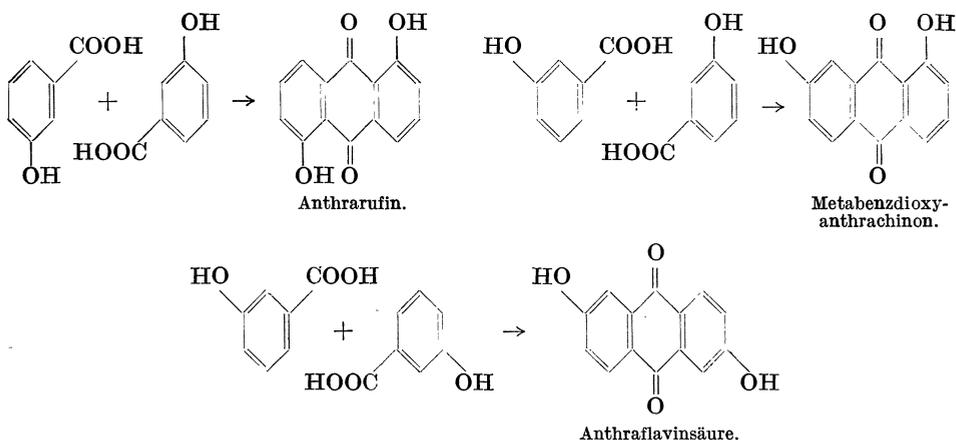
⁷ MORGAN: J. Soc. chem. Ind. **50**, 108 (1931).

Essigsäure bildet mit Phenolen Oxyacetophenone; so entsteht durch Einwirkung von ZnCl_2 aus Eisessig und Resorcin *Dioxyacetophenon*¹:



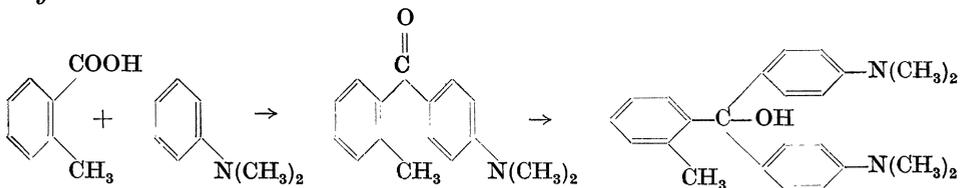
Ebenso erhält man aus Essigsäure und Anisol unter Einwirkung von BF_3 p-*Methoxyacetophenon*².

Metaoxybenzoesäure wird durch konzentrierte H_2SO_4 mit sich selbst kondensiert; es entstehen dabei drei isomere *Dioxyanthrachinone*³:

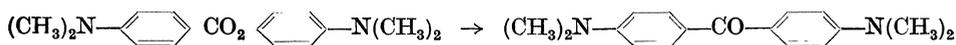


o- und p-Oxybenzoesäuren zeigen diese Reaktion nicht.

Nicht anders vermögen sich Carbonsäuren auch mit aromatischen *Aminen* unter Wasseraustritt zu Aminoketonen zu kondensieren. Während Benzoesäure hierbei nur geringe Ausbeuten ergibt, gehen o-Toluylsäuren diese Umsetzung leicht ein; dabei kann an das zunächst entstehende Keton noch ein zweites Molekül Amin addiert werden; so entstehen mittels **Phosphorychlorid** und **Chlorzink** aus o-Toluylsäure und Dimethylanilin *Tetramethyl-diamino-diphenyl-tolylcarbinol*⁴:



Kohlensäure, die auf Dimethylamin unter Einwirkung von ZnCl_2 und Druck nur Dimethylaminobenzoesäure liefert, ergibt bei Verwendung von AlCl_3 *Michlers Keton*⁵:



¹ NENCKI, SIEBER: J. prakt. Chem. (2) **23**, 147 (1881).

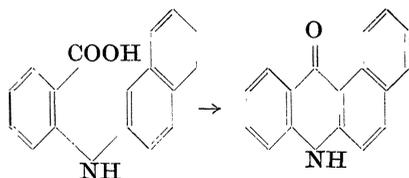
² MEERWEIN, VOSSEN: J. prakt. Chem. (2) **141**, 149 (1934).

³ LIEBERMANN, KOSTANECKI: Liebigs Ann. Chem. **240**, 261 (1887).

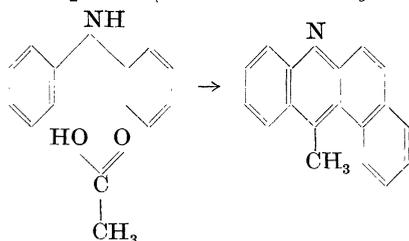
⁴ DRP. 101426.

⁵ MORGAN: J. Soc. chem. Ind. **50**, 108 (1931).

Ebenfalls der intramolekulare Ringschluß verläuft bei Aminen analog den Kohlenwasserstoffen und Phenolen. So kondensiert sich z. B. Phenyl-naphthylaminocarbonsäure zu *1,2-Benzacridon* beim Kochen mit Benzoylchlorid¹:



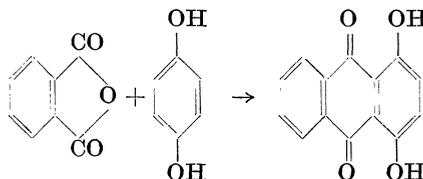
Auch die gleichzeitige Kondensation der Säure mit einem aromatischen Ring und die Wasserabspaltung mit einem zweiten Ring (BOUGAULT'scher Ringschluß) läßt sich erreichen. Aus *N*-Phenyl- β -Naphthylamin entsteht so mit Essigsäure unter Einwirkung von $ZnCl_2$ bei 230—240° *9'-Methyl-1,2-Benzacridin*²:



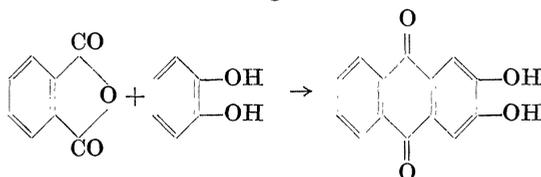
b) Säureanhydride und Phenole, Amine.

Vielfacher Anwendung ist auch die Kondensation von Dicarbonsäureanhydriden mit Phenolen und aromatischen Aminen fähig. Es sind dabei prinzipiell zwei Reaktionswege möglich. Entweder reagieren die Anhydride mit einem Mol des Phenols nach Art einer FRIEDEL-CRAFTS'schen Reaktion, indem sich zunächst eine Ketocarbonsäure bildet, die dann unter H_2O -Abspaltung in ein Chinon übergeht.

Als Beispiel sei die Darstellung von *Chinizarin* aus Phthalsäureanhydrid und Hydrochinon angeführt, die unter dem Einfluß von konzentrierter H_2SO_4 , eventuell unter Zusatz von *Borsäure*, durch Erhitzen erfolgt:



Auch durch $AlCl_3$ bei Verwendung eines Überschusses Anhydrid³ oder $NaCl$ als Flußmittel⁴ kann vorteilhaft die Kondensation erreicht werden. So entsteht aus Phthalsäureanhydrid und Brenzcatechin *Hystazarin* frei von Alizarin, mit dem gemeinsam es bei Verwendung von Schwefelsäure entsteht:



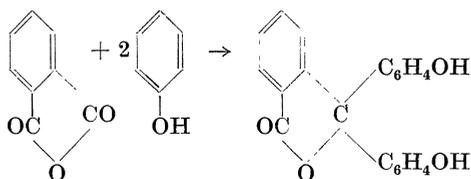
¹ DRP. 590579.

² POSSTOWSKI, LUNDIN: Chem. Zbl. 1940 II, 205.

³ DRP. 298345, Chem. Zbl. 1917 II, 256.

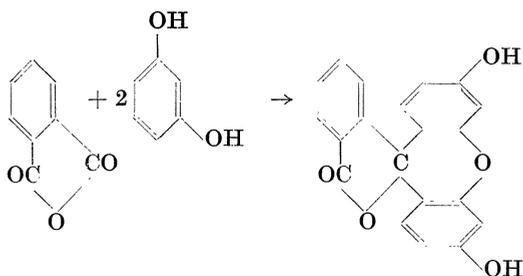
⁴ RAUDNITZ: Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 512 (1929).

Der zweite Reaktionsweg bei der Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen beruht auf der Fähigkeit der Carbonylgruppe des Anhydrids, wie eine Aldehydgruppe zu reagieren. Es entstehen dabei durch Kondensation mit 2 Molekülen Phenol *Phenolphthaleine*:

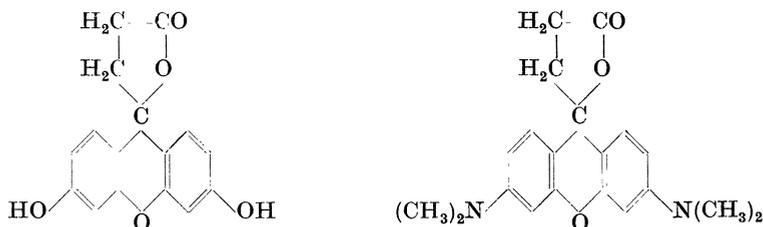


Die Bildung der Phthaleine erfolgt mit großer Leichtigkeit, bei mehrwertigen Phenolen schon ohne Anwendung von Kondensationsmitteln. Sie kann durch konzentrierte H_2SO_4 oder wasserfreie **Oxalsäure** begünstigt werden. Ferner wurden BF_3 ¹, ZnCl_2 , SnCl_4 sowie *chemisch aktivierte Bleicherden*² empfohlen. Gelegentlich gelang die Kondensation mit AlCl_3 , wenn andere Kondensationsmittel versagt hatten³.

Zur Bildung von Phthaleinen sind ebenfalls m-Aminophenole und tertiäre aromatische Amine befähigt. Bei mehrwertigen Phenolen tritt unter Bildung eines Xanthanringes Wasser aus, z. B. bei der Darstellung von *Fluorescein* aus Phthalsäureanhydrid und Resorcin:



Wie ausgehend von Phthalsäureanhydrid Phthaleine erhalten werden, so entstehen entsprechende Verbindungen auch aus anderen Säureanhydriden; z. B. kondensiert sich Bernsteinsäureanhydrid mittels konzentrierter H_2SO_4 mit Resorcin zum *Fluorescein der Bernsteinsäure*⁴; mit Dimethylaminophenol in Gegenwart von ZnCl_2 entsteht das *Bernsteinsäurerhodamin*⁵:



¹ MCKENNA, SOWA: J. Amer. chem. Soc. **60**, 124 (1938).

² SKRAUP: Amer. P. 1995402.

³ JAUBERT: Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 99 (1895).

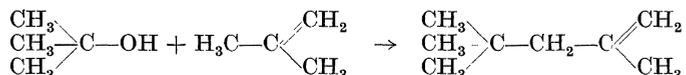
⁴ NENCKI, SIEBER: J. prakt. Chem. (2) **23**, 153 (1881).

⁵ DRP. 51983, Friedlaender **2**, 87.

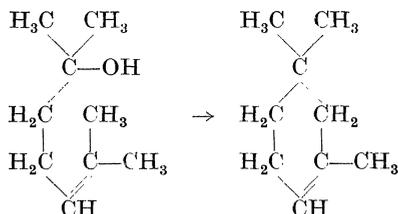
II. Kondensation von sauerstoffhaltigen und aliphatischen Verbindungen.

1. Wasserabspaltung zwischen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen.

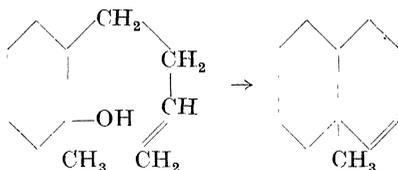
Mit ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen kondensieren sich tertiäre aliphatische Alkohole in Gegenwart von ZnCl_2 , H_2SO_4 oder H_3PO_4 , ohne daß jedoch dieser Reaktion allgemeine Anwendbarkeit zukommt. Aus tertiärem Alkohol z. B. entsteht beim Umsatz mit Isobutylem unter der Einwirkung von H_2SO_4 *Isobutylisobutylem*¹:



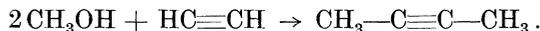
Auch intramolekular können sich ungesättigte aliphatische Alkohole kondensieren; so entsteht aus 2,6-Dimethyl-heptenol beim Kochen mit **Phosphorsäure** *α-Cyclogeraniolen*²:



Analog gewinnt man *cis-9-Methyloctalin* aus Methylbutenyl-cyclohexanol³:

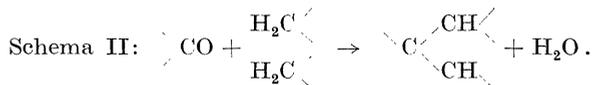
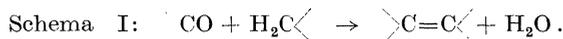


Auch mit Acetylen vermögen Alkohole unter Wasseraustritt zu kondensieren; so wird beim Überleiten von Methanol und Acetylen über **Kohle-** oder **Silicatkontakte** *Dimethylacetylen* neben Äthylacetylen erhalten⁴:



2. Wasserabspaltung zwischen Aldehyden bzw. Ketonen und reaktionsfähigen Methylengruppen.

Einen besonders großen Raum in der Literatur nehmen die Kondensationen von Aldehyden und Ketonen mit *reaktionsfähigen Methylengruppen* ein. Sie können nach zwei Schemata verlaufen, je nachdem ob eine oder zwei Methylengruppen mit einer Carbonylgruppe unter Wasseraustritt kondensieren:



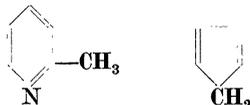
¹ BUTLEROW: Liebigs Ann. Chem. **189**, 44 (1877).

² HARRIES, WEIL: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 845 (1904).

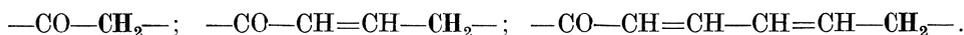
³ HIBBIT, LINSTAED: J. chem. Soc. [London] **1936**, 470.

⁴ Schwz. P. 131812.

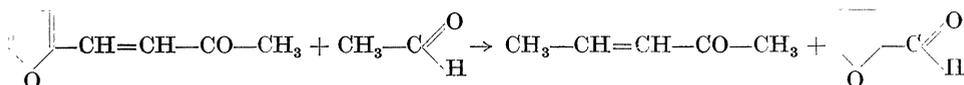
Eine reaktionsfähige Methylengruppe liegt stets in Nachbarschaft einer aktivierenden Gruppe vor; als solche wirken vor allem COOH , CO , CN , NO_2 , $\text{C}=\text{N}$; auch die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung hat derartige aktivierende Eigenschaften. So sind z. B. reaktionsfähig eine Methylengruppe am α -C-Atom des Pyridins oder die zwischen zwei Doppelbindungen befindliche CH_2 -Gruppe des Cyclopentadiens:



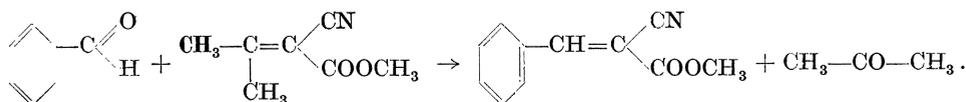
Trägt eine Methylengruppe gleichzeitig zwei solche aktivierende Gruppierungen, so erscheint ihre Reaktionsfähigkeit weiter gesteigert. Durch das Dazwischenschalten einer oder mehrerer Vinylgruppen kann die Aktivierung auf entferntere Methylengruppen weitergeleitet werden (Vinylloge Verbindungen)¹, z. B.



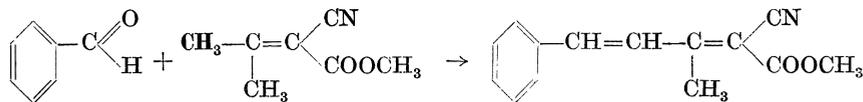
Die Kondensation zwischen Aldehyden oder Ketonen und reaktionsfähigen Methylengruppen führt zu einem Gleichgewicht; dadurch wird es möglich, daß ein Rest durch einen reaktionsfähigeren verdrängt wird. Eine solche Verdrängung findet in saurem wie in alkalischem Medium statt. So wird in Gegenwart von **60proz. H_2SO_4** Benzaldehyd durch Furfurol, dieses durch aliphatische Aldehyde verdrängt². Auf dieser Beobachtung gründet sich auch ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd und Acetaldehyd³:



Auf die gleichen Ursachen geht auch die Beobachtung von WITTIG zurück, der bei der Kondensation von Benzaldehyd mit 2-Cyan-3-methylcrotonsäureester in Eisessig in Gegenwart von **Ammoniumacetat** oder **Piperidinacetat** bei 120° *Cyanzimtsäureester* und Aceton erhielt⁴:



Bei Zimmertemperatur und Verwendung von Piperidin-Piperidinacetat als Kondensationsmittel trat dagegen die erwartete Kondensation zum *2-Cyan-3-methyl-5-phenylpentadien(2,4)säureester* ein:



a) Aldehyde bzw. Ketone und Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

Aromatische Aldehyde kondensieren sich mit geeigneten Kohlenwasserstoffen bzw. Nitrokohlenwasserstoffen nach dem Schema I (siehe S. 427) leicht in Gegenwart **organischer Basen** oder auch in alkalischer Lösung; ebenfalls **Natrium-**

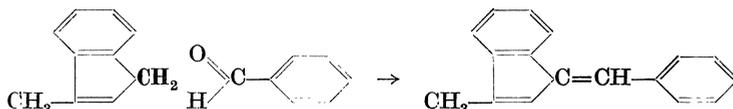
¹ FUSON: Chem. Reviews **16**, 1 (1935).

² TSCHELINZEW, NIKITIN: Bull. Soc. chim. France (4) **51**, 875 (1932); (5) **3**, 1035 (1936); Chem. Zbl. **1938 I**, 560.

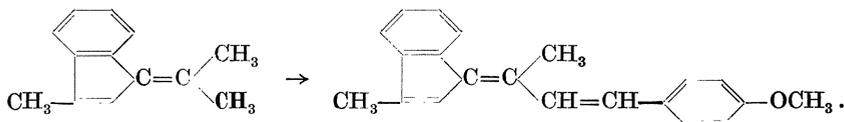
³ TSCHELINZEW, NIKITIN: Chem. Zbl. **1938 I**, 1354.

⁴ WITTIG, HARTMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1387 (1939). — Siehe auch FISCHER, LÖWENBERG: Liebigs Ann. Chem. **494**, 265 (1932).

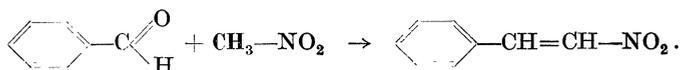
äthylat leistet gute Dienste. So entsteht aus Benzaldehyd mit Fluoren *Benzalfluoren*¹, mit 1-Methylinden *Methylbenzyliden-inden*²:



Entsprechend kondensiert sich das vinyloge Isopropyliden-methylinden mit Anisaldehyd unter der Einwirkung von **Kaliumäthylat**³:

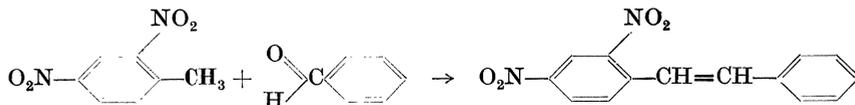


Als Kondensationsmittel kann auch **ZnCl₂** verwendet werden; es wurde häufig bei der Kondensation von Nitroparaffinen mit Aldehyden empfohlen⁴:



Die gleiche Reaktion verläuft vorteilhaft unter der Einwirkung **alkoholischer KOH**⁵ oder **primärer** (nicht sekundärer) **Amine**⁶.

Die am aromatischen Ring haftende Methylgruppe wird durch die gleichzeitige Anwesenheit von zwei Nitrogruppen zur Kondensation befähigt; Dinitrotoluol liefert mit Benzaldehyd z. B. *Dinitrostilben*⁷:



Eine Nitrogruppe allein reicht zur genügenden Aktivierung nicht aus⁸; statt der zweiten Nitrogruppe können andere gleichwertige Reste stehen wie der Nitril⁹, Benzoyl- oder Phenylsulfosäurerest¹⁰.

In N-haltigen Heterocyclen ist die am α -C-Atom haftende Methylgruppe nur dann zur Kondensation befähigt, wenn dieses mit dem N-Atom durch eine Doppelbindung verknüpft ist (siehe S. 428). In geringerem Maße ist auch die p-ständige CH₃-Gruppe im Pyridinring der Kondensation zugänglich (vinyloge Gruppierung!)¹¹. Der Umsatz gelingt sowohl mit aliphatischen wie aromatischen Aldehyden. Als Kondensationsmittel finden kleine Mengen **ZnCl₂** oder auch

¹ THIELE, HENLE: Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 852 (1900); Liebigs Ann. Chem. **347**, 296 (1906).

² WISLICIENUS, HENTRICK: Liebigs Ann. Chem. **436**, 11 (1924).

³ ZIEGLER, CRÖSSMANN: Liebigs Ann. Chem. **511**, 89 (1934).

⁴ PRIEBIS: Liebigs Ann. Chem. **225**, 321 (1884).

⁵ THIELE, HAECKEL: Liebigs Ann. Chem. **325**, 7 (1902).

⁶ KNOEVENAGEL, WALTER: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4502 (1905).

⁷ THIELE, ESCALES: Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2842 (1901).

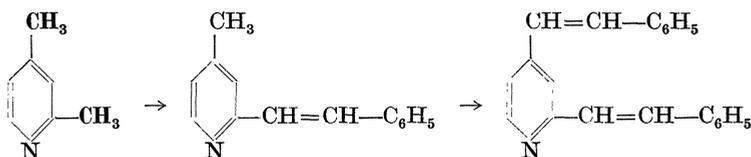
⁸ CHARDONNENS, HEINRICH: Helv. chim. Acta **22**, 1471 (1939).

⁹ PFEIFFER: Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 2433 (1916). — RUGGLI, WOLFF: Helv. chim. Acta **19**, 13 (1936).

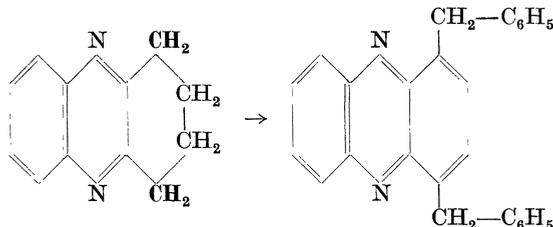
¹⁰ CHARDONNENS, VENETZ: Helv. chim. Acta **22**, 822, 835 (1939).

¹¹ CLEMO, GOURLAY: J. chem. Soc. [London] **1938**, 478.

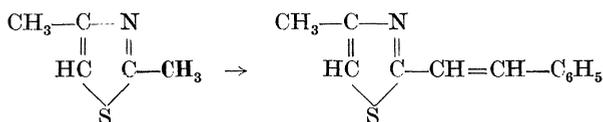
Essigsäureanhydrid Anwendung, die Reaktion verläuft aber auch schon beim Erhitzen beider Komponenten für sich:



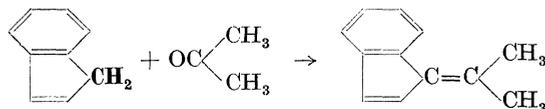
Eine gleichartige Kondensation erleiden Tetrahydrophenazine mit Benzaldehyd, wobei die neuentstehenden Doppelbindungen sich sekundär in den Ring verlagern¹:



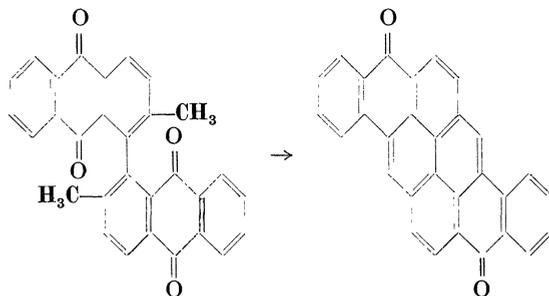
Im 2,4-Dimethyl-Thiazol ist entsprechend nur die Methylgruppe in 2-Stellung reaktionsfähig²:



Was von den Aldehyden gesagt wurde, gilt gleichermaßen auch für *Ketone*. So kondensiert sich beispielsweise Inden in Gegenwart von **alkoholischer KOH** mit Aceton zum *Isopropyliden-Inden*³:



Kondensationen aktivierter aromatischer Methylgruppen mit Ketonen finden bei der Darstellung von hochkondensierten Ringsystemen Anwendung. Mittels **alkoholischer Kalilauge, ZnCl₂, 50proz. KOH** oder einfachen Erhitzens auf 350—380° erhält man z. B. aus Bis-Methylanthrachinonyl *Pyranthron* (Indanthren-Goldorange)⁴:



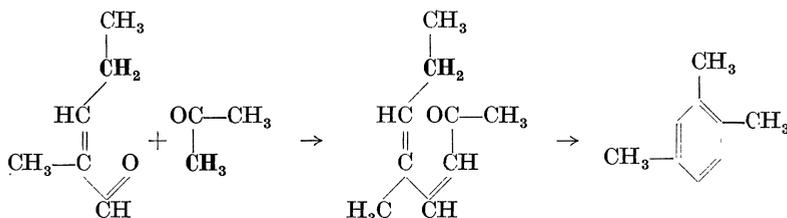
¹ McILWAIN: J. chem. Soc. [London] 1937, 1701.

² KONDO, NAGASAWA: Chem. Zbl. 1938 II, 858.

³ THIELE, MERCK: Liebigs Ann. Chem. 415, 262 (1918).

⁴ DRP. 175067, Chem. Zbl. 1906 II, 1537.

Die Bildung von *Pseudocumol* aus dem Kondensationsprodukt von Methylacrolein und Aceton¹ mittels ZnCl_2 stellt einen Fall einer Kondensation mit einer durch die CO-Gruppe aktivierten Methylengruppe dar; die Aktivierung wird dabei durch das System konjugierter Doppelbindungen weitergeleitet (vinyloge Verbindungen; siehe S. 428):



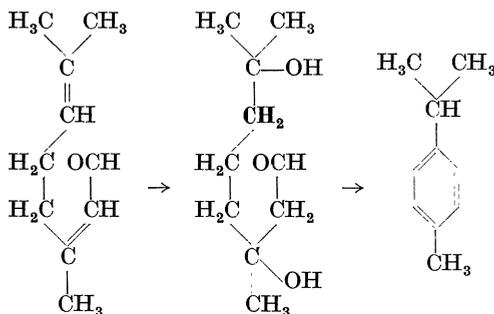
b) Aldehyde und Alkohole.

Auch mit einer in einem Carbinol α -ständigen Methylengruppe können sich gelegentlich Aldehyde kondensieren. So setzt sich z. B. Acetaldehyd mit Äthylalkohol in Gegenwart von Al_2O_3 zu *Butadien* um²:



Ebenso entsteht aus Propylalkohol oder Isopropylalkohol und Acetaldehyd mittels Tonerde bei 400° *Piperlylen*².

Eine gleichartige intramolekulare Kondensation erleidet das *Citral* unter der Einwirkung von sauren Mitteln wie Salzsäure, Eisessig usw., wobei sich glatt *Cymol* bildet³. Als Zwischenstufe wird dabei eine Hydratisierung zum Carbinol vor der Kondensation und Dehydratisierung angenommen.



c) Aldehyde und Aldehyde.

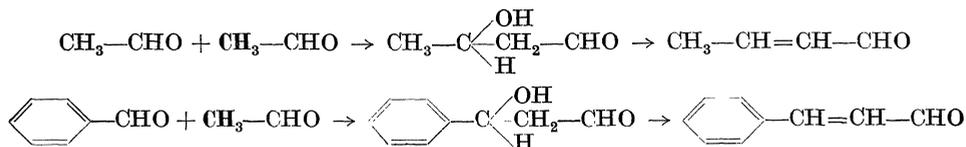
Überaus häufig hat die Kondensation zwischen einer Carbonylgruppe und einer durch eine benachbarte Carbonylgruppe aktivierte Methylengruppe Anwendung gefunden, d. h. zwischen Aldehyden und Aldehyden, Aldehyden und Ketonen, sowie Ketonen und Ketonen. Dabei sind neben intramolekularen dimolekulare wie auch trimolekulare Umsetzungen möglich (siehe Schema I und II; S. 427). Die erste Stufe der Reaktion ist dabei wohl die Aldolkondensation (siehe S. 367). Die Aldole spalten mit Leichtigkeit Wasser ab und gehen in ungesättigte Aldehyde bzw. Ketone über, oft ohne daß man die Zwischen-

¹ BARBIER, BOUVEAULT: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **120**, 1420 (1895).

² OSTROMYSSLENSKI: Chem. Zbl. **1916 I**, 831, 875.

³ TIEMANN: Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 107 (1898).

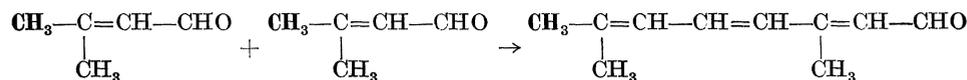
produkte isolieren müßte. So erhielt man aus Acetaldehyd *Crotonaldehyd*, aus Benzaldehyd und Acetaldehyd *Zimtaldehyd*:



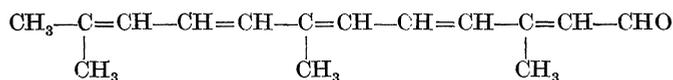
Die Reaktion verläuft unter der Einwirkung von **Natriumacetat**, **-formiat**, **Aluminiumalkoholat**, **K₂CO₃**, **KCN**, **KOH**, gelegentlich auch **ZnCl₂-Lösung** oder **HCl**. Auch durch Metalloxyde wie **TiO₂** bei 200—230° oder **Al₂O₃** bei 250—300° kann die Kondensation gasförmiger Reaktionskomponenten bewirkt werden¹.

Besonders geeignet sind **organische Basen** als Kondensationsmittel; ihre Wirkung entfalten sie erst bei Anwesenheit von Spuren einer beliebigen Säure².

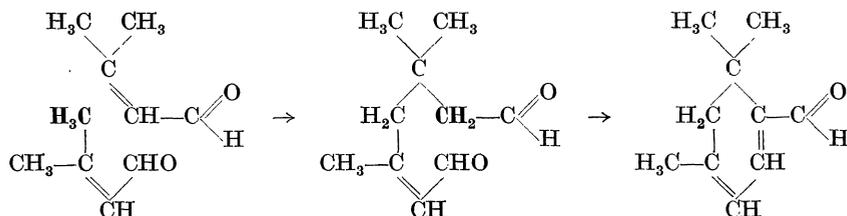
Gleichartig verhalten sich auch die Vinylogen der Aldehyde, deren reaktionsfähige Methylengruppe mit Aldehyden kondensieren, wobei Polyenaldehyde entstehen. Als Kondensationsmittel dienen **Piperidinacetat**, **Diäthylaminacetat**, ebenso verdünnte **H₂SO₄** oder **HCl**. So kondensiert sich Methylcrotonaldehyd zu *Dimethyloctatrienal*:



Mit diesem kann sich die Kondensation in gleicher Weise wiederholen, wobei *Trimethyl-dodekapentaenal* entsteht:



In ätherischer Lösung unter Einwirkung von **NaNH₂** verläuft die Kondensation des Methylcrotonaldehyds anders. Zunächst addieren sich zwei Moleküle zu einem Dialdehyd, der dann, analog der Bildung des Citrals, sich zu *Trimethyl-cyclohexadienaldehyd* kondensiert³:



d) Aldehyde und Ketone.

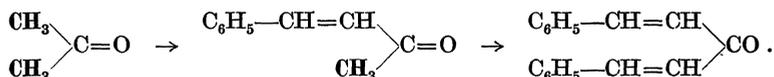
Mit Ketonen kondensieren sich *Aldehyde* zu α,β -ungesättigten Ketonen, entweder ohne Katalysator bei höherer Temperatur oder unter der Einwirkung von **HCl**, besser noch alkalischen Kondensationsmitteln wie **NaOH**, **NaNH₂**, **Na₂CO₃**, **Natriumäthylat**, **KCN**, **organischen Basen** u. a. In der Dampfphase erreicht man die Kondensation durch Überleiten über Metalloxyde wie **Al₂O₃** bei erhöhter Temperatur.

¹ DRP. 349915.

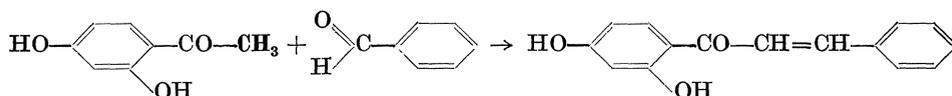
² KUHN, BADSTÜBNER, GRUNDMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 98 (1936).

³ KUHN c. s.: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1977 (1931); Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **248**, IV (1937). — FISCHER c. s.: Liebigs Ann. Chem. **494**, 268 (1932); Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1726 (1935). — BERNHAUER c. s.: Biochem. Z. **249**, 199; **251**, 173; **254**, 434 (1932); **266**, 197 (1933).

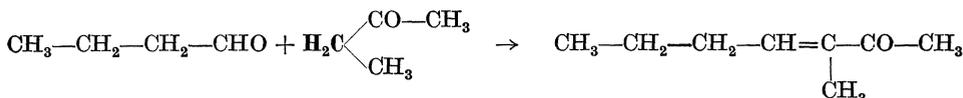
Es reagieren aliphatische wie aromatische Aldehyde; als Ketonkomponente reagieren cyclische und acyclische wie auch heterocyclische Ketone, sofern sie mindestens eine Methylengruppe neben der Carbonylgruppe besitzen; z. B. entsteht aus Benzaldehyd und Aceton *Benzalaceton* und *Dibenzalaceton*:



Mit großer Leichtigkeit bilden sich aus substituierten Benzaldehyden und Acetophenonen verschiedene substituierte *Chalkone*; z. B. aus Resacetophenon und Benzaldehyd in Gegenwart von **KOH** das *2,4-Dioxyphenylstyrylketon*¹:

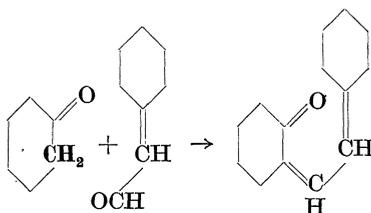


Befinden sich neben der Carbonylgruppe eine Methyl- und eine Methylengruppe, so reagiert die letztere zuerst. So erhält man z. B. aus n-Butyraldehyd und Methyläthylketon unter der Einwirkung von alkoholischer **KOH** *Methylheptenon*²:

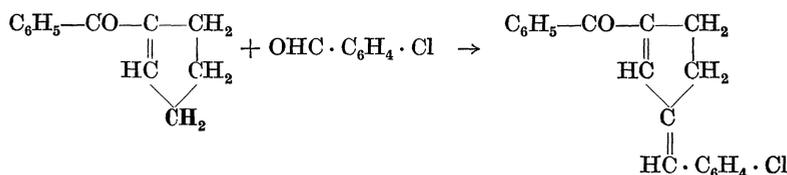


Mit cyclischen Ketonen kondensieren sich Aldehyde in gleicher Weise; der Umsatz von Benzaldehyd mit Cyclopentanon unter Bildung der Dibenzalverbindung dient als geeigneter Nachweis für beide Komponenten³.

Wegen der großen Empfindlichkeit mancher Aldehyde müssen gelegentlich besondere Maßnahmen ergriffen werden. So wird Cyclohexylidenacetaldehyd mit Cyclohexanon mittels wässriger **1 proz. NaOH** unter Stickstoff kondensiert⁴:



Auch die Vinylogen der Ketone kondensieren sich in der gewohnten Weise mit Aldehyden; z. B. liefert Benzoylcyclopenten mit p-Chlor-benzaldehyd in Methanol bei Gegenwart von **Natriummethylat** *Benzoyl-(p-chlorbenzal)-cyclopenten*⁵:



¹ SAIYAD, NADKARNI, WHEELER: J. chem. Soc. [London] 1937, 1737.

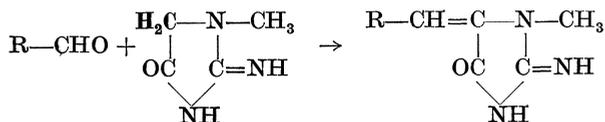
² POWELL: J. Amer. chem. Soc. 46, 2514 (1924).

³ MENTZEL: Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 1499 (1903).

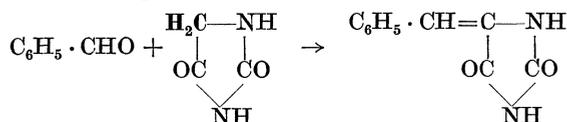
⁴ DIMROTH: Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1346 (1938). — Siehe auch ALDERSLEY, BURKHARDT: J. chem. Soc. [London] 1938, 545.

⁵ FUSON, JOHNSON, COLE: J. Amer. chem. Soc. 60, 1594 (1938).

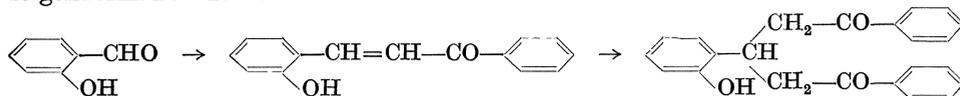
Das gleiche gilt von aktivierten Methylengruppen in heterocyclischen Ketonen; so treten z. B. Aldehyde mit Kreatinin in der Schmelze bei 140—150° zusammen¹:



Hydantoine reagieren mit aromatischen Aldehyden unter der katalytischen Wirkung von Basen wie Piperidin oder Diäthylamin²:

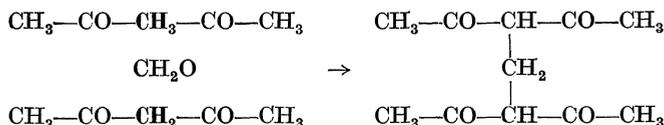


Die Umsetzung zwischen einem Mol Aldehyd und zwei Mol Keton (Schema II, S. 427) kann nach DILTHEY³ verstanden werden als die Addition eines Mols Keton an das primär entstandene ungesättigte Keton; z. B. würde die Darstellung von 2-Oxybenzal-diacetophenon aus Salicylaldehyd und Acetophenon folgendermaßen zu formulieren sein⁴:

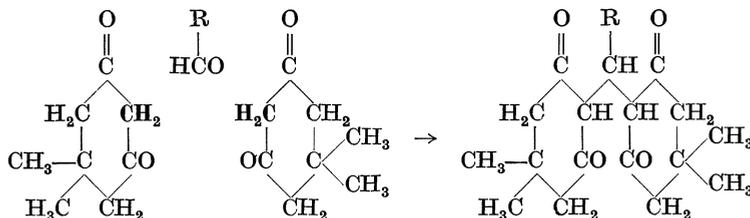


Demnach gehört diese Reaktion zu den schon öfters erwähnten Additionen an α, β -ungesättigte Ketone. Als Kondensationsmittel bewähren sich vor allem organische Basen wie Piperidin oder Dimethylamin.

Analog kondensieren sich Aldehyde mit Diketonen vom Typ des Acetylacetons zu Tetraketonen, z. B. entsteht aus Acetylaceton und Formaldehyd mittels Piperidin Methylendiacetylaceton⁵:



Hierher gehört auch die Nachweisreaktion von Aldehyden mittels Dimedon (5,5-Dimethylhydroresorcin), wobei sich 1 Mol Aldehyd mit 2 Mol des Diketons ohne Anwendung eines Kondensationsmittels bei Zimmertemperatur umsetzt. Während Dimedon mit allen Aldehyden glatt reagiert, tritt die Reaktion mit Ketonen nur in Ausnahmefällen und unter energischen Bedingungen ein⁶:



¹ CATTANEO, DEULOFEU, GUERRERO: Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1461 (1939).

² BOYD, ROBSON: Biochemic. J. **29**, 542 (1935).

³ DILTHEY, NAGEL: J. prakt. Chem. (2) **130**, 152 (1931).

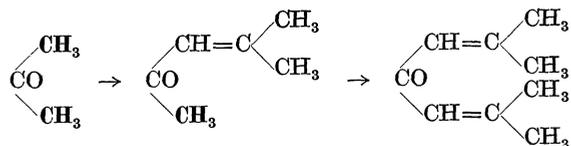
⁴ CORNELSON, v. KOSTANECKI: Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 240 (1896).

⁵ SCHOLTZ: Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 2295 (1897).

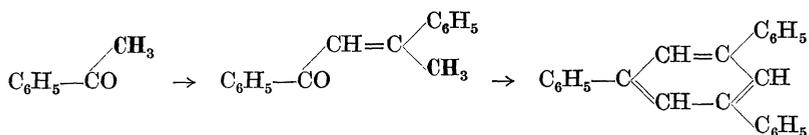
⁶ VORLÄNDER: Liebigs Ann. Chem. **309**, 370 (1900).

e) Ketone und Ketone.

Wie mit Aldehyden vermögen Ketone auch mit Ketonen zu kondensieren; bevorzugt bei Anwendung von *sauren* Kondensationsmitteln (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) oder beim Überleiten der Dämpfe über Al_2O_3 bei hoher Temperatur und gewöhnlichem Druck¹ entstehen z. B. aus Aceton *Mesityloxyd* und *Phoron*:

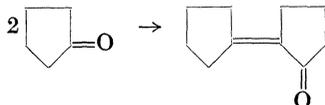


Acetophenon ist in Gegenwart von Jod^2 , ZnCl_2^3 , AlCl_3^4 , BeCl_2^5 , H_2SO_4 und $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7^6$ einer gleichartigen Kondensation fähig unter Bildung von *Dyppnon* neben *Triphenylbenzol*. Letzteres entsteht bei Anwendung von AlCl_3 ausschließlich⁴:



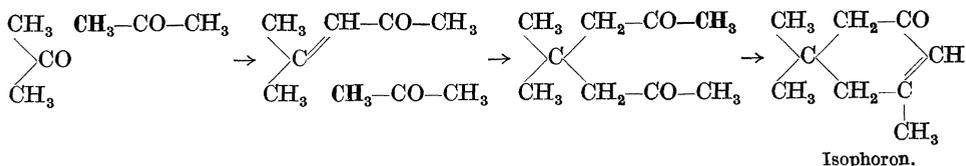
Bei aromatischen Methylketonen hat sich das Verfahren von REDDELIEN besonders bewährt, wobei unter der Einwirkung von *Anilin* und *Anilinchlorhydrat* *Triarylbenzole* entstehen⁷.

Von Interesse ist die wasserentziehende Wirkung von **Grignard-Reagens**. Aus Ketonen entstehen beim Umsatz mit Alkylmagnesiumhalogeniden gelegentlich in der Hauptmenge einfache Kondensationsprodukte, z. B. aus Cyclopentanon mittels Isopropylmagnesiumjodid⁸ oder Isobutylmagnesiumchlorid⁹ *Cyclopentenylcyclopentanon*:



Auch dem **Borfluorid** kommt eine gleichartige kondensierende Eigenschaft zu¹⁰.

Wegen der verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten der Ketone können je nach dem Verlauf der Kondensation andersartige Produkte erhalten werden. So wird Aceton durch alkalische Kondensationsmittel wie **CaO**, **Natriumäthylat**, besser noch durch **Natriumamid** zu *Isophoron* kondensiert¹¹:



¹ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4) **3**, 823 (1908). — MAILHE, DE GODON: Ebenda (4) **21**, 61 (1917). ² KNOEVENAGEL: J. prakt. Chem. (2) **89**, 1 (1914).

³ ENGLER, DENGLER: Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1445 (1893).

⁴ COURTOT, OUPÉROFF: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **191**, 416 (1930).

⁵ BREDERECK, LEHMANN, SCHÖNFELD, FRITZSCHE: Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1414 (1939). ⁶ BERNHAUER, MÜLLER, NEISER: J. prakt. Chem. **145**, 301 (1936).

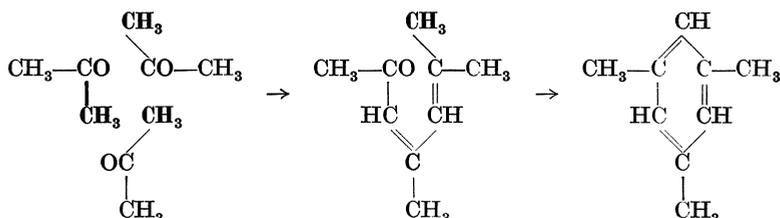
⁷ REDDELIEN: Liebigs Ann. Chem. **388**, 194 (1912). — CLAPP, MORTON: J. Amer. chem. Soc. **58**, 2172 (1936). ⁸ MEERWEIN: Liebigs Ann. Chem. **405**, 155 (1914).

⁹ VENUS-DANILOWA: Chem. Zbl. **1936 II**, 3298. — Siehe auch PAWLOW: Liebigs Ann. Chem. **188**, 126 (1877).

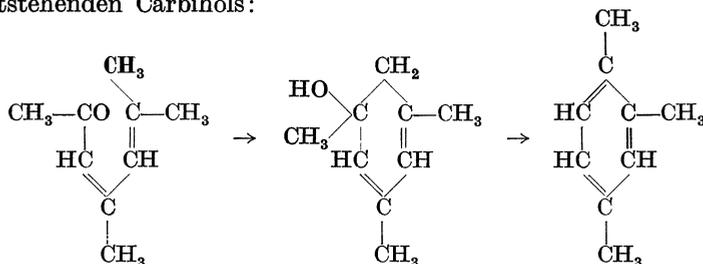
¹⁰ MEERWEIN, VOSSEN: J. prakt. Chem. **141**, 151 (1934).

¹¹ FREUND, SPEYER: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2322 (1902).

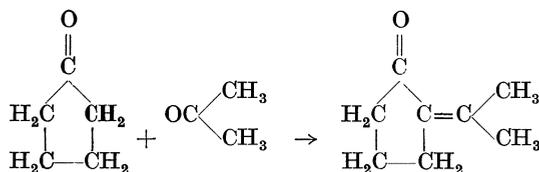
Unter energischeren Bedingungen tritt eine fortlaufende Kondensation der drei Acetonmoleküle ein, wobei sich *Mesitylen* bildet. Diese Reaktion verläuft unter Einwirkung von H_2SO_4 , besser noch unter Druck und bei Temperaturen von 300—500° in Gegenwart von Al_2O_3 , ZnCl_2 ¹ oder SiO_2 ²:



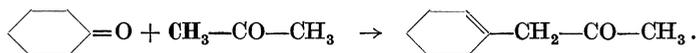
Die erste Stufe aller Acetonkondensationen bildet das Mesityloxyd, das dann verschieden weiter kondensiert. Es ist möglich, auch ausgehend von Phoron zum *Mesitylen* zu gelangen, wenn man es mit H_2SO_4 destilliert³. Dabei tritt zunächst eine hydrolytische Spaltung (siehe S. 428) und neuerliche Kondensation in anderem Sinne ein. Verwendet man ZnCl_2 oder P_2O_5 , so erhält man dagegen *Pseudocumol*⁴, vermutlich infolge einer „MEERWEIN'schen Umlagerung“⁵ des primär entstehenden Carbinols:



Aber auch verschiedene Ketone können miteinander in Reaktion treten. Dabei hängt es weitgehend von der Konstitution der Komponenten ab, welche der beiden Carbonylgruppen sich an der Wasserabspaltung beteiligt. So kondensieren fünfgliedrige Ringketone mit Aceton unter Einwirkung von Natrium-äthylat unter Bildung von *Isopropylidenderivaten*⁵:



Sechsgliedrige Ringketone dagegen kondensieren sich unter den gleichen Bedingungen zu *Acetonderivaten*. Die Wasserabspaltung erfolgt hierbei unter Ausbildung einer cyclischen Doppelbindung⁵:



¹ IPATIEW, PETROW: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2035 (1926).

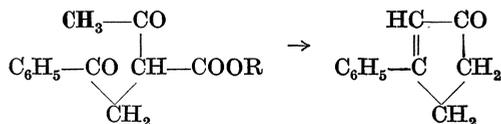
² MITCHELL, REID: J. Amer. chem. Soc. 53, 330 (1931).

³ CLAISEN: Liebigs Ann. Chem. 180, 18 (1875).

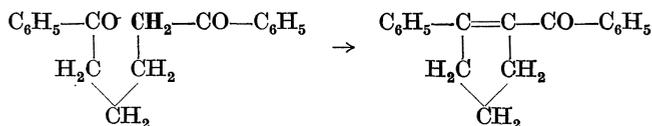
⁴ JACOBSEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 854 (1877).

⁵ WALLACH: Liebigs Ann. Chem. 394, 364 (1912). — Siehe auch BUTENANDT, SCHMIDT-THOMÉ, WEISS: Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 417 (1939).

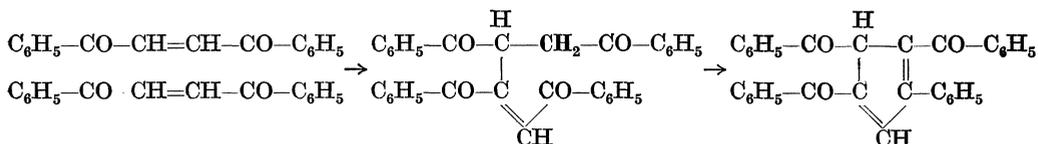
Statt zweier Moleküle Keton können auch geeignete Diketone innermolekular sich kondensieren, wobei Ringbildung eintritt. Diese synthetisch häufig angewandte Methode verläuft unter der Einwirkung von alkalischen Kondensationsmitteln wie NaOH oder Natriumäthylat. So entstehen aus 1,4-Diketonen oder entsprechenden Estern Cyclopentenone¹, z. B. aus Phenacylacetessigester *Phenylcyclopentenon*:



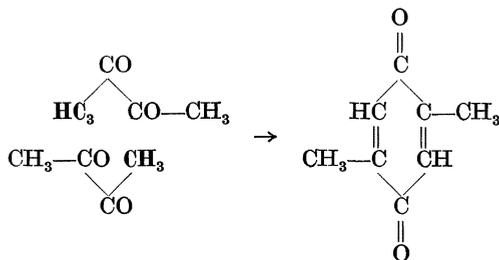
Auch 1,6-Diketone führen zu fünfgliedrigen Ringen. Aus Dibenzoylbutan entsteht so *Phenyl-Benzoylcyclopenten*²:



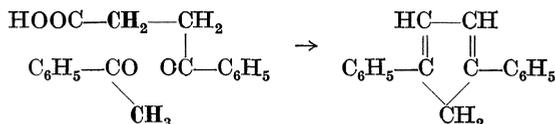
Ringbildung kann auch aus 2 Molekülen Keton zustande kommen; z. B. liefert die Kondensation von 2 Molekülen Dibenzoyläthylen mittels Natriumäthylat nach primärer Addition *Tribenzoylphenylcyclopentadien*³:



Unter der Einwirkung von Alkalien geht Diacetyl in *p-Xylochinon* über⁴:



Die Ringkondensation kann aber auch zwischen zwei verschiedenen Ketonen eintreten; z. B. entsteht aus Acetophenon und Benzoylpropionsäureester unter Einwirkung von Natriumalkoholat *Diphenylcyclopentadien*⁵:



¹ BLAISE: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **158**, 709 (1914). — BORSCHÉ c. s.: Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 1813 (1906); **41**, 194 (1908). — WEIDLICH, DANIELS: Ebenda **72**, 1590 (1939). — Siehe auch ROBINSON: J. chem. Soc. [London] **1938**, 1393.

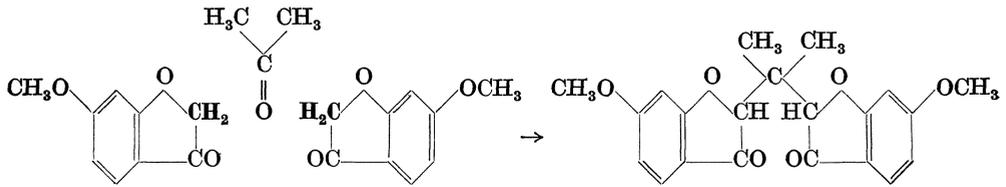
² BAUER: Ann. Chimie (9) **1**, 348 (1914).

³ GARDNER, RYDON: J. chem. Soc. [London] **1938**, 45.

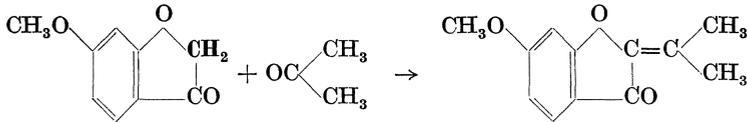
⁴ V. PECHMANN: Ber. deutsch. chem. Ges. **21**, 1418 (1888).

⁵ DRAKE, ADAMS: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1326 (1939).

Heterocyclische Ketone verhalten sich bei der Kondensation völlig gleichartig; auch hier wurde gelegentlich ein verschiedener Reaktionsverlauf je nach dem Kondensationsmittel beobachtet. So kondensiert sich 1 Mol Aceton bei Raumtemperatur in Eisessig mittels HCl mit 2 Mol Methoxycumaranon:

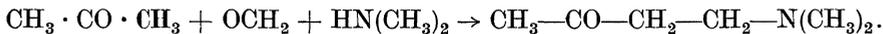


Mit ZnCl_2 in absolutem Alkohol entsteht dagegen *Isopropyliden-methoxycumaranon*¹:

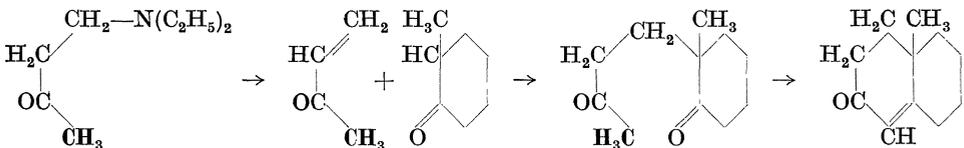


f) Aldehyde und Ketone und Amine.

Von großem Interesse ist die Kondensation zwischen einem Aldehyd, einer Verbindung mit reaktionsfähiger Methylengruppe (meist einem Keton) und dem Salz eines sekundärenamins, eine Reaktion, die ohne Katalysator verläuft und zu β -Ketobasen führt. Zum Beispiel entsteht aus Formaldehyd Aceton und Dimethylamin-Chlorhydrat *Dimethylamino-butanon*²:



Diese Basen spalten leicht das sekundäre Amin unter Bildung eines α, β -ungesättigten Ketons ab, das seinerseits weiteren Umsetzungen, z. B. Addition eines Ketons, zugänglich ist. Dieses Verhalten führte zu einer häufigen Anwendung der sogenannten „MANNICHschen Basen“ bei Synthesen; z. B. wird *Methyloctalon* erhalten aus Methylcyclohexanon und dem Jodmethylat von Diäthylaminobutanon unter der Einwirkung von Natrium oder Natriumamid³:



Die leichte Entstehung der MANNICHschen Basen und ihre Reaktionsfähigkeit führten dazu, sie als Zwischenprodukte bei den durch die Salze sekundärer Basen katalysierten Kondensationen vom Typ der KNOEVENAGELschen Reaktion anzunehmen⁴, eine Anschauung, die jedoch nicht ohne Widerspruch blieb⁵.

¹ SHRINER, ANDERSON: J. Amer. chem. Soc. **60**, 1415 (1938).

² MANNICH: Arch. Pharmaz. **255**, 261 (1917). — Siehe auch NISBET: J. chem. Soc. [London] **1938**, 1237. — BURGER: J. Amer. chem. Soc. **60**, 1538 (1938).

³ DU FEU, McQUILLIN, ROBINSON: J. chem. Soc. [London] **1937**, 53. — Siehe auch MANNICH, KOCH, BORKOWSKY: Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 355 (1937). — McQUILLIN, ROBINSON: J. chem. Soc. [London] **1938**, 1097.

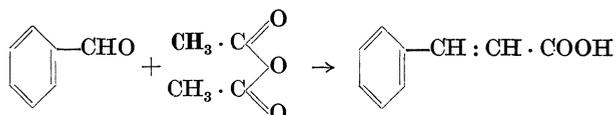
⁴ DILTHEY c. s.: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1603 (1929); J. prakt. Chem. (2) **130**, 147 (1931); **133**, 219 (1932).

⁵ ARNDT, EISTERT: Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2388 (1936).

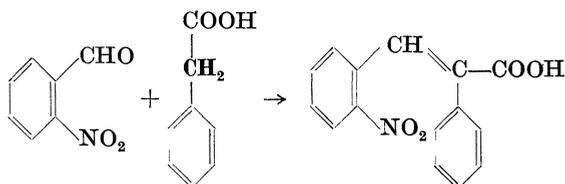
g) Aldehyde bzw. Ketone und Carbonsäuren bzw. Derivate

Besondere praktische Bedeutung kommt der Kondensation von aromatischen Aldehyden mit solchen Methylengruppen zu, die durch eine oder mehrere Carboxylgruppen (oder auch Ester oder Säureamidgruppen) aktiviert sind. Je nach den Bedingungen unterscheidet man hier mehrere Reaktionstypen.

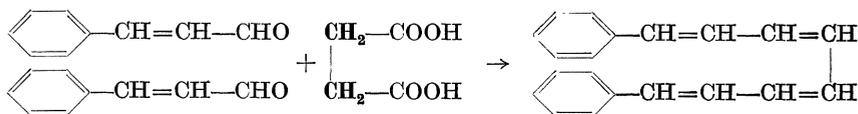
α) *PERKINSche Synthese*¹. Aromatische Aldehyde kondensieren sich mit Anhydriden von Fettsäuren in Gegenwart eines Salzes, vorteilhaft der gleichen Säure, unter Bildung von α, β -ungesättigten Säuren. Das Salz (z. B. **Natriumacetat**), das die Wirkung eines Katalysators besitzt, kann auch durch ein **tertiäres Amin** ersetzt werden²:



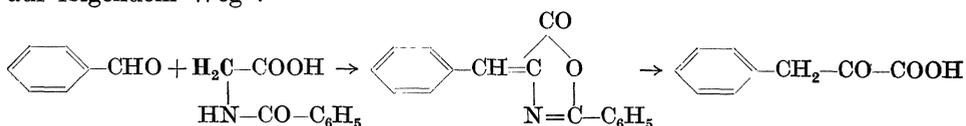
In Gegenwart wasserentziehender Mittel können auch die freien Säuren benutzt werden: Die Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Phenyllessigsäure mittels geschmolzenem **ZnCl₂** oder **Essigsäureanhydrid** bildet z. B. die erste Stufe der Phenanthrensynthese nach **PSCHORR**³:



Eine Umsetzung von Aldehyden mit *Bernsteinsäure* (nicht mit dem Ester!) gelingt in Essigsäureanhydrid mittels molekularer Mengen **Bleioxyd**; so entsteht z. B. aus Zimtaldehyd, Bernsteinsäure und Bleioxyd (unter gleichzeitiger Decarboxylierung) *Diphenyloctatetraen*⁴:



Präparative Bedeutung besitzt auch die Kondensation von *Hippursäure* mit Aldehyden, die unter Einwirkung von **Essigsäureanhydrid** und **Natriumacetat** unter Bildung eines Azlactons erfolgt. Beim Kochen mit NaOH geht dies in eine α -Ketosäure über. Man gelangt zu *Phenylbrenztraubensäure* beispielsweise auf folgendem Weg⁵:



¹ PERKIN: J. chem. Soc. [London] 49, 321 (1886).

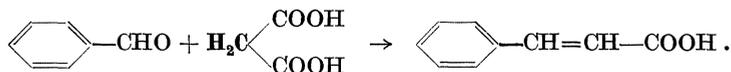
² BACHARACH, BROGAN: J. Amer. chem. Soc. 50, 3333 (1928). — BRESLOW, HAUSER: Ebenda 61, 786, 793 (1939).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 497 (1896).

⁴ KUHN, WINTERSTEIN: Helv. chim. Acta 11, 109 (1928). — BERNHAUER, SKUDRZYK: J. prakt. Chem. (2) 155, 310 (1940).

⁵ ERLLENMEYER: Liebigs Ann. Chem. 337, 205, 265 (1904). — Siehe auch SCHÖPF c. s.: Liebigs Ann. Chem. 544, 30 (1940).

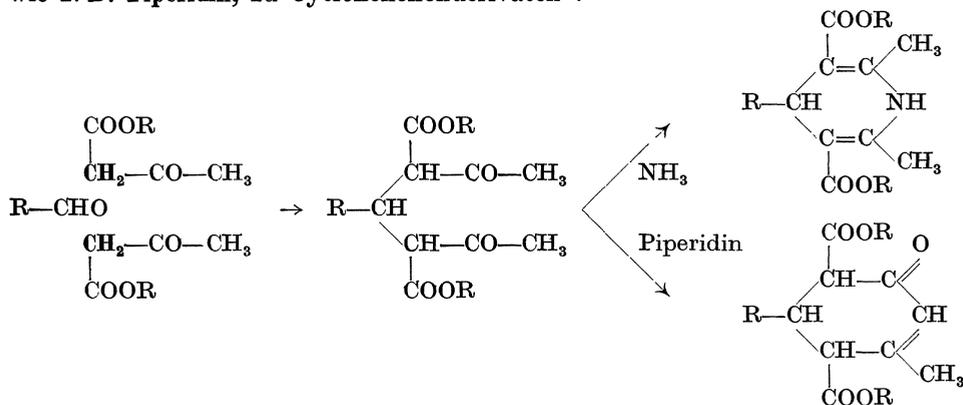
β) **KNOEVENAGELsche Synthese**¹. Aromatische Aldehyde reagieren mit doppelt aktivierten Methylengruppen (z. B. Malonsäure, Malonester, Acetessigester) in Gegenwart von NH_3 oder organischen Basen unter Zusatz von Salzen dieser Basen², wobei ungesättigte Di- bzw. Ketocarbonsäureester entstehen. Bei Verwendung von Malonsäure tritt unter den Bedingungen der Reaktion CO_2 aus, und es bilden sich Zimtsäuren:



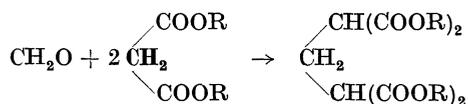
Besonders bewährt hat sich bei dieser Zimtsäuresynthese die Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel und von Piperidin als Katalysator³.

So gelingt auch die Darstellung von *Oxyzimtsäuren* schon bei Zimmertemperatur, während sie anders nur schwer zugänglich sind⁴.

Während in Gegenwart von Na_2CO_3 Aldehyde ohne Wasserabspaltung mit Acetessigester zu Ketolen zusammentreten⁵, kondensieren sie sich mittels NH_3 mit zwei Estermolekülen zu Dihydropyridinderivaten⁶, mittels organischer Basen, wie z. B. Piperidin, zu Cyclohexenonderivaten⁷:



Auch mit 2 Molekülen Malonester erfolgt in Gegenwart von **Diäthylamin** oder **Piperidin** Kondensation zu Tetracarbonsäureestern⁸:



Einen anderen Verlauf nimmt die Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit Malonsäure in Essigsäureanhydrid unter Zusatz von H_2SO_4 bei Zimmer-

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 2596 (1898); **33**, 2140 (1900). — GATTERMANN: Liebigs Ann. Chem. **347**, 370 (1906).

² KUHN, BADSTÜBNER, GRUNDMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 98 (1936).

³ DUTT: Chem. Zbl. **1925 II**, 1852. — ROBINSON, SHINODA: J. chem. Soc. [London] **127**, 1979 (1925).

⁴ VORSATZ: J. prakt. Chem. **145**, 265 (1936).

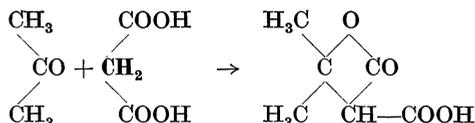
⁵ GAULT, WENDLING: Bull. Soc. chim. France (5) **3**, 53, 369, 549 (1936).

⁶ HANTZSCH: Liebigs Ann. Chem. **215**, 1 (1882). — RABE: Ebenda **332**, 19 (1904).

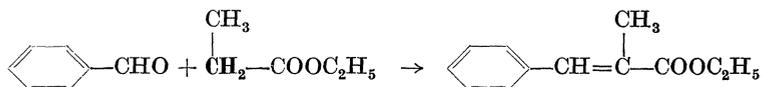
⁷ KNOEVENAGEL: Liebigs Ann. Chem. **288**, 344, 360 (1895); **289**, 131 (1895).

⁸ KNOEVENAGEL: Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 2345 (1894); **36**, 2136 (1903). — FLÜRSCHHEIM: Ebenda **34**, 787 (1901).

temperatur. Hierbei entstehen β -Lactonsäuren; z. B. aus Aceton und Malonsäure β -Oxy-isopropyl-malonlactonsäure¹:

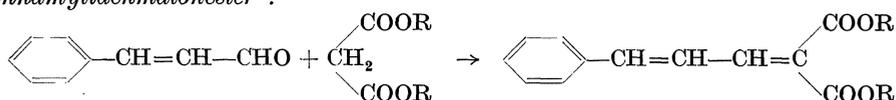


γ) CLAISENSche Synthese². Unter der Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat, gelegentlich auch Alkalihydrid³, auf Aldehyde und Fettsäureester entstehen die Ester substituierter Zimtsäuren. So ergibt die Umsetzung von Benzaldehyd mit Propionsäureester α -Methylzimtsäureester⁴:

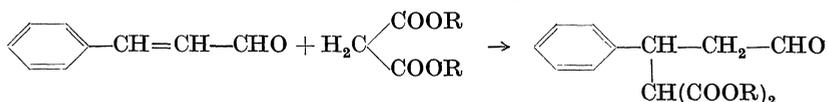


An Stelle der Ester können auch Säureamide die gleiche Kondensation eingehen⁵.

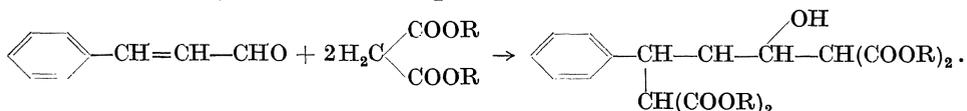
α, β -ungesättigte Aldehyde kondensieren sich mit Malonester unter der Einwirkung verschiedener Kondensationsmittel in unterschiedlicher Weise. So bildet Zimtaldehyd und Malonester mittels Piperidin (KNOEVENAGELsche Synthese) Cinnamylidenmalonester⁶:



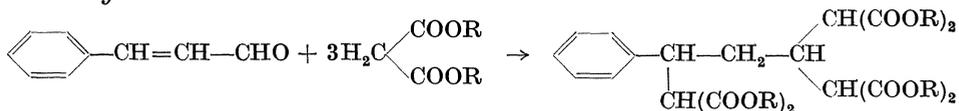
Tropft man Natriummethylat in ein Gemisch von Zimtaldehyd und Malonester bei 6–8°, so addiert sich der Ester an die Doppelbindung des Aldehyds⁶:



Läßt man zu einer Mischung von 1 Mol Zimtaldehyd und 2,5 Mol Malonester bei $-7^\circ \frac{1}{10}$ Grammatom Natrium in absolutem Methanol zutropfen, so erhält man ein aldolartiges Kondensationsprodukt⁶:



Kondensiert man dagegen beide Komponenten ohne besondere Vorsichtsmaßregeln mittels Na-Äthylat (CLAISENSche Synthese), so bildet sich unter intensiver Wärmeentwicklung unter Zusammentreten dreier Moleküle Malonester mit 1 Molekül Zimtaldehyd und gleichzeitiger Verseifung einer Estergruppe Cinnamylidentrismalonester^{6, 7}:



¹ MELDRUM: J. chem. Soc. [London] 93, 598 (1908). — OTT: Liebigs Ann. Chem. 401, 159 (1913). — MICHAEL c. s.: J. Amer. chem. Soc. 55, 3684 (1933); 58, 680 (1936).

² Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 976 (1890). — STOERMER, KIPPE: Ebenda 38, 1953 (1905).

³ Amer. P. 2158071.

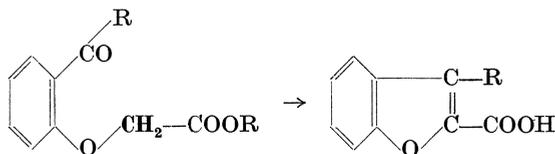
⁴ STOERMER, VOHT: Liebigs Ann. Chem. 409, 50 (1915).

⁵ TSCHELINZEW, BENEWOLENSKAJA: Chem. Zbl. 1938 II, 843. — PANDYA c. s.: Ebenda 1938 II, 2734.

⁶ BREDET: Dissertation, Marburg 1939.

⁷ MEERWEIN: Liebigs Ann. Chem. 360, 323 (1908).

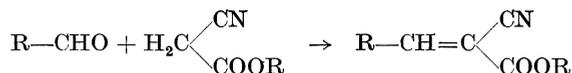
Hier soll auch die RÖSSING'sche *Cumaronsynthese* Erwähnung finden, wobei zwischen der Aldehyd- oder Ketongruppe und der aktivierten Methylengruppe intramolekular unter Einwirkung von Natriumalkoholat (gelegentlich auch Essigsäureanhydrid) Wasser abgespalten wird unter Bildung einer *Cumaron-carbonsäure*¹:



h) Aldehyde bzw. Ketone und Nitrile.

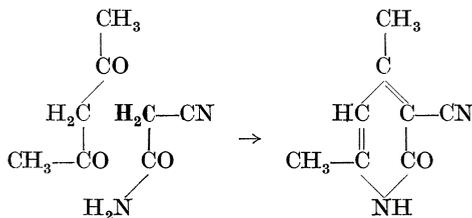
An die Stelle einer oder zweier aktivierender Carboxylgruppen kann auch die *Nitrilgruppe* treten. Die Kondensation verläuft dann ebenso, vorteilhaft in Gegenwart von **Natriumalkoholat** oder **organischen Basen**, gelegentlich auch schon *ohne* Kondensationsmittel. Auch **Methylamin-Chlorhydrat** unter Zusatz von etwas wasserfreier **Soda** bewährt sich².

So läßt sich z. B. Benzaldehyd mit Benzyleyanid, Malonitril oder Cyanacetamid kondensieren. Am häufigsten angewandt wurde die Kondensation mit Cyanessigestern³:



Schwerer als die Aldehyde reagieren Ketone mit Cyanessigestern; als Katalysator bewährte sich hierbei neben **Natriumäthylat**⁴, **organischen Basen**⁵ und **Chlorzink-anilin**⁶ **Acetamid** in Eisessiglösung⁷, besonders bei Zusatz von **Ammoniumacetat**⁸. Das bei der Reaktion entstehende Wasser wird vorteilhaft dabei fortlaufend abdestilliert⁷. Auch Drucke bis zu 5000 at fanden Anwendung⁸.

Eine Anwendung derartiger Kondensationen stellt die Darstellung von *Pyridonen* aus Acetylaceton und Cyanacetamid dar⁹.



¹ RÖSSING: Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 3000 (1884). — REICHSTEIN c. s.: Helv. chim. Acta **18**, 816 (1935). FOSTER, ROBERTSON: J. chem. Soc. [London] **1939**, 921.

² FISCHER, ELHARD: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **257**, 82 (1939).

³ Siehe u. a. WITTIG, HARTMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1387 (1939).

⁴ HAWORTH, GARDNER: J. chem. Soc. [London] **95**, 480, 1955 (1909).

⁵ VOGEL: J. chem. Soc. [London] **1928**, 2010. — BARRET, LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] **1935**, 436.

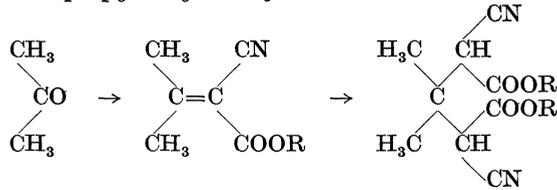
⁶ SCHEIBER, MEISEL: Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 254 (1915).

⁷ COPE: J. Amer. chem. Soc. **59**, 2327 (1937).

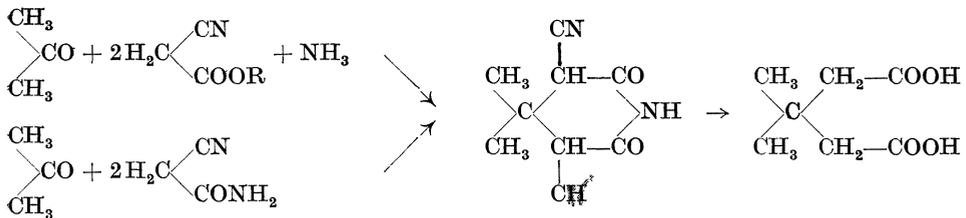
⁸ ERRINGTON, LINSTEAD: J. chem. Soc. [London] **1938**, 670.

⁹ BARDHAN: J. chem. Soc. [London] **1929**, 2223. — SIMONESCU, NYAK: Ebenda **1935**, 792. — Siehe auch HARRIS, STILLER, FOLKERS: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1242 (1939).

Die Reaktion kann aber auch zu einer Zusammenlagerung dreier Moleküle führen; so entsteht aus Aceton und Cyanessigester neben dem *Isopropyliden-cyanessigester* der *Isopropyl-dicyanessigester*¹:



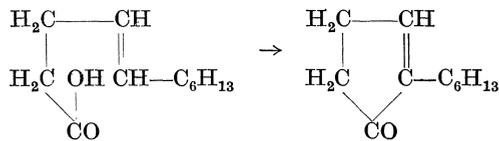
Auf diesem Schema beruht die **GUARESCHI-Kondensation** und die ähnliche Synthese von **THORPE**. Dabei werden cyclische und acyclische Ketone entweder mit Cyanessigester und **alkoholischem Ammoniak**² oder mit Cyanacetamid in Gegenwart von **Piperidin**³ zu *Dicyan-glutarimiden* kondensiert, die ihrerseits glatt zu β - β -disubstituierten *Glutarsäuren* verseift werden können:



3. Wasserabspaltung zwischen Säuren bzw. Anhydriden und aliphatischen Verbindungen.

a) Carbonsäuren und Kohlenwasserstoffe.

Die Kondensation von Carbonsäuren mit ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen verläuft unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie eine Lactonisierung, kann aber unter Umständen vor dieser Reaktion begünstigt sein. Sie gelingt vorteilhaft durch Erhitzen mit katalytischen Mengen **ZnCl₂**, **H₃PO₄** oder **Toluolsulfosäure**. Auch durch Überleiten über erhitzte Katalysatoren wie **Silicagel**, **Phosphorsäuren** oder **Aluminiumoxyd** tritt die Kondensation ein, die vermutlich über eine Anlagerung an die Doppelbindung und anschließende Wasserabspaltung verläuft. Die Reaktion kann dimolekular wie intramolekular verlaufen; so entsteht z. B. aus Undecylensäure *Hexylcyclopentenon*⁴:



b) Säureanhydride und aktivierte Methylengruppen.

Die schon früher (siehe S. 425) erwähnte Fähigkeit der Carbonylgruppe eines Säureanhydrids analog einer Aldehydgruppe zu reagieren, läßt gleichartige Kondensationen auch mit aktivierten Methylengruppen voraussehen. So konden-

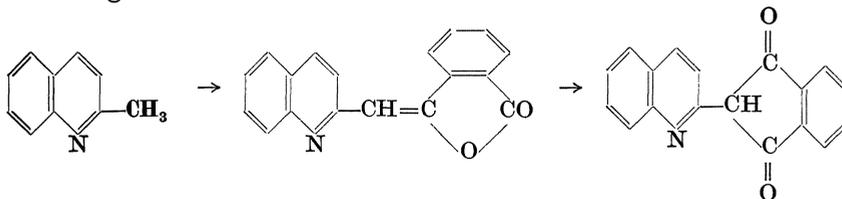
¹ KOMPPA: Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3530 (1900).

² GUARESCHI: Chem. Zbl. **1901 I**, 821; **1911 II**, 361.

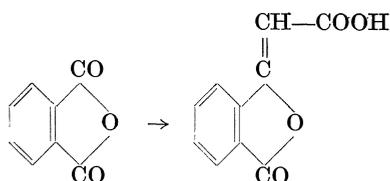
³ THORPE c. s.: J. chem. Soc. [London] **99**, 422 (1911); **115**, 686 (1919).

⁴ PLATTNER, PFAU: Helv. chim. Acta **20**, 1474 (1937).

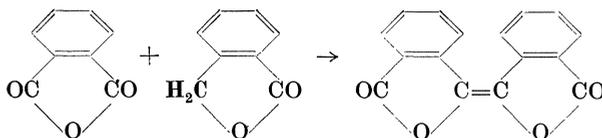
siert sich Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von $ZnCl_2$ mit Chinaldin zu *Isochinophthalon*, das sich seinerseits in das symmetrische *Chinophthalon* umzulagern vermag¹:



Ebenso entstehen mit den reaktionsfähigen Methylengruppen von Nitroparaffinen, Ketonen, Carbonsäuren usw. unter Wasserabspaltung Derivate des Phthalids; z. B. aus Phthalsäureanhydrid und Essigsäure *Phthalylessigsäure*²:



Entsprechend kondensiert sich Phthalsäureanhydrid mit Phthalid unter der Einwirkung von wasserfreiem Natriumacetat zu *Diphthalyl*³:



¹ EIBNER c. s.: Liebigs Ann. Chem. **315**, 303 (1901); Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3018 (1904).

² GABRIEL, NEUMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 952 (1893).

³ GRAEBE, GUYE: Liebigs Ann. Chem. **233**, 241 (1886). — Siehe auch KOELSCH: J. Amer. chem. Soc. **58**, 1328 (1936).

Kondensation unter Abspaltung von Alkohol.

Von

F. ADICKES, Berlin.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Esterkondensationen	446
1. Deutung des Reaktionsverlaufes	446
2. Allgemeine Typen der Esterkondensationen	447
a) Dimolekulare Kondensation gleicher Partner	447
b) Dimolekulare Kondensation ungleicher Partner	448
c) Innermolekulare Kondensation	448
3. Die wichtigsten neueren experimentellen Befunde	449
a) Das Abdestillieren des entstehenden Alkohols	449
b) Der Einfluß der Alkoholkomponente der Ester auf die Kondensation	450
c) Der Einfluß der Säurekomponente der Äthylester auf die Kondensation	451
d) Beobachtungen bei den altbekannten Kondensationsmitteln und ihren neuen Varianten	451
e) Neuartige Kondensationsmittel (Triphenylmethylnatrium, Magnesiumorganische Verbindungen) und die hierdurch gegebene Möglichkeit der Kondensation auch bei Vorhandensein nur eines H-Atoms an dem das Proton abgebenden C-Atom	452
f) Kondensation unter Bildung eines konjugierten Enolat-Doppelbindungspaares im alkoholabspaltenden Partner	455
4. Die praktische Ausführung der Esterkondensationen	456
a) Die Durchmischung	457
b) Die Reaktionstemperatur	457
c) Das Abdestillieren des bei der Synthese abgespaltenen Alkohols	457
d) Wahl, Herstellung und Menge des Kondensationsmittels	458
e) Die Wahl des Lösungsmittels	459
f) Die Aufarbeitung	459
5. Unerwünschte Reaktionen der Estergruppen bei der Einwirkung der Kondensationsmittel	460
6. Hinweise auf die Anwendbarkeit der Esterkondensation	461
7. Hinweise auf den Esterkondensationen verwandte Reaktionen	462
II. Üblicherweise nicht zu den Esterkondensationen gezählte Fälle der C—C-Bindungsbildung unter Alkoholabspaltung	462
1. Alkoholabspaltung aus Carbäthoxyl und aromatischen Ringen	462
2. Kondensationen mit Orthosäuretrialkylestern	465
a) Orthocarbonsäureester und aktive Methyl- oder Methylengruppen ..	465
b) Bildung von Alkohol aus Orthocarbonsäureestern und aromatischem Kernwasserstoff	467
3. Einige andere unter Äther-, Acetal- oder Esterspaltung verlaufende Kondensationen	468

I. Esterkondensationen.

1. Deutung des Reaktionsverlaufes.

Seit der Entdeckung A. GEÜTHERS¹, daß sich Essigsäureäthylester durch Natrium zu Acetessigsäure-äthylester kondensieren läßt, sind wohl nur wenig andere Reaktionsverläufe der präparativen organischen Chemie so häufig bearbeitet und so verschieden gedeutet worden wie die damit aufgefundenen Esterkondensationen. Es dürfte keine Möglichkeit der Formulierung auf dem Papier mehr geben, die nicht schon einen oder mehrere Verfechter gefunden hat². Überraschenderweise sind trotzdem in den zwei letzten Jahrzehnten durchaus neue, originelle Grundlagen für das Verständnis experimentell erarbeitet worden. Und dank der Verfeinerung unserer Formelsprache und unserer Vorstellungen über die chemischen Bindungen wurde zur selben Zeit auch die bildliche Wiedergabe in neuer Weise ermöglicht. Trotzdem noch keine völlige Einstimmigkeit in den Ansichten herrscht, soll hier nur das von F. ARNDT und B. EISTERT³ gegebene Reaktionsschema zugrunde gelegt werden.

In dieser Schreibweise bedeutet jeder Strich ein Elektronenpaar. In den Formeln sind Grenzformeln mesomerer Zustände zu sehen. Die Ionen sind als Kryptoionen aufzufassen. Die Bindungsstrichpfeile gehen vom Atom, das das anteilig werdende Bindungselektronenpaar liefert, aus.

Der Vorgang der Esterkondensationen, der am Essigsäure-äthylester erläutert, in einer Vereinigung zweier Estermoleküle zum Acetessigeste unter Abspaltung eines Mols Alkohol besteht,



läßt sich so folgendermaßen darstellen:

¹ Jahresber. Fortschr. Chem., Physik, physik. Chem. **1863**, 323; **1865**, 302; Z. Chem. **1866**, 5; **1868**, 653.

² Schrifttum: Bis 1919 siehe BEILSTEIN **3**, 593—594, Erg.-Werk **3**, 224. — Weiterhin Anm. **3** und F. ADICKES und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 522 (1932); **68**, 2197 (1935); **69**, 654 (1936). — K. BODENDORF: Ebenda **67**, 1338 (1934); **68**, 831 (1935). — W. BORSCHKE, R. MANTEUFFEL: Liebigs Ann. Chem. **505**, 177 (1933); **512**, 97 (1934). — L. CLAISEN in RICHTER-ANSCHÜTZ: Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 12. Aufl., Bd. 1, S. 516. 1928. — W. DILTHEY: Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1350 (1938). — SALLI ESKOLA: Suomen Kemistilehti **11 A**, 15 (1938); Chem. Zbl. **1939 II**, 354. — A. HANTZSCH: Z. anorg. allg. Chem. **209**, 213 (1932). — CH. R. HAUSER: J. Amer. chem. Soc. **60**, 1957 (1938). — CH. R. HAUSER, RENFROW: Ebenda **59**, 1823 (1937); **60**, 463 (1938). — W. HÜCKEL: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 1, S. 214—225. 1934. — H. LUX: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1824 (1929). — K. H. MEYER: Z. angew. Chem. **36**, 169 (1923). — S. M. McELVAIN und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **51**, 3124 (1929); **53**, 2310 (1931); **55**, 416, 1697 (1933); **56**, 1173, 1766, 1806, 2459 (1934); **57**, 1443 (1935); **58**, 529 (1936); **59**, 2007 (1938). — H. SCHEIBLER und Mitarbeiter (vgl. jedoch ADICKES, McELVAIN, SHORT, WIEGREBE): Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 388 (1920); **55**, 789, 3921 (1922); **58**, 1198 (1925); **60**, 564 (1927); **63**, 1557, 1562 (1930); **65**, 994 (1932); **66**, 428 (1933); **67**, 1341 (1934); Liebigs Ann. Chem. **458**, I, 21 (1927); J. prakt. Chem. **139**, 105 (1934); J. Amer. chem. Soc. **55**, 425 (1933); Chemiker-Ztg. **46**, 554 (1922); Z. angew. Chem. **36**, 6 (1923). — W. F. SHORT, M. CL. FRANKLIN: J. chem. Soc. [London] **130**, 591 (1928). — M. A. SPIELMANN, M. T. SCHMIDT: J. Amer. chem. Soc. **59**, 2009 (1938). — F. SWARTS: Bull. Soc. chim. Belgique **35**, 412 (1926). — G. W. TSCHELINZEW: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 955 (1934); **68**, 327 (1935); Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) **5** (67), 562 (1935). — L. WIEGREBE: Dissertation, Braunschweig 1931.

³ F. ARNDT, B. EISTERT: Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2383 (1936); **71**, 1547 (1938). — ARNDT, LÖWE: Ebenda **71**, 1631 (1938). — B. EISTERT: Tautomerie und Mesomerie, S. 130. Stuttgart 1938.

bracht werden. Reaktionsprodukt sind stets β -Ketosäureester, die mit Ausnahme des Acetessigesters am α -C-Atom einen Substituenten tragen.

Ester mit α -Methingruppen $RR' : CH \cdot COOC_2H_5$ lassen sich mit den bislang gebräuchlichen, S. 447 aufgezählten Kondensationsmitteln nicht kondensieren. Dies ist erst neuerdings gelungen (siehe I 2 e und f). Es entstehen die entsprechenden am α -C-Atom disubstituierten β -Ketosäureester.

b) Dimolekulare Kondensation ungleicher Partner.

Der die reaktionsfähige Methylengruppe tragende Partner braucht kein Ester zu sein. Auch die Methyl- oder Methylengruppen in Nachbarschaft von Carbonylgruppen, Nitrilgruppen usw. oder von C=C-Doppelbindungen (Crotonsäureester, Cyclopentadien) oder in Bindungssystemen wie Fluoren und Inden sind der Esterkondensation zugänglich. Es entstehen 1,3-Diketone, β -Ketonitrile, β, γ -ungesättigte Ketone, Acylfluorene usw. Der eingesetzte Ester wird sich hierbei in unerwünschter Nebenreaktion natürlich zum Teil auch mit sich selbst kondensieren, falls er dazu fähig ist.

Ester, die überhaupt kein Wasserstoffatom am α -C-Atom tragen, wie Ameisensäureester¹, Oxalsäureester, Kohlensäureester, Benzoesäureester usw., können natürlich nicht mit sich selbst in Reaktion treten, wohl aber mit anderen Trägern von aktiven Methyl- oder Methylengruppen, seien dies Ester oder die soeben angeführten Stoffe. Gerade die Kondensationen mit den beiden erstgenannten Estern verlaufen besonders glatt und wurden unzählige Male angewandt, während der Kohlensäureester² erst neuerdings zu Kondensationen benützt worden ist. Mit den angegebenen Estern läßt sich so die aktive Methyl- oder Methylengruppe irgendeines Körpers durch die Aldehydgruppe³, die Äthoxalylgruppe, die Carbäthoxylgruppe oder die Benzoylgruppe usw. substituieren.

c) Innermolekulare Kondensation.

Die beschriebenen Reaktionstypen müssen sich grundsätzlich in derselben Weise verwirklichen lassen, wenn die reagierenden Gruppen nicht zwei verschiedenen, sondern ein und demselben Molekül angehören, falls dessen räumlicher Bau so ist, daß die Wahrscheinlichkeit ihres Zusammentreffens bei den innermolekularen Schwingungen gegeben ist. Bei Dicarbonsäureestern erhält man durch diese sogenannte „innere Esterkondensation“, die W. DIECKMANN⁴ als erster ausführte, cyclische α -Carbäthoxyketone.

Seitdem sind auch die oben unter b „Dimolekulare Kondensation ungleicher Partner“ angeführten Möglichkeiten der Kondensation von Carbäthoxylgruppen mit durch die Nachbarschaft anderer Gruppen aktivierten Methyl- oder Methyl-

¹ Über die Kondensation von Ameisensäureester mit Acetylenen siehe II 3, S. 469.

² H. LUX: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1824 (1929) (Synthese von Acetessigestern, Malonsäureester). — GL. S. SKINNER: J. Amer. chem. Soc. **59**, 322 (1937) (Phenylmalonsäureester). — Umsetzungen mit Phenyleyaniden: HESSLER: Ebenda **32**, 120 (1904). — BODROUX: C. R. heb. Séances Acad. Sci. **151**, 1358 (1910); Bull. Soc. chim. France (4) **9**, 652 (1911). — NELSON, CRETSCHER: J. Amer. chem. Soc. **50**, 2758 (1928). — RUGGLI, CASPAR, HEGEDÜS: Helv. chim. Acta **20**, 250 (1937). — J. B. NIEDERL, R. T. ROTH, A. A. PLENTL: J. Amer. chem. Soc. **59**, 1901 (1937); **60**, 2140 (1938). — F. ADICKES: J. prakt. Chem. **150**, 90 (1938). — Rk. mit Phenylstyrylnatrium: E. BERGMANN, T. UKAI: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 58 (1933).

³ Bzw. die Oxymethylengruppe =CH—OH durch Übergang in die Enolform.

⁴ Liebigs Ann. Chem. **317**, 27 (1901). — Von neueren Arbeiten siehe z. B. R. WILLSTÄTTER, M. BOMMER: Ebenda **422**, 17 (1921). — McELVAIN und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1173 (1934); **57**, 1443 (1935). — D. K. BANERJEE: Sci. and Cult. **3**, 678 (1938); Chem. Zbl. **1938 II**, 3401. — H. A. WEIDLICH: Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1601 (1938); Org. Syntheses **17**, 30 (1937). — P. C. GUHA, C. KRISHNAMURTHY: Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1378 (1939).

gruppen zu innermolekularen Ringschlüssen zum Teil benützt worden¹. Triphenylmethyl-Natrium als Kondensationsmittel ermöglichte sogar die innere Esterkondensation mit einer Methingruppe².

Zu Ringschlüssen kann es natürlich auch kommen, wenn zwei Carbäthoxygruppen der äthoxylabspaltenden Komponente (z. B. Oxalester oder andere Dicarbonsäureester) zwei aktiven Methylgruppen der wasserstoffabspaltenden Komponente (z. B. Dicarbonsäureester, Diketone) gegenüberstehen³. Auch diese Reaktionen sind den inneren Esterkondensationen zuzurechnen, da die gleichzeitige Kondensation an zwei Molekülstellen unwahrscheinlich ist.

3. Die wichtigsten neueren experimentellen Befunde.

a) Das Abdestillieren des entstehenden Alkohols.

Auf die Gleichgewichtslagen zwischen dem Ausgangsester und den Stufen B—D des angegebenen Reaktionsschemas muß der bei der Kondensation abgespaltene Alkohol höchst ungünstig wirken, weil er als Protonlieferant die Rückwandlung erleichtert, die Gleichgewichte also zu den Ausgangsstoffen hin verschiebt. Auch der fertige Acetessigester ist einer alkoholytischen Rückspaltung bei Anwesenheit von Natriumäthylat zugänglich⁴. Insbesondere sind an der Methylengruppe substituierte Acetessigester⁵ und 1,3-Diketone⁶ daraufhin vergleichend untersucht worden. Das von McELVAIN und Mitarbeitern⁷ eingeführte Verfahren des Abdestillierens des entstehenden Alkohols unter vermindertem Druck während der Kondensation mußte deshalb in den Fällen seiner (natürlich nicht allgemeinen) Anwendbarkeit eine Ausbeuteverbesserung ergeben, die sich bei Synthesen von besonders leicht der Alkohololyse verfallenden Körpern

¹ Siehe z. B. bei Ketosäureestern: D. VORLÄNDER: Liebigs Ann. Chem. **294**, 270 (1897). — E. E. BLAISE, A. KOEHLER: Bull. Soc. chim. France (4) **7**, 710 (1910). — E. P. KOHLER, P. ALLEN jr.: J. Amer. chem. Soc. **45**, 1987 (1923). — CLAUDE LE PELLETIER DE ROSANBO: Ann. Chimie (9) **19**, 327 (1924). — W. WISLICENUS, F. MELMS: Liebigs Ann. Chem. **436**, 101 (1924). — SALLI ESKOLA: Suomen Kemistilehti **11 B**, 9 (1938); Chem. Zbl. **1938 II**, 2422. — H. PLIMMER, W. F. SHORT: J. chem. Soc. [London] **1938**, 694.

² B. E. HUDSON JR., CH. R. HAUSER: J. Amer. chem. Soc. **61**, 3567 (1939).

³ Zum Beispiel Oxalester + Glutarsäureester: W. DIECKMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 965 (1894); **30**, 1470 (1897); **32**, 1930 (1899). — W. WISLICENUS, A. SCHWANHÄUSSER: Liebigs Ann. Chem. **297**, 98 (1887). — E. RIMINI: Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 1117 (1896). — Oxalester und Diäthylketon: L. CLAISEN: Ebenda **27**, 1353 (1894). — L. CLAISEN, TH. EWAN: Liebigs Ann. Chem. **284**, 247 (1895). — Verschiedene weitere Fälle: W. WISLICENUS, F. MELMS: Ebenda **436**, 101 (1924). — „Succinylobernsteinsäureester“ aus 2 Mol Bernsteinsäureester: FEHLING: Ebenda **49**, 192 (1844). — BEILSTEIN **10**, 893, Erg. 434.

⁴ J. WISLICENUS: Liebigs Ann. Chem. **186**, 197 (1877). — ISBERT: Ebenda **234**, 160 (1886). — W. DIECKMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 2670 (1900). — E. v. MEYER, A. FRIESSNER: J. prakt. Chem. (2) **65**, 528 (1902). — L. A. HIGLEY: J. Amer. chem. Soc. **37**, 299 (1907). — H. GAULT, L. KLEES: Bull. Soc. chim. France (4) **39**, 883 (1926). — H. ADKINS und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **52**, 4391 (1930); **54**, 3420 (1932). — McELVAIN, N. FISHER: Ebenda **56**, 1769 (1934).

⁵ J. WISLICENUS: Liebigs Ann. Chem. **186**, 200, 204 (1877). — A. GEUTHER: Ebenda **239**, 386 (1887). — W. DIECKMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 2670 (1900). — DIECKMANN, KRON: Ebenda **41**, 1260 (1908). — H. ADKINS und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **52**, 4391 (1930); **54**, 3420 (1932).

⁶ H. ADKINS und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **52**, 4391 (1930); **54**, 3420 (1932); **56**, 1119, 2676 (1934); **57**, 143 (1935). — G. T. MORGAN, H. D. K. DREWS, CH. R. PORTER: Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 333 (1925).

⁷ J. Amer. chem. Soc. **51**, 3124 (1929); **53**, 2310 (1931); **55**, 1697 (1933); **56**, 1806, 2459 (1934); **57**, 1443 (1935). — Dr. A. Wacker, Ges. f. elektrochem. Industrie, München: E. P. 311707 vom 8. 5. 1929, Chem. Zbl. **1929 II**, 1590. — F. ADICKES: J. prakt. Chem. **150**, 90 (1938). — S. ESKOLA: Suomen Kemistilehti **11 B** 9. (1938); Chem. Zbl. **1938 II**, 2422.

wie α -alkylierten Acetessigestern oder β -Diketonen besonders vorteilhaft auswirken muß. So gelang es McELVAIN (l. c. 1933) die höheren Fettsäureester in guter Ausbeute zu den entsprechenden (α , γ -alkylierten) Acetessigestern zu kondensieren. Wegen der großen Siedepunktdifferenz zwischen Äthanol und den Ausgangsestern läßt sich hier das Abdestillieren des Äthanol unter vermindertem Druck während der Kondensation ohne Esterverlust ausführen, wogegen bei den niedrig siedenden Estern der Aufwand an Ester in schlechtem Verhältnis zum Ausbeutegewinn steht. McELVAIN erhielt bei der Kondensation von 8 Estern von der Valeriansäure bis zur Myristinsäure (C_{5-10} , C_{12} , C_{14}) bei Reaktionstemperaturen von 90—130°, Reaktionsdrucken von 130—15 mm und Reaktionszeiten von 8—4 Stunden (bei steigender C-Atomzahl jeweils entsprechend steigende oder fallende Werte) Ausbeuten von 74—84% (unregelmäßig streuende Werte).

b) Der Einfluß der Alkoholkomponente der Ester
auf die Kondensation.

McELVAIN und N. FISHER¹ haben die Ausbeuten der Kondensationen bei den Essigsäureestern von Methanol, Äthanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, Isopropanol, sekundärem Butylalkohol, tertiärem Butylalkohol und Phenol unter möglichst gleichen Bedingungen nach 2, 8, 16 und 32 Stunden festgestellt, wobei die sorgfältigst hergestellten Natriumalkoholate in 6 Molen Ester bei bestimmten Temperaturen unter Rühren umgesetzt wurden. So konnte fast ausnahmslos das Ausfallen der Acetessigeste-Enolate verhindert werden. Die *Reaktionsgeschwindigkeit* war bei den primären Alkoholen am größten (mit Ausnahme des Methanols, dessen Ester aber bei 57° untersucht werden mußte, wogegen die Versuchstemperatur bei den anderen Estern 77°, 87° oder 115° betrug). Das Gleichgewicht wurde nämlich nach 2 Stunden schon fast erreicht. Die Ausbeute, also die *Gleichgewichtslage*, war dagegen bei den sekundären Alkoholen günstiger: 75 und 80% d. Th. gegenüber 60% (Äthanol) und 70% (Butanol) bei den primären Alkoholen. Sie wurde allerdings erst nach 8 Stunden erreicht. Der tertiäre Alkohol erwies sich bezüglich Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtslage als weitaus am ungünstigsten (nach 16 Stunden bei 77° 36%, nach 64 Stunden 52%). Was das Phenol betrifft, so war sein Essigsäureester für die Kondensation völlig unbrauchbar². Die theoretische Begründung hierfür liegt in der Acidität des Phenols. Sie genügt, um einerseits aus etwa entstandenem Natracetessigeste den Ester in Freiheit zu setzen und ihn damit nach den Ergebnissen der S. 449 Anm. 4 zitierten Arbeiten der alkoholytischen Rückspaltung auszuliefern, andererseits die Kondensation weitgehend, wenn nicht völlig unmöglich zu machen dadurch, daß es gar nicht zur Bildung der Stufe des Natracetessigesters kommen kann. Es bleibt so die zweite Aufgabe des Kondensationsmittels (siehe S. 447) beim Natriumphenolat unerfüllt. Auch die Essigsäureester des Benzylalkohols³, Diphenylcarbinols, Allylalkohols und Cinnamylalkohols lassen sich nicht zu Acetessigestern kondensieren⁴.

In nicht völliger Übereinstimmung hiermit finden P. HALBIG, F. KAUFLE und H. P. SCHMITZ⁵, daß man bei der Acetessigestersynthese, die mit Natrium-

¹ J. Amer. chem. Soc. **56**, 1766 (1934).

² Siehe dagegen W. SCHLENK und Mitarbeiter über Benzoessäurephenylester I 3 e, S. 452.

³ CONRAD, HODGKINSON: Liebigs Ann. Chem. **193**, 320 (1887). — BACON: Amer. chem. J. **33**, 94 (1905).

⁴ H.-F. TSEOU, Y.-T. WANG: J. Chin. chem. Soc. **5**, 224 (1937); Chem. Zbl. **1937 II**, 3309.

⁵ Dr. A. Wacker, Ges. f. elektrochem. Industrie: DRP. 503 132, Chem. Zbl. **1930 II**, 1770.

äthylat auch beim Erhitzen unter Druck schlechte Ausbeuten gibt (30%)¹, bei Anwendung von Natriumbutylat und Essigsäurebutylester und Kondensation beim Kp. 80% d. Th. an Acetessigester erhalten kann. Sie verwenden außer Butanol auch Amylalkohol und Hexylalkohol.

c) Der Einfluß der Säurekomponente der Äthylester auf die Kondensation.

In gleicher Weise wie unter b beschrieben untersuchte McELVAIN mit D. C. ROBERTS² auch systematisch den Einfluß der Substitution der Säurekomponente bei den Estern $R \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ auf die Gleichgewichtslage der Kondensation. Die Ausbeute fiel in der Reihe:

R =	H	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	n C ₃ H ₇	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₃ C
Versuchsdauer . . .	8	6	16	32	32	48	68 Std.
Rk.-Temperatur ..	78°	95°	95°	95°	95°	95°	95°
Ausbeute	75—76	53—55	46—47	40—42	34—35	0	0%

Der starke Einfluß der Konstitution auch der Methylenkomponente (bei Kondensation zwischen zwei verschiedenen Partnern) geht aus den Ausbeutebestimmungen bei der Kondensation einer größeren Reihe von isocyclischen und aliphatischen Methylketonen meist mit Essigsäureäthylester von H. ADKINS und Mitarbeitern³ hervor.

Weitere systematische quantitative Beobachtungen in dieser Richtung fehlen leider noch. Ein Versuch, die Ausbeuteangaben der verschiedenen Autoren zusammenzustellen, dürfte nur einen sehr unbefriedigenden qualitativen Hinweis auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtslage ergeben, da die Reaktionsbedingungen zu undefiniert und selbst bei ein und demselben Autor zu verschieden sind, und würde hier deshalb zu weit führen.

d) Beobachtungen bei den altbekannten Kondensationsmitteln und ihren neuen Varianten.

Neuere systematische Untersuchungen über die zweckmäßige Wahl der Kondensationsmittel, die in der schon genannten Reihenfolge: Natriumäthylat, Kaliumäthylat in Anwesenheit von Äthanol, alkoholfreies Natriumäthylat, alkoholfreies Kaliumäthylat, Natrium, Kalium, Natriumamid als steigend wirksam gelten, liegen bedauerlicherweise nicht vor⁴.

¹ Siehe dagegen die Arbeiten E. v. MEYER und von L. A. HIGLEY, S. 449, Anm. 4.

² J. Amer. chem. Soc. **59**, 2007 (1937). — Ameisensäureester und Oxalsäureester, die, wie gesagt, besonders glatt reagieren, lassen sich ihrer Zersetzlichkeit wegen unter diesen Bedingungen nicht untersuchen, weshalb wohl die Aufstellung einer Reihe von nicht mit sich selbst kondensierbaren Estern fehlt.

³ J. Amer. chem. Soc. **56**, 2665 (1934).

⁴ Gelegentliche Einzelbeobachtungen sind z. B. in folgenden Arbeiten zu finden: Die Kondensation von Benzylcyanid mit Kohlensäureester wird vergleichend ausgeführt mit Natrium in Äther, Natriumäthylat in Äthanol, Natriumamid in Benzol oder Äther: W. L. NELSON, L. H. CRETSCHER: J. Amer. chem. Soc. **50**, 2758 (1928). — Bei verschiedenen Kondensationen mit Oxalester wird Kaliumäthylat vor Natriumäthylat bevorzugt: W. BORSCHKE, R. MANTEUFFEL: Liebigs Ann. Chem. **512**, 97 (1934); **505**, 177 (1933); Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 868 (1932). — Bei der Herstellung von 1,3-Diketonen wird Natriumäthylat empfohlen gegenüber Natrium, das zwar bessere Ausbeuten, aber kaum zu regelnde Reaktionsabläufe gibt: I. M. SPRAGUE, L. I. BECKHAM, H. ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **56**, 2665 (1934). — 2-Nitro-4-benzyl-oxy-toluol läßt sich mit Oxalester nur mit Kaliumäthylat, nicht mit Natriumäthylat kondensieren: H. BURTON, I. L. STOVES: J. chem. Soc. [London] **1937**, 1726. — Kaliumäthylat ist Natriumäthylat vorzuziehen bei der Kondensation gewisser γ -Arylbuttersäureester mit Oxalester: Org. Syntheses **18**, 25 (1938).

Auch über den Einfluß der Lösungsmittel fehlt jede systematische Untersuchung, trotzdem dieser außerordentlich stark sein muß. Denn die Löslichkeit der entstehenden Enolsalze in den Lösungsmitteln und ihren Gemischen mit einer im Überschuß angewendeten Reaktionskomponente bzw. das Verhältnis dieser Löslichkeit zur Löslichkeit des entstehenden Alkalialkoholats muß für die Gleichgewichtsverschiebung zum Enolat hin von ausschlaggebender Bedeutung sein.

Als bemerkenswert hier zu erwähnen bleiben nur wenige Arbeiten:

Von GL. S. SKINNER¹ wurde **Natrium-Kalium-Legierung** verwendet zur Kondensation zwischen Kohlensäureester und Phenyllessigsäureester.

Während die früher versuchte Kondensation mittels **Calcium**² gegenüber Natrium bei der Acetessigestersynthese eine schlechtere Ausbeute erbrachte, bedeutet die Benützung von **Rubidiumäthylat** durch R. KUHN³ und CHR. GRUNDMANN bei der Kondensation des Dekatetraensäure-methylesters mit Oxalsäureester eine Erweiterung der Reihe der alten Kondensationsmittel. Auch schon der Oktatriensäure-methylester hatte sich mit Oxalester durch Kaliumäthylat nur zu 3,5% d. Th. kondensieren lassen. Hier führte die Kondensation mit **Kaliumisopropylat**⁴ in Übereinstimmung mit den S. 450 beschriebenen Beobachtungen McELVAINS über den Einfluß der Alkoholkomponente zu einer viermal besseren Ausbeute. Im Zusatz von **Pyridin** oder der Verwendung von Pyridin als Reaktionsmedium fand CHR. GRUNDMANN⁵ schließlich noch eine viel entscheidendere Verbesserung für diese Kondensationen zwischen Oxalester und den Polyenestern $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} : \text{CH})_n \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. In diesem Fall ließ sich kein Unterschied in der Wirksamkeit von Kalium- und Rubidiumäthylat feststellen. Nach der theoretischen Deutung dieses Befundes ist eine Wirksamkeit des Pyridins bei anderen Esterkondensationen jedoch nicht zu erhoffen⁶.

Ferner wird die Anwendung der von K. ZIEGLER bei der Kondensation von Dinitrilen benützten aromatisch und aliphatisch disubstituierten Natriumamide wie **Natriumäthylphenylamid** (aus Natriumamid und Äthylanilin) auch bei inneren Esterkondensationen langkettiger Dicarbonsäureester, Esternitrile oder Esteramide in einem Patent⁷ der *Schering-Kahlbaum AG.* beschrieben.

Endlich ist noch **Natriumhydrid**⁸ zu erwähnen, das, als Kondensationsmittel patentiert, nach den Angaben zu ausgezeichneten Ausbeuten führt.

e) Neuartige Kondensationsmittel

(Triphenylmethylnatrium, magnesiumorganische Verbindungen)

und die hierdurch gegebene Möglichkeit der Kondensation auch bei Vorhandensein nur eines H-Atoms an dem das Proton abgebenden C-Atom.

Das Kondensationsmittel hat, wie erwähnt, bei der Esterkondensation die Aufgabe: erstens katalytisch die Abspaltung des Protons aus der Methylen-

¹ J. Amer. chem. Soc. **59**, 322 (1937). Zu 0,275 At. Na + 0,275 At. K, in 250 ccm Benzol bis zur beginnenden Krystallisation des Benzols abgekühlt, werden schnell unter Rühren 0,50 Mol Phenyllessigsäureester und 2,0 Mol Äthylcarbonat zugesetzt. Ausbeute: 49% d. Th. berechnet auf das Metall.

² W. H. PERKIN, L. PRATT: J. chem. Soc. [London] **95**, 161 (1909).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1979 (1936).

⁴ R. KUHN, CHR. GRUNDMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1759 (1936).

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1151 (1937). — R. KUHN, CHR. GRUNDMANN: Ebenda **70**, 1327 (1937).

⁶ Siehe dagegen F. ADICKES, Zur Kenntnis der Reihe der normalen aliphatischen d, 1- β -Oxysäuren und α -Ketosäuren. Ber. dtsh. chem. Ges. 1942. Bei Oxalesterkondensationen bewährte sich hier Pyridin als Reaktionsmedium. Andere der angeführten neuen Kondensationsmittel und Verfahren versagten. ⁷ F. P. 44 912, Chem. Zbl. **1936 II**, 1245.

⁸ V. L. HANSLEY, E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2 158 071, Chem. Zbl. **1939 II**, 2586. Geschützt ist die Kondensation mittels Alkali- oder Erdalkalidhydriden, genannt nur NaH. Angewandt wurden 1 oder 2 Mol.

komponente zu vermitteln und zweitens das Reaktionsprodukt als Enolsalz festzulegen, ein Reaktionsschritt, der zum mesomeren energiearmen System führt und so die Triebkraft der Reaktion liefert. Wie hoch die Ausbeute sein kann, hängt von dem entgegengesetzt gerichteten Reaktionsablauf, der durch Alkalialkoholat katalysierten alkoholytischen Spaltung des Kondensationsproduktes durch den in der Reaktion entstehenden Alkohol ab, — zunächst also von dem Gleichgewicht $\text{Enolat} + \text{Alkohol} = \text{Alkoholat} + \text{Enol}$, sodann dem Keto-Enol-Gleichgewicht, da es nicht das Enolat¹ ist, das der Alkoholyse anheimfällt. Nur bei Anwendung von 2 Mol Alkalimetall oder Natriumamid auf 1 Mol mögliches Reaktionsprodukt würde der Alkohol seines Protons beraubt und unschädlich gemacht, und die Reaktion könnte bis zur vollständigen Umsetzung verlaufen.

Wenn nun Ester wie der Isobuttersäureester, die nur ein Wasserstoffatom am α -Kohlenstoffatom haben, mit den bisher genannten Kondensationsmitteln, auch Alkalimetall und Alkaliamid, überhaupt nicht zur Umsetzung zu bringen sind, so wirken da offenbar verschiedene Gründe zusammen. Durch die Alkylsubstitution wird das Proton schwerer ablösbar, also die erste Funktion des Kondensationsmittels betroffen. Die zweite Funktion kann überhaupt nicht in Tätigkeit treten, weil das Reaktionsprodukt $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ keine Enolform mit konjugiertem Doppelbindungssystem bilden kann². Mit Alkoholaten kondensieren zu wollen, wäre vollends aussichtslos, da ja gerade die substituierten Acetessigester der alkoholytischen Rückspaltung schnellstens verfallen. Hier geben nur Reagenzien, deren äußerst starke Protonaffinität schon längst bekannt ist (siehe z. B. Darstellung der ersten reinen Esterenolate durch SCHLENK³), die Möglichkeit erfolgreicher Kondensation. Es werden **Triphenylmethylnatrium** oder geeignete **magnesiumorganische Verbindungen** benützt. Eine Alkoholbildung aus Triphenylmethan und Äthylat kommt nicht in Frage, also besteht keine Gefahr der alkoholytischen Rückspaltung. An die Stelle der Bildung des Enolsalzes tritt als die Reaktion durch Energiegewinn treibender Vorgang offenbar die Bildung von Triphenylmethan und Natriumalkoholat aus dem abgespaltenen Alkohol und Triphenylmethylnatrium (ohne Berücksichtigung der Zwischenstufen). Dafür, daß die Kondensation mit Natriumamid oder Alkalimetall nicht geht, sind zwei Gründe möglich. Entweder ist hier eine größere Aktivierungsenergie bei der ersten Stufe, der Protonablösung, notwendig, oder der Gesamtenergiegewinn bei der Bildung von Ammoniak und Natriumäthylat bzw. Wasserstoff und Alkalialkoholat ist zu gering.

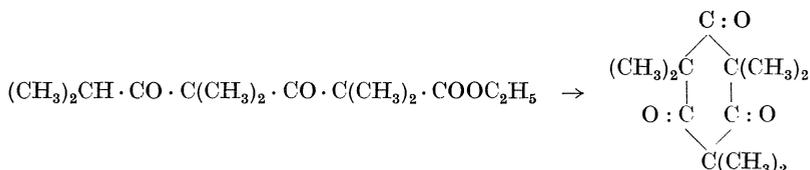
Genau genommen lag die erste Esterkondensation mit einem Partner mit einer aktiven Methingruppe schon in der genannten Arbeit von W. SCHLENK, H. HILLEMANN und I. RODLOFF³ vor, die fanden, daß sich Diphenylacetaldehyd-Enolat (aus dem Aldehyd und Tritylnatrium) mit Benzoesäurephenylester (seltsamerweise nicht mit Diäthyloxalat) zu Diphenyl-benzoyl-acetaldehyd und Natriumphenolat umsetzt. Jedoch wurde der Befund nicht nach dieser Seite hin ausgebaut oder betrachtet. Vom ebenfalls hergestellten Diphenyl- und Diphenylen-essigesterenolat könnte man vielleicht eine der Isobuttersäureester-Kondensation analoge Selbstkondensation erwarten. Jedoch zeigen die späteren Arbeiten von HAUSER hierfür lange Reaktionszeit, so daß diese Frage nicht als entschieden zu betrachten ist, was möglicherweise auch für die obigen Äthylester gilt.

¹ W. DIECKMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2670 (1900). — W. DIECKMANN, A. KRON: Ebenda **41**, 1260 (1908). — W. BRADLEY, R. ROBINSON: J. chem. Soc. [London] **1926**, 2356. — H. ADKINS und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **52**, 4391 (1930); **56**, 1119 (1934).

² Daß dies nicht der alleinige Grund sein kann, geht aus der Unkondensierbarkeit des Isovaleriansäureesters hervor (siehe S. 451, 3 c). Es bestehen hier Übergänge.

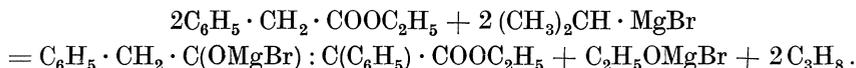
³ W. SCHLENK, H. HILLEMANN, I. RODLOFF: Liebigs Ann. Chem. **487**, 135 (1931).

An Synthesen mit Triphenylmethyl-Natrium wurden von CHARLES R. HAUSER und Mitarbeitern folgende ausgeführt: Die erste Kondensation von Isobuttersäureester¹ mit sich selbst (35% d. Th.). Es dauerte mehrere Tage, bis sich das schnell ausgefallene Enolat des Isobuttersäureesters umsetzte. Benzoesäureester und Isobuttersäureester bildeten dagegen schon nach einer halben Stunde Benzoylisobuttersäureester², der sich bei mehrtägigem Stehen unter den Reaktionsbedingungen zu Benzoesäureester und Isobutyryl-isobuttersäureester disproportionierte. Sogar Benzoesäure-*phenyl*-ester ließ sich so mit Isobuttersäureester kondensieren (rund 45% d. Th.).³ Äthylacetat ergab in 3 Minuten 43% d. Th. an Acetessigester³. Benzoesäure-äthylester lieferte mit Essigester oder Propionsäureester nur kleine Mengen der benzoilylierten Ester, da die aliphatischen Ester schneller mit sich selbst reagierten. Endlich konnte mittels Triphenylmethyl-Natrium in einer „inneren Esterkondensation“ der Carbäthoxylgruppe des γ -Isobutyryl- $[\alpha$ -isobutyryl-isobuttersäureesters] mit der Methingruppe des endständigen Isopropyls das Hexamethyl-1,3,5-triketo-cyclohexan gewonnen werden⁴.



Von so großem theoretischem Interesse die genannten Ergebnisse auch sind, so werden sie an praktischer Bedeutung übertroffen durch die Auffindung ähnlich wirksamer, ebenfalls die Kondensation von Estern mit nur einem Wasserstoffatom am α -C-Atom herbeiführender Kondensationsmittel in Form gewisser magnesiumorganischer Verbindungen. Denn das Arbeiten mit Triphenylmethyl-Natrium in größeren Laboratoriumsversuchen ist als nicht gerade einfach bekannt. In Frage kommen natürlich nur solche magnesiumorganischen Verbindungen, die dank ihrer Substitution unfähig sind, sich in normaler Weise mit Estergruppen zu tertiären Alkoholen umzusetzen. Angewandt wurden **Isopropyl-Magnesiumbromid** und **Mesityl-Magnesiumbromid**.

Die erste Esterkondensation durch Grignard-Verbindungen beobachteten J. B. CONANT und A. H. BLATT⁵ bei der Einwirkung von Isopropylmagnesiumbromid auf Phenylessigsäure-äthylester, die mit 94% Ausbeute verlief.



Wohl gleichzeitig wurde diese Reaktion von D. IVANOV und A. SPASOV⁶ bemerkt, jedoch erst später veröffentlicht und dann auch auf den p-Chlor-phenylessigester ausgedehnt (93% Ausbeute), der sich mit Alkalialkoholat nicht hatte kondensieren lassen⁷.

Im Laboratorium von McELVAIN haben dann M. A. SPIELMANN und M. T. SCHMIDT⁸ das Mesitylmagnesiumbromid als wirksames Kondensations-

¹ J. Amer. chem. Soc. **59**, 1823 (1937). ² J. Amer. chem. Soc. **60**, 463 (1938).

³ J. Amer. chem. Soc. **60**, 1960 (1938). ⁴ J. Amer. chem. Soc. **61**, 3567 (1939).

⁵ J. Amer. chem. Soc. **51**, 1227 (1929). ⁶ Bull. Soc. chim. France (4) **49**, 375 (1931).

⁷ H. MEHNER: J. prakt. Chem. **62**, 564 (1900).

⁸ J. Amer. chem. Soc. **59**, 2009 (1937); z. B.: Zu 24 g (0,167 Mol) Isovaleriansäure-äthylester in einem Kolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter in 2 Vol. Äther gelöst, läßt man Mesityl-Magnesiumbromid-Lösung von gerade vorher titrimetrisch bestimmtem Gehalt (hier 0,189 Mol in 170 ccm Äther, sonst genau 1 Äquivalent) zutropfen. Schwach exotherme Reaktion. Nach einer Stunde weiteren Rührens wie üblich zersetzt.

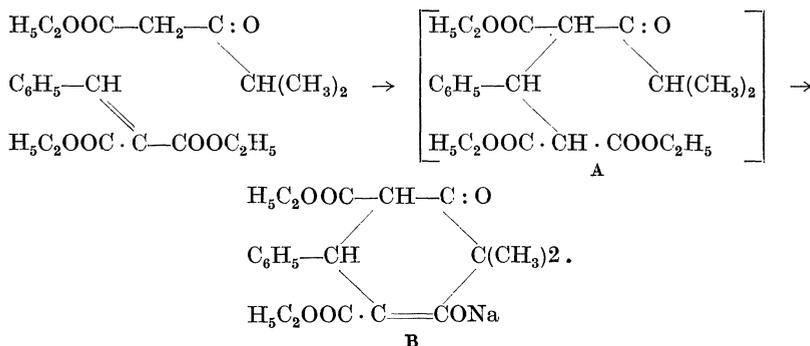
mittel für früher nicht kondensierbare Ester verwendet und die Acetessigester-synthesen bei den Äthylestern der Isovaleriansäure (51% d. Th.), tertiären Butylessigsäure (32% d. Th.), Stearinsäure (27% d. Th.) und der Isobutter-säure (26,5% d. Th.) durchgeführt. Dabei erwies es sich als unbedingt erforderlich, die Grignard-Lösung in die ätherische Lösung des Esters eintropfen zu lassen und nicht umgekehrt zu verfahren.

f) Kondensation unter Bildung eines konjugierten Enolatdoppelbindungspaars im alkoholabspaltenden Partner.

Wir sahen in der Ausbildung der Konjugation der Doppelbindungen in der Enolform des Kondensationsproduktes eine Triebfeder der Synthese. Ist dem so, dann müssen sich auch mit den früher allein üblichen Mitteln Kondensationen eines Esters mit einem Partner ausführen lassen, der nur ein Wasserstoffatom an den das Proton verlierenden C-Atom trägt, also nicht die übliche Enolform eines β -Ketosäureesters oder 1,3-Diketons bilden kann, wenn das Kondensationsprodukt dafür sozusagen einer „Enolatbildung nach rückwärts“ fähig ist. Es muß also durch Konjugationsmöglichkeit mit einer β, γ -Doppelbindung im Esterpartner dessen α -Methylengruppe aktiviert werden, so daß das in der Reaktion entstandene Carbonyl in die Enolform übergehen kann.



Diese Möglichkeit hat schon W. DIECKMANN¹ vorausgesehen und als Beispiel die Kondensation von Benzalmalonester mit Isobutyrylessigester zu 1,1-Dimethyl-4-phenyl-cyclohexandion-2,6-dicarbonsäure-diäthylester-3,5 angegeben, wobei allerdings in einer Reaktion Anlagerung und Esterkondensation stattfindet.



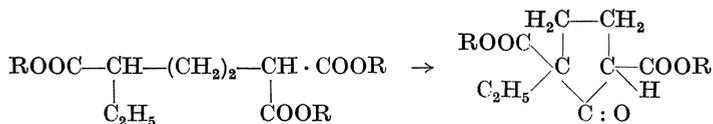
Nur ein noch weniger klar liegender Fall² einer solchen Kondensation war bekannt. Erst S. M. McELVAIN und Mitarbeiter haben diese Frage erneut in mehreren Arbeiten studiert. Das in der von DIECKMANN aufgezeigten Reaktion anzunehmende Zwischenprodukt A wurde von ihnen hergestellt und erwies sich der Esterkondensation mit Alkaliäthanolat unter Abdestillieren des Äthanolts tatsächlich fähig (42% d. Th.)³. Setzte man in eben diesem substituierten Malonester Wasserstoff an die Stelle der dritten Carboxylgruppe (der des Isobutyrylessigesters), so wurde aus dem zu erwartenden Reaktionsprodukt durch

¹ W. DIECKMANN, A. KRON: Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1264, 1270 (1908).

² W. H. PERKIN JR., I. F. THORPE: J. chem. Soc. [London] **79**, 736 (1901). — Siehe dagegen N. J. TOIVONEN: Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. I **26**, 1 (1922); Chem. Zbl. **1923** I, 1356.

³ S. M. McELVAIN, R. F. B. COX, E. H. KROEKER: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1173 (1934).

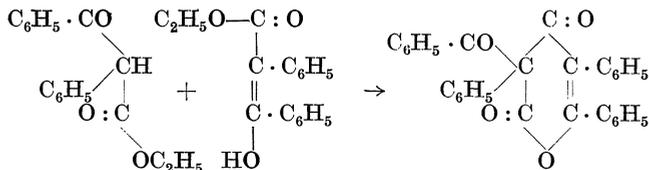
Alkoholyse auch die zweite Malonestercarbäthoxygruppe als Kohlensäure-diäthylester abgespalten¹. Außerdem trat die Esterkondensation neben alkoholytischen Spaltungen völlig zurück. Das heißt, die in B gegebene Möglichkeit der Enolisierung auch der zweiten Ketongruppe schützt den Ring vor alkoholytischer Aufspaltung an dieser Stelle. Ferner ließ sich der α -Äthyl- α' -carbäthoxyadipin-säureester² zu 22% d. Th. in der zu erwartenden Weise zu 2-Äthylcyclopentanon-1-dicarbonsäureester-2,5 kondensieren.



Beim α, α' -Dicarbäthoxy-adipinsäureester dagegen tritt Carbäthoxylabspaltung ein durch Alkoholyse³. Fehlt in sonst ähnlich gebauten Estern die Möglichkeit der „Enolatbildung nach rückwärts“, weil es zu keinem konjugierten System mit der in der Reaktion entstandenen Carbonylgruppe kommen kann, so tritt auch keine Kondensation ein⁴.

Der Versuch, Isobuttersäureester mit Methylmalonsäureester zu kondensieren, schlug fehl⁵, trotzdem hier doch auch im Kondensationsprodukt die Möglichkeit der „Enolatbildung nach rückwärts“ gegeben wäre. Anscheinend kommt für diesen erschwerten Fall der Kondensation nur die innere Esterkondensation in Frage.

Wenn nach F. ARNDT, B. EISTERT und Mitarbeitern⁶ die durch schwache Alkaliwirkung katalysierte Dehydracetsäurebildung aus Acetessigestern im ersten Schritt eine Umesterung, im zweiten eine Esterkondensation ist, so müßte man bei dem von uns⁷ beobachtetem Fall der Dehydracetsäurebildung aus α -Phenyl- α -Benzoyl-essigestern annehmen, daß schon die Möglichkeit eines konjugierten Doppelbindungs-



paares in der Ketoform (also ohne Fähigkeit zur Mesomerie) ein zweites Wasserstoffatom an der Methylengruppe unnötig macht. Denkbar ist aber auch, daß in diesem Fall die Reihenfolge der Schritte vertauscht ist und zunächst eine „Enolatbildung nach rückwärts“ eintritt.

4. Die praktische Ausführung der Esterkondensationen⁸.

Aus den angeführten, größtenteils von theoretischen Gesichtspunkten bestimmten Untersuchungen sowie aus gründlichen präparativen Arbeiten der letzten Jahre ergeben sich für die Ausführung der Kondensationen wertvolle Neuerungen.

¹ S. M. McELVAIN, R. F. B. COX: J. Amer. chem. Soc. **56**, 2459 (1934).

² S. M. McELVAIN, E. R. MEINCKE: J. Amer. chem. Soc. **57**, 1443 (1935).

³ S. M. McELVAIN, R. F. B. COX, E. R. MEINCKE: J. Amer. chem. Soc. **57**, 1133 (1935).

⁴ Siehe Anm. 3, S. 455.

⁵ S. M. McELVAIN, I. R. ROLAND: J. Amer. chem. Soc. **59**, 132 (1937).

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1489 (1924); **69**, 2373 (1936).

⁷ F. ADICKES, M. MEISTER: Ber. chem. Ges. **68**, 2195 (1935).

⁸ Die speziellen Arbeitsvorschriften sind den angeführten neueren Arbeiten zu entnehmen. Was das ältere Schrifttum betrifft, sei auf J. HOUBEN: Die Methoden der organischen Chemie [R. KEMPF Bd. 2, S. 758—762, 921—933, 944. (1925) und TH. POSNER Bd. 3, S. 901—905. (1930)] verwiesen; ferner auf C. WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst. 1938.

a) Die Durchmischung.

Da es sich fast immer um Reaktionen im heterogenen System handelt, ist vollends bei größeren Ansätzen mechanisches Rühren zweifellos vorteilhaft (natürlich mit Ausnahme der Ansätze mit Natriumdraht), wobei ein Rührer aus nichtrostendem Draht¹ am zweckmäßigsten sein dürfte. So findet man das mechanische Rühren in den gut durchgearbeiteten Vorschriften der Organischen Synthesen² fast ausnahmslos angewandt.

b) Die Reaktionstemperatur.

Hierüber lassen sich keine allgemeinen Vorschriften geben. Die Notwendigkeit, stärker als auf dem Wasserbad³ zu erhitzen, dürfte selten erwiesen sein⁴. Systematische Untersuchungen fehlen leider. Wenn es sich nicht um äußerst stabile Ausgangsmaterialien und Reaktionsprodukte handelt, werden niedrige Reaktionstemperaturen bei entsprechend verlängerten Reaktionszeiten vorzuziehen sein. Denn ganz abgesehen von anderen empfindlichen Gruppen im Molekül, die sogar Kühlung⁵ notwendig machen können, kann auch die stabile Carbäthoxygruppe bei höheren Temperaturen mit den sehr aktiven Kondensationsmitteln in ganz unerwünschte Reaktionen eintreten⁶. Ferner ist oft zu befürchten, daß durch alkoholytische Spaltung des Reaktionsproduktes in andere als die Ausgangsstoffe und deren erneute Kondensation die Ausbeute beeinträchtigt oder die beabsichtigte Synthese ganz vereitelt wird, wie dies bei der Synthese von 1,3-Diketonen z. B. nachgewiesen wurde⁷.

c) Das Abdestillieren des bei der Synthese abgespaltenen Alkohols unter vermindertem Druck wird bei ausreichend hoher Lage der Siedepunkte der Reaktionspartner oftmals von Nutzen sein, wenn weder die Ausgangsstoffe noch das Reaktionsprodukt empfindlich sind gegen die Temperatur- und Konzentrationserhöhung (siehe I 3 a und dort Anm. 7, S. 449). Man arbeitet in einem

¹ HERSHBERG-Rührer: Ind. Engng. Chem., analyt. Ed. 8, 813 (1936). — Siehe z. B. C. WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 13. 1938. — Org. Syntheses 17, 31 (1937).

² Org. Syntheses: Acetylbrenztraubensäureester aus Oxalester und Aceton mit NaOC_2H_5 in Äthanol: 1. Dtsch. Sammelbd., bearbeitet von Dr. ASMUS, S. 232. Braunschweig 1937. — Oxalyl-phenyl-essigester aus Oxalester, Phenylessigester und NaOC_2H_5 in Äthanol: 16, 33 (1936). — α -Methyl- α' -oxo-bernsteinsäureester aus Oxalester, Propionsäureester und NaOC_2H_5 in Äther: 17, 54 (1937). — α -Carbäthoxycyclopentanone aus Adipinsäureester mit Natrium in Toluol bei 100—115°: 17, 30 (1937). — Phenyl-acetyl-acetonitril aus Benzylcyanid, Essigester und NaOC_2H_5 in Essigester + Äthanol: 18, 66 (1938). — Ferner 11, 40 (1931); 18, 24 (1938).

³ Ansätze mit Alkalimetallen sollten nur im Ölbad erhitzt werden.

⁴ Siehe z. B. unter Anm. 2 und W. DIECKMANN [Liebigs Ann. Chem. 317, 27 (1901)] ebenfalls bei der inneren Esterkondensation des Adipinsäureesters. — R. WILLSTÄTTER, M. BOMMER: Ebenda 422, 17 (1921). — Es ist die Frage, ob bei diesen Kondensationen mit Alkalimetall die Reaktion durch Zugabe von etwas Alkohol nicht auch bei niedriger Temperatur hätte eingeleitet und durchgeführt werden können, wofür die Reaktionsdauer von wenigen Minuten spricht.

⁵ Siehe z. B. die Kondensationen von einfach ungesättigten und Polycarbonensäureestern mit Oxalester: W. BORSCHKE, R. MANTEUFFEL: Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 868 (1932). — R. KUHN, CHR. GRUNDMANN: Ebenda 69, 1757, 1979 (1936); 71, 1119 (1938).

⁶ F. ADICKES, S. v. MÜLLENHEIM, W. SIMSON: Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1904 (1933). — A. MAGNANI, S. M. McELVAIN: J. Amer. chem. Soc. 60, 813 (1938). — Siehe S. 460, I 5.

⁷ G. T. MORGAN, H. D. K. DREWS, CH. R. PORTER: Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 333 (1925).

Claisenkolben mit 35 cm langem Hals mit Glasbandspirale (falls die Ausgangsstoffe nicht viel höher als Alkohol sieden, dürfte eine Widmerkolonne vorzuziehen sein) und regelt Druck und Temperatur so, daß der Alkohol langsam destilliert, den man in gut gekühlter Vorlage auffängt, um die Reaktion messend verfolgen zu können.

d) Wahl, Herstellung und Menge des Kondensationsmittels.

Die Reihenfolge der Wirksamkeit der Kondensationsmittel und einige Beobachtungen über die zweckmäßige Wahl sind I 3 d S. 451 angeführt. Welches Kondensationsmittel jedoch bei neuen Synthesen das empfehlenswerteste ist, läßt sich nicht mit Bestimmtheit voraussagen. Auch bei schon bekannten, nicht oft bearbeiteten Darstellungen ist eine kritische Durcharbeitung der Schriftumsangaben sicher lohnend.

Man kann erwarten, daß Kondensationen mit Oxalester oder Ameisenester im allgemeinen bei durchschnittlicher Reaktionsfähigkeit des Partners schon mit **Alkalialkoholaten**, oft in Anwesenheit von Alkohol glatt gehen¹. Was die Herstellung von alkoholfreiem Alkalialkoholat betrifft², so genügt stets die so bequeme Darstellung durch Zutropfen der berechneten Alkoholmenge zum pulverisierten Metall unter Äther oder dem als Reaktionsmedium zu verwendendem inerten Lösungsmittel. Die Herstellung in Xylol oder Toluol in der Hitze führt zu einem gelatinösen Produkt, das als besonders reaktionsfähig³ beschrieben ist. Das Pulverisieren von Natrium in Xylol oder Kalium in Benzol ist nach unseren Erfahrungen in einem Langhals-Durankolben mit gutem Korkstopfen völlig gefahrlos, wenn man mit Erhitzen erst aufhört, nachdem die Kondensationszone bis an den Rand des Halses gestiegen ist, so daß im luftfreien Kolben bei Unterdruck geschüttelt wird. Wir fanden, daß man stark und kurz schütteln muß und danach den Stopfen durch ein Chlorcalciumrohr ersetzen, so lange noch keine nennenswerte Abkühlung in dem zum Schütteln in der Längsrichtung fest mit einem Handtuch umwickelten Kolben eingetreten ist, während das vielfach vorgeschriebene Fortsetzen des Schüttelns bis zum Erkalten⁴ unweigerlich zum Zusammenbacken des Metalls führt. Bei kleinen Ansätzen und kostbarem Material ist die Herstellung des Äthylates unter vollkommenem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß im Stickstoffstrom⁵ zu empfehlen.

Bei Anwendung der **Alkalimetalle** ist zu bedenken, daß ihrer größeren Aktivität auch Nachteile entgegenstehen, wie die erhöhte Gefahr örtlicher Überhitzungen, schwere Regelbarkeit, Reduktionsreaktionen an der Carbäthoxylgruppe oder anderen Molekülteilen und die unangenehmere Aufarbeitung. Pulverisiertes Metall wirkt meist zu heftig. Draht oder Scheiben sind die gebräuchlichen Formen.

¹ Siehe z. B. S. 457, I 4 b Anm. 2 und 5. — G. H. ELLIOTH, R. P. LINSTED: J. chem. Soc. [London] **38**, 777 (1938). — W. WISLICENUS: Liebigs Ann. Chem. **436**, 6, 38, 45, 57, 64, 72, 79, 99 (1924). — R. SCHENK, H. FINKEN: Ebenda **462**, 168, 170 (1928). — N. A. PREOBRASHENSKI, M. N. SCHTSCHUKINA, A. F. WOMPE: Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1618 (1936).

² J. W. BRÜHL: Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 923, 2067 (1904). — Aus Natriumdraht: H. STOBBE: Liebigs Ann. Chem. **308**, 89 (1899). — Aus alkoholischer Natriumäthylat-Lösung: L. CLAISEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 1010 Anm. 1 (1889).

³ J. W. BRÜHL: Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3516 (1902).

⁴ Zum Beispiel J. HOUBEN: Die Methoden der organischen Chemie Bd. 3, S. 902. 1930.

⁵ R. KUHN, CHR. GRUNDMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1148, 1321, 1894 (1937).

Natriumamid, das theoretisch so vorteilhaft erscheint und dessen Überlegenheit als Kondensationsmittel vielfach bewiesen ist¹, ist praktisch nicht ganz ungefährlich². Man verwirft etwa vorhandenes feines Pulver. Das Pulverisieren ist in kleinen Portionen vorzunehmen, wobei die Hand durch Handtuchumwicklung geschützt wird und man selbstverständlich eine Schutzbrille aufsetzt. Säureamidbildung, die man befürchten könnte, tritt nicht in nennenswertem Umfang ein³.

Über die Verwendung von Alkoholaten anderer Alkohole, ferner von **Rubidium**, substituierten Natriumamiden, Natriumhydrid, **Tritylnatrium**, **Isopropyl- und Mesitylmagnesiumbromid** als Kondensationsmittel (die drei letzten hauptsächlich bei Kondensationen mit einem das Proton abspaltenden Partner, der an dem betreffenden C-Atom nur das eine Wasserstoffatom trägt) ist unter I 3 d und e S. 451—455 das wenige bisher Bekannte angegeben.

Was das Molverhältnis von Kondensationsmittel zu (theoretisch errechnetem) Reaktionsprodukt betrifft, so wird man sich bei Alkalialkoholat in Alkohol mit 1 Mol begnügen, da die Reaktion hier ja doch bloß bis zu dem durch die alkoholische Rückspaltung begrenzten Gleichgewicht führen kann. Bei alkoholfreiem Alkalialkoholat läßt sich (sofern der entstehende Alkohol nicht abdestilliert werden soll) theoretisch ein Vorteil von der Anwendung von zwei oder mehr Molen erwarten, da ja bei vollem Umsatz schon 1 Mol Alkoholat zur Enolatbildung verbraucht würde, ein Überschuß des Alkoholats aber die entstehenden 2 Mole Alkohol als Krystallalkohol binden könnte. Dennoch benützt die Mehrzahl der Vorschriften auch hier nur 1 Mol oder einen kleinen Überschuß des Kondensationsmittels. Erst recht sollten bei Anwendung von Alkalimetall oder Natriumamid 2 Mole Kondensationsmittel von Vorteil sein, die den abgespaltenen Alkohol als alkoholfreies Alkoholat vollständig unschädlich machen könnten. Doch wechseln auch hier die Vorschriften zwischen 1 und 2 Mol⁴. Systematische Untersuchungen über die Beeinflussung der Ausbeute fehlen. Zweifellos dürfte ein Versuch der Ausbeutesteigerung durch 2 Mol Kondensationsmittel in den beiden letzten Fällen oftmals lohnen.

e) Die Wahl des Lösungsmittels⁵.

Wenn nicht ein Überschuß des einen Reaktionspartners als Reaktionsmedium verwandt wird, pflegt man bei Benützung von alkoholischem Äthylat in einem Alkohol-Äther-Gemisch zu arbeiten, was wohl häufig den Vorteil der Ausfällung des Enolates des Reaktionsproduktes und damit seine Entfernung aus dem Gleichgewicht mit sich bringt. Außer Äther kommen Benzol, seltener Toluol und Xylol als Verdünnungsmittel in Frage. Versuche mit höheren Äthern oder Dioxan liegen nicht vor.

f) Die Aufarbeitung.

Von den zwei zumeist möglichen Wegen: Ansäuern und Ausäthern des ganzen Ansatzes oder Abfiltrieren des ausgeschiedenen Alkaliolates, wird man den letz-

¹ L. CLAISEN: Liebigs Ann. Chem. **291**, 50 (1896); Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 709, 717 (1905). — M. FREUND, E. SPEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2321 (1902). — L. CLAISEN, R. FEYERABEND: Ebenda **38**, 694 (1905).

² C. WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 501. 1938.

³ L. CLAISEN, R. FEYERABEND: Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 694 (1905).

⁴ So schreibt DIECKMANN bei der inneren Esterkondensation des Adipinsäureesters 2 Atome Na vor, die Org. Synthesen **17**, 30 (1937) für dieselbe Reaktion jedoch nur 1 Atom Na.

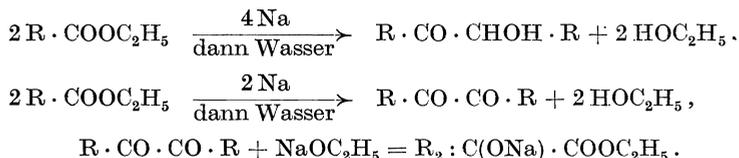
⁵ Vgl. I 3 d, S. 452; S. 457, Anm. 2; S. 458, Anm. 1.

teren nur wählen, wenn sich das Enolat nahezu quantitativ und rein abscheiden konnte (möglicherweise ist dies oftmals durch Lösungsmittelzusatz zu erzielen) und man so also schon eine Trennung von neutralen Stoffen, Harzen und Schmierem gewinnt.

Der erste Weg des Ansäuern des ganzen Ansatzes hat bei großen Ansätzen am besten unter mechanischem Rühren, auf jeden Fall vorsichtig, und bei guter Kühlung (Eiszugabe) zu geschehen. Man verwendet Eisessig oder (gefährlicher für die Ausbete) verdünnte Mineralsäuren in mäßigem Überschuß und zieht mit Äther aus. Wurde Alkalimetall benützt, so sind unumgesetzte Stückchen am besten erst mechanisch zu entfernen. Zur Abtrennung von Säuren und neutralen Körpern kann man den Äther erst mit Soda¹ waschen und dann das Enol mit etwa 15proz. Lauge¹ ausziehen oder das Reaktionsprodukt aus seiner wässrig alkalischen Lösung mit Kohlendioxyd in Freiheit setzen. Jedoch ist bei solchen Operationen die möglicherweise schnelle Hydrolyse (Esterverseifung, „Keton- und Säurespaltung“) zu berücksichtigen. Vielfach lassen sich die mit einer konzentrierten Kupferacetatlösung herzustellenden komplexen Kupfersalze der Enole zur Abtrennung verwenden, die dann unter Äther mit verdünnter Schwefelsäure leicht wieder zu zerlegen sind.

5. Unerwünschte Reaktionen der Estergruppen bei der Einwirkung der Kondensationsmittel.

Bei der Anwendung von Alkalimetallen als Kondensationsmittel kann die Bildung von Acyloinen (α, β -Ketoalkoholen) und α, β -Diketonen² eintreten. Letztere können wohl durch eine Art Benzilsäureumlagerung als Folgereaktion Ester von Oxysäuren liefern (u. a. beim Isobuttersäureester beobachtet)³.



Weiter ist über „anomale“ Reaktionen teils unaufgeklärten Verlaufes bei Essigsäureestern des Allyl-Benzyl- und Cinnamylalkohols berichtet worden bei Kondensationsversuchen mit Natrium⁴.

Bei der Einwirkung von Alkalialkoholaten bei höheren Temperaturen schließlich sind Reaktionen zu befürchten, wie sie von F. ADICKES⁵ und von

¹ Die Möglichkeiten hängen ganz von der Acidität des Enols ab. α -Oxal-dicarbonensäureester werden z. B. mittels einer Pottaschelösung 1:4 vom Neutralen getrennt.

² L. BOUVEAULT, R. LOQUIN: Bull. Soc. chim. France (3) **35**, 632 (1906). — H. SCHEIBLER, F. EMDEN: Liebigs Ann. Chem. **434**, 265 (1923). — J. M. SNELL, S. M. McELVAIN: J. Amer. chem. Soc. **53**, 750 (1931). — F. KÖGL, A. LANG: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 910 (1926).

³ Die Konstitution des Reaktionsproduktes wurde mehrfach mißdeutet: O. WOHLBRÜCK: Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2332 (1887). — R. BRÜGGEMANN: Liebigs Ann. Chem. **246**, 145 (1888). — A. HANTZSCH: Ebenda **249**, 54 (1888). — A. BARYLOWITSCH: Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2463 (1895). — L. CLAISEN: Liebigs Ann. Chem. **297**, 96 (1897). — L. KOHN: Mh. Chem. **18**, 195 (1897). — Die so plausible Annahme einer Benzilsäureumlagerung des Diketons mit Na-äthylat in den Oxysäureester steht allerdings in Widerspruch zu den Beobachtungen am Benzil, das sich mit Alkali-alkoholat nicht in Benzilsäureester umlagert: G. SCHEUING: Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 252 (1923); **57**, 1963 (1924).

⁴ HEOU-FEO TSEOU, YIH-TEH WANG: J. Chin. chem. Soc. **5**, 224 (1937); Chem. Zbl. **1937 II**, 3309.

⁵ F. ADICKES, S. v. MÜLLENHEIM, W. SIMSON: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1904 (1933).

McELVAIN¹ beobachtet wurden: 1. Spaltung der Ester in Äther und Säuresalz. 2. Zerlegung der Ester in zwei Aldehyde oder Aldehyd und Keton. 3. Kondensation unter NaOH-Abspaltung aus 2 Mol Alkoholat oder Alkoholat und Ester (bei höheren aliphatischen Alkoholen). Sie können nebeneinander und begleitet von Folgereaktionen der reaktionsfähigen ersten Reaktionsprodukte verlaufen. 4. Alkylierung von Alkylmalonestern unter Bildung von Estersäure oder Decarboxylierung². In bestimmten Fällen besteht auch die Möglichkeit der Abspaltung von Carbäthoxygruppen als Kohlensäureester (siehe I 7 c S. 462).

6. Hinweise auf die Anwendbarkeit der Esterkondensationen.

Von den in I 2 a—c kurz skizzierten Möglichkeiten der Verwendung der Esterkondensationen zu Synthesen haben einige kaum praktische Bedeutung. α -Methylacetessigester wird man beispielsweise selbstverständlich nicht aus Essigester und Propionsäureester herstellen, sondern Acetessigester methylieren. Weitere Fälle siehe WEYGAND: Organisch-chemische Experimentierkunst³. Auf einige weniger bekannte vorteilhafte Anwendungen sei hier jedoch noch kurz hingewiesen.

Wie erwähnt bleibt die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe auch in weiterer Entfernung von einer Estergruppe erhalten, wenn sie mit dieser durch ein konjugiertes Doppelbindungssystem verbunden ist, also in den Estern $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_n \cdot \text{COOR}$ ⁴. Dasselbe trifft für die Methylgruppe entsprechender ungesättigter Ketone zu⁵. — Das Schrifttum über die Kondensation mit Körpern wie Fluoren, Inden, Cyclopentadien mit bekanntermaßen reaktionsfähiger Methylengruppe ist in HOUBEN: Methoden der organischen Chemie⁶ zusammengestellt. Auch wenn der eine Phenylkern des Fluorens durch einen Heterocyclus ersetzt ist wie Chinolin, bleibt die Methylengruppe kondensationsfähig⁷. — Durch Substitution mit Nitrogruppen in p- oder o-Stellung wird sogar die Methylgruppe des Toluols, Kresols, Xylols der Esterkondensation zugänglich⁸. — Die ebenfalls bekannte Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe in Körpern wie α -Piccolin (α -Methylpyridin) scheint jedoch sehr interessanten engen Begrenzungen zu unterliegen. So gelang zwar die Kondensation des Chinaldins (α -Methylchinolin) mit Benzoesäureester und Kaliumamid⁹, sie ließ sich aber nicht auf p-Amino- oder p-Oxy-benzoesäureester, Oxalester¹⁰ oder Ester mit Wasserstoff am α -C-Atom ausdehnen und auch nicht auf Verwandte des Chinaldins wie α -Piccolin, 2,4-Dimethyl- oder 4-Methyl- oder 2-n-Propylchinolin. Konden-

¹ McELVAIN, A. MAGNANI: J. Amer. chem. Soc. **60**, 813 (1938).

² S. M. McELVAIN, J. R. ROLAND: J. Amer. chem. Soc. **59**, 132 (1937).

³ S. 501. Leipzig 1938. — Beim Benzoylessigester scheint mir allerdings die Herstellung durch Esterkondensation vorteilhafter: McELVAIN: J. Amer. chem. Soc. **54**, 2960 (1932).

⁴ A. LAPWORTH: Proc. chem. Soc. **16**, 132 (1900). — W. BORSCHKE, R. MANTEUFFEL: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 868 (1932). — R. KUHN und Mitarbeiter: siehe S. 457, I 4 b Anm. 5 und S. 458, d, Anm. 5.

⁵ R. C. FUSON, R. E. CHRIST, G. M. WHITMAN: J. Amer. chem. Soc. **58**, 2450 (1936).

⁶ Bd. 2. 1925. R. KEMPF, S. 923. — Phthalid + Oxalester: WISLICENUS: Liebigs Ann. Chem **246**, 342 (1888).

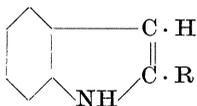
⁷ W. BORSCHKE, F. SINN: Liebigs Ann. Chem. **532**, 146 (1937).

⁸ Älteres Schrifttum siehe J. HOUBEN: Methoden der organischen Chemie Bd. 2, R. KEMPF, S. 922—923. 1925; Bd. 3, TH. POSNER, S. 904. — H. BURTON, J. L. STOVES: J. chem. Soc. [London] **1937**, 1726.

⁹ F. W. BERGSTROM, A. MOFFAT: J. Amer. chem. Soc. **59**, 1494 (1937).

¹⁰ Siehe dagegen W. WISLICENUS: Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 1479 (1897). — Vgl. E. ERLENMEYER jr.: Ebenda **22**, 1484 (1889).

sieren ließen sich dagegen verschiedene andere Benzoesäureester (p-Br, o-Cl, p-Methoxy-, p-Methyl-) und Furancarbonsäureester, andererseits auch 5,6-Benzochinaldin und 2,3-Dimethylchinoxalin, zum Teil an beiden Methylgruppen. — Auch β -unsubstituierte Indole Oxalester kondensieren, was wegen der Tautomerie der Indole natürlich keine Kondensation mit einer Methylgruppe bedeutet¹.



7. Hinweise auf den Esterkondensationen verwandte Reaktionen.

a) Die Esterkondensationen lassen sich auch mit Thioestern $R \cdot C(:O)SC_2H_5$ ausführen², wobei dann Mercaptan an Stelle von Alkohol abgespalten wird.

Die Ausbeute betrug bei Thioessigester 15% bei der Kondensation mit Natrium. Wurden äquimolare Mengen Essigester und Thioessigester kondensiert, so bestand das Reaktionsprodukt aus 98% Thioacetessigester und 2% Acetessigester. Thioessigester und Acetonitril konnten mit 7% Ausbeute kondensiert werden, Thioessigester und Aceton dagegen nicht.

b) Eine weitere verwandte Reaktion ist die Kondensation von N-Diphenylsäureamiden, wobei Diphenylamid an Stelle des Alkohols abgespalten wird unter dem Einfluß von Alkalialkoholat³. Die Synthese des Acetessigester-diphenylamids erbrachte 84% Ausbeute, die Kondensation von Aceton oder Acetophenon mit Formyl-diphenylamid gelang nahezu quantitativ.

c) Endlich sind Fälle beobachtet, in denen bei der inneren Esterkondensation zweifacher Malonester $(C_2H_5OOC)_2CH \cdot (CH_2)_n \cdot CR \cdot (COOC_2H_5)_2$ Carbäthoxylgruppen als Kohlensäureester an Stelle von $C_2H_5O + H$ abgespalten wurden⁴, wenn $n = 2$ und $R = C_2H_5$ oder H war. Hier wird also die Carbäthoxylgruppe an Stelle des zweiten Protons aus dem ersten Additionsprodukt (siehe Formel C S. 447) abgelöst (die Stufe D ist in diesem Fall nicht anzunehmen). Bei $n = 1$ und $n = 5$ dagegen tritt keine Ringbildung ein, sondern es wird wie z. B. beim Methantetracarbonsäureester⁵ eine Carbäthoxylgruppe (oder zwei) als Kohlensäureester abgespalten.

II. Üblicherweise nicht zu den Esterkondensationen gezählte Fälle der C—C-Bindungsbildung unter Alkoholabspaltung.

1. Alkoholabspaltung aus Carbäthoxyl und aromatischen Ringen.

Zahlreiche wichtige Kondensationen der in der Überschrift genannten Art sind nicht an dieser Stelle zu behandeln, da sie unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser, Halogenwasserstoff usw. stattfinden oder die Kondensationsprodukte Heterocyklen wie Cumarine, Chromone, Chinoline usw. sind.

An *innermolekularen* Kondensationen ist die Bildung von Naphthalinderivaten wie 2-Phenyl-1,3-dioxynaphthalin aus α, γ -Diphenylacetessigester⁶ und

¹ α -Methylindol + Oxalester + Na in Äther: A. ANGELI, G. MARCHETTI: Atti R. Accad. naz. Lincei Rend. [Roma] (5) 16 II, 793 (1907); Chem. Zbl. 1908 I, 739.

² R. B. BACKER, E. EMMET REID: J. Amer. chem. Soc. 51, 1567 (1929).

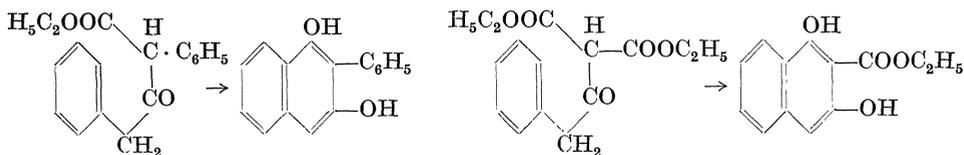
³ G. W. TSCHELINZEW, E. D. OSSETROWA: Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 374 (1936); Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) 6 (68), 1267 (1936); 7 (69), 2309 (1937); Chem. Zbl. 1937 I, 3943; 1938 I, 567.

⁴ S. M. McELVAIN, E. R. MEINCKE, R. F. B. COX: J. Amer. chem. Soc. 57, 1133 (1935). — McELVAIN, I. R. ROLAND: Ebenda 59, 132 (1937).

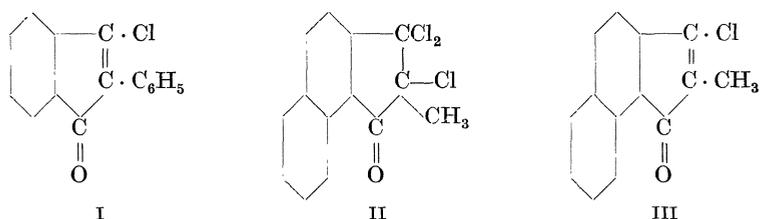
⁵ R. SCHOLL, W. EGERER: Liebigs Ann. Chem. 397, 363 (1913). — F. ADICKES und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. 133, 313 (1932).

⁶ J. VOLHARD: Liebigs Ann. Chem. 296, 14 (1897).

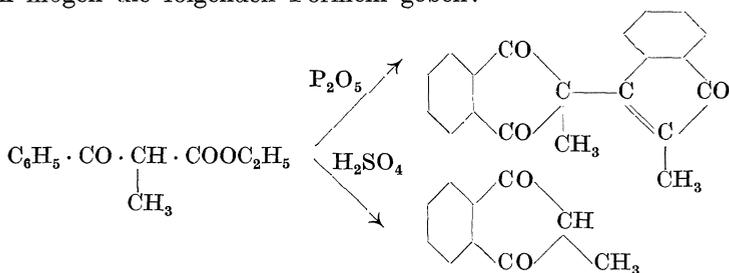
Naphthoresorcin-carbonsäureester aus Phenacetyl-malonsäureester¹ durch konzentrierte Schwefelsäure bekannt.



Durch Schmelzen mit **Phosphorpentachlorid** auf dem Wasserbad wurde aus Benzoyl-phenyl-essigester 3-Chlor-2-phenylindenon (I) erhalten². Solche Chlorierungen bei der Cyclisierung mit Phosphorpentachlorid wurden kürzlich auch bei dem β -Naphthoyl-methylessigester beobachtet, der mit 3 Mol Chlorid 60% eines Trichlorbenzohydrindons (II), mit 1 Mol 30% eines Chlorbenzoidenons (III) ergab³.

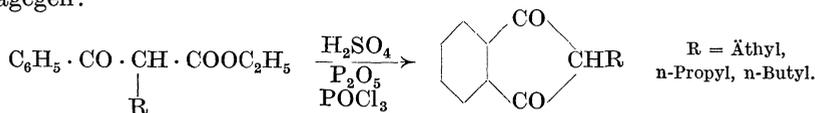


Die wichtigsten Cyclisierungsmittel sind aber auch bei der Indandionbildung konzentrierte Schwefelsäure und **Phosphorpentoxyd**. Es zeigten sich jedoch höchst individuelle Verschiedenheiten in der Wirkung. Untersucht wurden Benzoyl-alkyl-essigester, Benzoyl-aryl-essigester, Naphthoyl-essigester und Naphthoyl-alkyl-essigester⁴. Bei den Diarylestern hängt es von der Substitution ab, mit welchem Phenylkern die Carbäthoxygruppe reagiert, ebenso bei den Naphthoylestern, mit welchem Kernwasserstoff Kondensation eintritt. Einen kurzen Überblick mögen die folgenden Formeln geben:



Bei o- oder p-Methyl- oder asymmetrischer m-Dimethylsubstitution im Phenylkern verlaufen die Reaktionen in gleicher Weise.

Dagegen:



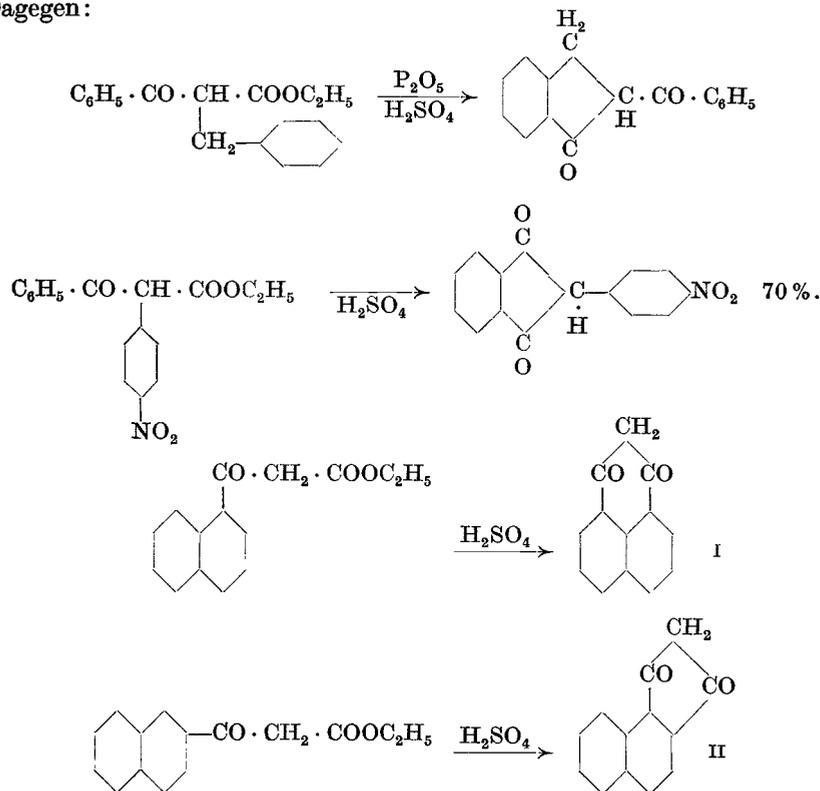
¹ H. METZNER: Liebigs Ann. Chem. 298, 374 (1897).

² W. WISLICENUS und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. 436, 89 (1924).

³ G. WOJACK, S. GLUPE, H. JATZKEWITZ: Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1372 (1938).

⁴ H. SIMONIS, G. WOJACK: Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1837 (1937). — G. WOJACK: Ebenda 71, 1102 (1938).

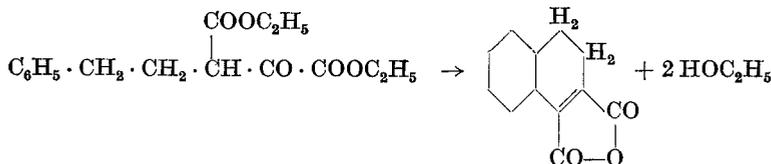
Dagegen:



Bei α -Naphthoyl-alkyl-essigestern entstehen Gemische von I und II, auch mit POCl_3 .

Benzoylessigester wird gespalten. Benzoylanisyl- und Benzoyl- α -menaphthyl-essigester konnten nicht kondensiert werden.

Einen Spezialfall solcher innermolekularen Cyclisierung durch Alkoholabspaltung mittels Schwefelsäure stellt scheinbar die Reaktion des α -Oxal-3-phenyl-buttersäureesters zu 3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure-anhydrid dar¹:



Nach den Beobachtungen von v. AUWERS dürfte aber die Reaktion primär in einer Cyclisierung der Enolform unter Wasserabspaltung bestehen, der Verseifung und Anhydrierung folgt (letztere findet schon beim Erwärmen in wässriger Lösung statt).

An *dimolekularen*, hierher gehörenden Reaktionen wurde die Kondensation von Benzoesäureester mit Resorcin unter der Einwirkung von Zinkchlorid beobachtet. Bei 5stündigem Erhitzen auf 140° entsteht 2,4-Dioxy-benzophenon als

¹ K. v. AUWERS, K. MÖLLER: J. prakt. Chem. 117, 124 (1925); Org. Syntheses 18, 24 (1938). — Auf analogem Wege kamen zu Dihydro-phenanthren-Derivaten: L. F. FIESER, E. B. HERSHBERG: J. Amer. chem. Soc. 57, 1852 (1935).

Vorstufe weiterer Kondensation. Ebenso ergab Pyrogallol 2,3,4-Trioxybenzophenon¹.

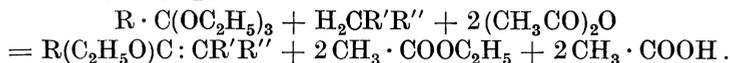
H. MEERWEIN beobachtete bei der Verwendung von **Borfluorid** bei der Reaktion zwischen Essigester und Phenol ebenfalls eine glatte Ketonsynthese, wobei der Alkohol als $\text{BF}_3 \cdot \text{RCH}_2\text{OH}$ oder $\text{BF}_3(\text{RCH}_2\text{OH})_2$ abgespalten wird². Weitere Beispiele der Bortrifluoridkatalyse für diese Reaktion scheinen noch nicht untersucht zu sein.

Aluminiumchlorid bewirkt die Anlagerung von aromatischen >C—H -Gruppen an Olefine, an deren Stelle aber auch Äther und Ester treten können, die erst in der Reaktion Olefine entstehen lassen. Unter bestimmten Bedingungen wurde aber bei der Anwendung von Estern nicht nur Alkylierung und Alkylierung gleichzeitig mit Acylierung, sondern auch Acylierung für sich am Benzol beobachtet, also auch ein hierher gehörender Fall (besonders bei Phenylacetat)³.

2. Kondensationen mit Orthosäure-trialkylestern.

a) Orthocarbonsäureester und aktive Methyl- oder Methylengruppen.

Durch einfaches Erhitzen in **Essigsäureanhydrid** als Kondensationsmittel lassen sich Orthocarbonsäureester mit aktiven Methylengruppen zur Kondensation bringen. Es werden 2 Mole Alkohol abgespalten, aus denen Essigester gebildet wird, und an die Stelle zweier Äthoxyle tritt in doppelter Bindung das C-Atom der Methylengruppe:



Mit Orthoameisensäure-triäthylester entstehen so also Äthoxymethylenverbindungen.

Diese von L. CLAISEN⁴ aufgefundene, fast immer glatt verlaufende Reaktion wurde auf Orthoessigsäureester⁵ und Orthobenzoessäureester⁶ einerseits und auf Acetylaceton⁴ Malonester⁷, Cyanessigester⁸, Malonsäuredinitril⁹, Acetessigester¹⁰, Benzoylessigester¹¹, γ -Halogen-acetessigester¹² und Diacetyl¹³ andererseits als Reaktionspartner ausgedehnt.

Man läßt die Substanzen in dem der Gleichung entsprechenden Molverhältnis reagieren. Der einige Male angewendete Zusatz von **Zinkchlorid** als zweites Kondensationsmittel scheint sich zu erübrigen.

¹ RAJENDRA NATH SEN, ASHUTOSH MUKHERJI: J. Indian chem. Soc. **6**, 557 (1929); Chem. Zbl. **1930 I**, 64. ² Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 411 (1933).

³ J. F. NORRIS, B. M. STURGIS: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1413 (1939).

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2731 (1893); Liebigs Ann. Chem. **297**, 16, 18, 19, 57, 58, 75, 78 (1897). — Literatur bis 1919 siehe BEILSTEIN, z. B. unter Äthoxy- und Methoxymethylen-Acetessigester, -Malonester, -Cyanessigester, -Malonnitril.

⁵ YOSHIYUKI URUSHIBARA: Bull. chem. Soc. Japan **3**, 102 (1928); Chem. Zbl. **1928 II**, 33 (mit Cyanessigester). — YOSHIYUKI URUSHIBARA, MATSUJI TAKEBAYASHI: Ebenda **11**, 557 (1936); Chem. Zbl. **1937 II**, 578 (mit Malonsäure-dinitril). — P. P. T. SAH: J. Amer. chem. Soc. **53**, 1836 (1931) (mit Acetessigester, Malonester). — W. HUBER, H. A. HÖLSCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 87 (1938) (mit Malonsäure-dinitril).

⁶ P. P. T. SAH: J. Amer. chem. Soc. **53**, 1836 (1931) (mit Acetessigester und Malonester). ⁷ Siehe Anm. 4, 5 und 6. ⁸ Siehe Anm. 4 und 5.

⁹ O. DIELS, H. GÄRTNER, R. KAACK: Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 3441 (1922) und Anm. 5.

¹⁰ R. WEISS, E. MERKSAMER: Mh. Chem. **50**, 115 (1928) (α -Methoxymethylen-acetessigsäure-methyl-ester) und Anm. 4, 5 und 6.

¹¹ F. FEIST, D. DELFS, B. LANGENKAMP: Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2958 (1926). — R. WEISS, K. WOIDICH: Mh. Chem. **47**, 427 (1926).

¹² E. BENARY, F. EBERT: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1897 (1923).

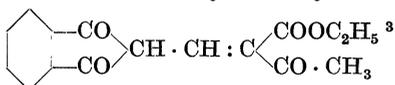
¹³ O. DIELS, J. PETERSEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 3451 (1922).

Die Rolle des Acetanhydrids dürfte sich nicht nur auf die Aufnahme des abgespaltenen Alkohols beschränken. H. W. POST und E. R. ERICKSON¹ erhielten nämlich aus Acetanhydrid und Orthoameisensäureester nach 4tägigem Stehen bei Raumtemperatur (Diäthoxymethyl)-essigester $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{O}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Mit Orthoessigsäureester dagegen entstand (Äthoxyvinyl)-essigester



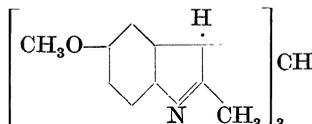
der offenbar aus dem zu erwartenden (Diäthoxyäthyl)-essigester durch Alkoholabspaltung entstanden ist. Da (Diäthoxymethyl)-essigester mit Acetessigester bei langsamem Erhitzen Äthoxymethylenacetessigester gibt, nehmen die Autoren an, daß das Essigsäureanhydrid (mit Propionsäureanhydrid analoge Reaktionen) durch die Bildung dieser die Umsetzung vermittelnden Körper wirksam ist. Kinetische, eine solche Annahme erhärtende Messungen liegen allerdings nicht vor.

Nimmt man statt der in der Reaktionsgleichung angewandten Mengen 2 Mol der Methylenverbindung auf 1 Mol Orthoester, dann wird auch noch das dritte Äthoxyl abgespalten. So hat L. CLAISEN² aus 1 Mol Orthoameisensäureester, 2 Mol Acetessigester und 3 Mol Acetanhydrid das 1,3-Diacetyl-1,3-Carbäthoxypropen gewonnen $[\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]$. Denselben Körper erhält man in noch besserer Ausbeute aus Äthoxymethylenacetessigester und Natracetessigester in alkoholischer Lösung bei Raumtemperatur. Ausgehend vom Acetylaceton oder Malonester ließen sich ebenfalls die entsprechenden Reaktionen durchführen. In Analogie hierzu wurde beobachtet, daß das dritte Äthoxyl offenbar leicht auch mit anderen aktiven Methylengruppen in Reaktion tritt. So wurde aus Äthoxymethylen-acetessigester und Indandion-1,3 in Natriumcarbonatlösung der (1,3-Diketohydrindenylmethylen)-acetessigester



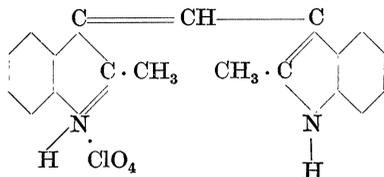
erhalten.

Über die Umsetzung eines reaktionsfähigen Heterocyclus mit Orthoameisensäureester im Molverhältnis 3 : 1 berichtet C. D. NENITZESCU⁴, der aus 2-Methyl-5-methoxy-indol mit Orthoameisensäureester und Acetanhydrid Tris(2-methyl-5-methoxy-indyl)-methan



darstellt.

Obwohl wegen gleichzeitiger Halogenwasserstoffabspaltung strenggenommen nicht hierher gehörend, sei an dieser Stelle doch eine Kondensation mit Orthoestern besprochen, die wichtig geworden ist für die Gewinnung von besonders als Sensibilisatoren für die photographische Schicht wertvollen Farbstoffen. W. KÖNIG⁵ hatte schon 1911 in β -Stellung unsubstituierte Indole mit Orthoameisensäureester zu „Pentamethinfarbstoffen“ kondensiert, z. B.



¹ J. org. Chemistry **2**, 260 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 1107.

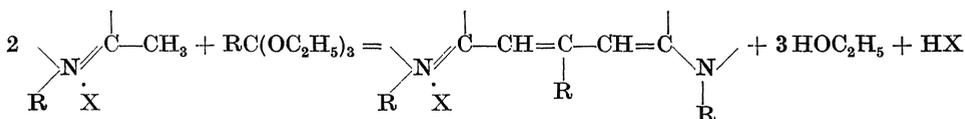
² Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2733 (1893); Liebigs Ann. Chem. **297**, 35, 69, 86 (1897).

³ G. ERRERA, E. CASARDI: Gazz. chim. ital. **35 I**, 1 (1905); Chem. Zbl. **1905 I**, 1101.

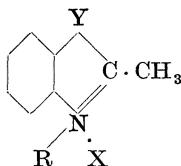
⁴ Bull. Soc. chim. Romania **11**, 37 (1929); Chem. Zbl. **1929 II**, 2331.

⁵ J. prakt. Chem. (2) **84**, 216 (1911).

1922 konnte er dann auf demselben Weg zu weiteren, bekannten und neuen Polymethinfarbstoffen gelangen. Die α - oder γ -ständige Methylgruppe in Cycloammoniumsalzen läßt sich nämlich ebenfalls mit Orthocarbonensäureestern durch Erhitzen in Acetanhydrid oder Pyridin unter Bildung eines konjugierten Doppelbindungssystems kondensieren, wobei das eine Molekül des Cycloammoniumsalzes durch Halogenwasserstoffabspaltung in das Amin verwandelt wird¹.

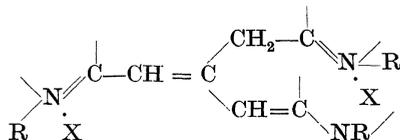


Bei dieser Polymethinfarbstoffsynthese konnte man von Körpern der allgemeinen Formel



ausgehen, wobei Y gleich $\cdot\text{O}\cdot$, $\cdot\text{S}\cdot$, $\cdot\text{Se}\cdot$, $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot$, $\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot$, $:\text{C}:\text{O}$, $\cdot\text{NH}\cdot$, $\cdot\text{RC}:\text{N}\cdot$, $\cdot\text{CO}\cdot\text{NR}\cdot$ usw. sein konnte. Auch eine Methylgruppe in β -Stellung zum Stickstoff ist noch reaktionsfähig, ferner konnten einkernige Cycloammoniumsalze kondensiert werden, und schließlich sind auch andere Orthocarbonensäureester mit Vorteil an Stelle des Orthoameisensäureesters verwandt worden².

Bei Anwendung von Orthoameisenerster wurde auch die Kondensation von 3 Molen Cycloammoniumsalz mit 1 Mol Ester beobachtet³, die durch saure Medien⁴ wie Eisessig oder Propionsäure begünstigt wird, oder wenn man Orthothioameisensäureester verwendet⁵. Die Angliederung des dritten Mols erfolgt offenbar durch einen Dehydrierungsvorgang³.



b) Bildung von Alkohol aus Orthocarbonensäureestern und aromatischem Kernwasserstoff.

Auch mit reaktionsfähigem aromatischem Kernwasserstoff können Orthocarbonensäureester in Reaktion treten. Bekannt ist die unter der Einwirkung von Zinkchlorid mit fast theoretischer Ausbeute verlaufende Kondensation von

¹ W. KÖNIG: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3293 (1922); **57**, 685 (1924). — W. KÖNIG, W. MEIER: J. prakt. Chem. **109**, 324 (1925). — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Leverkusen: E. P. 578435, Chem. Zbl. **1925 I**, 1454.

² F. M. HAMER und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] **1927**, 2796; **1928**, 1472, 3160; **1930**, 2502; **1932**, 251. — L. M. CLARK: Ebenda **1928**, 2313. — I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 742639, Chem. Zbl. **1933 II**, 1127. — Kodak Ltd. London und Kodak-Pathé Paris: E. P. 392410, F. P. 742962, ebenda **1933 II**, 1933.

³ F. M. HAMER: J. chem. Soc. [London] **1928**, 1472.

⁴ TERUTARO OGATA: Proc. Imp. Acad. [Tokyo] **8**, 503 (1932); Chem. Zbl. **1934 II**, 2228.

⁵ TSUNKYUKI KIMURA: Proc. Imp. Acad. [Tokyo] **13**, 261 (1937); Chem. Zbl. **1937 II**, 4187.

Orthoameisensäureester mit Dimethylanilin¹ zu Hexamethyl-paraleukanilin $\text{HC}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$.

Daß auch Phenolkernwasserstoff in der Kondensation mit Orthoestern abgespalten werden kann, zeigt sich in hier nicht zu behandelnden Fällen, in denen gleichzeitig Wasser abgespalten wird und Heteroringe entstehen².

3. Einige andere unter Äther-, Acetal oder Esterspaltung verlaufende Kondensationen.

Da man gewohnt ist, die Kondensationen von Estern mit Kohlenwasserstoffen mit aktiven Methylengruppen, wie Fluoren, Inden, Cyclopentadien usw., als normale Esterkondensationen anzusehen, so werden sie hier nicht mehr behandelt. Für die Kondensationen von Derivaten der genannten mit nur noch einem aktiven Wasserstoffatom, also an der Methylengruppe durch z. B. Methyl, Phenyl oder Cyan substituierten Körpern, die wie die der Acetylen-Natrium-Verbindungen nicht mehr zu den Esterkondensationen gerechnet würden, konnte ich keine Beispiele finden. Sie wären interessant, da sich hier „Esterkondensationen“ und solche „metallorganischer Verbindungen“ ohne scharfe Grenze berühren dürften. Alkoholabspaltungen, die zu Heterocyklenbildung führen, können hier nicht erwähnt werden, da die Katalyse bei Synthesen von Heterocyklen in einem anderen Beitrag behandelt wird.

Formal wären auch die Kondensationen organischer Alkalimetallverbindungen mit Äthern, Acetalen oder Estern, die unter Alkohol- (Phenol-) Abspaltung verlaufen, hier zu behandeln, sofern die Organometallverbindungen sich durch direkte Substitution des Wasserstoffs oder durch Anlagerung des Metalls an Doppelbindungen bilden und so das Metall als Kondensationsmittel gelten kann. Auch Alkoholabspaltungen mit solchen metallorganischen Verbindungen, die aus anderen auf beliebigem Wege hergestellten metallorganischen Verbindungen durch doppelte Umsetzung (mit oder ohne eine dritte Substanz als Metallüberträger) entstehen, könnte man hierher zählen. In diesem Fall wäre die erste metallorganische Verbindung das Kondensationsmittel. Die Reaktionen von magnesiumorganischen Verbindungen dagegen und alle anderen aus Halogenverbindungen hergestellten metallorganischen Verbindungen mit Estern gehören nicht hierher, da außer dem Äthoxyl auch Halogen abgespalten wird, wenn man das Metall als Kondensationsmittel betrachtet. Da aber die Katalyse bei metallorganischen Verbindungen gesondert behandelt wird, sei hier nur auf Reaktionen mit Alkaliverbindungen von Acetylenen, Malonestern usw. eingegangen, bei denen Natrium oder Natriumäthylat als Kondensationsmittel zu betrachten ist. So bleibt nur noch folgendes zu erwähnen:

Aus *Diäthyläther* und Benzol erhält man bei Einwirkung von **Aluminiumchlorid** Hexaäthylbenzol (50% d. Th.) und Äthanol³. Bei Verwendung von Chlormethyläthern ClCH_2OR erhält man Benzylchlorid bzw., wenn man von Toluol usw. ausgeht, dessen *p*-Derivate (neben den Äthern $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2\text{OR}$). In diesem Fall wirkt **Zinntetrachlorid** weit günstiger als Aluminiumchlorid und ergibt Ausbeuten von 30—50%⁴. Ferner scheint **Borfluorid**⁵ besonders geeignet zu sein für diese Alkylierungen durch Äther. Es wurden Mono- und Di-Alkyl- bzw. Benzyl-Benzole erhalten. Die Substitution tritt nicht an der Spaltstelle des Äthers ein, sondern es entstehen aus *n*-Äthern sekundäre, aus sekundären Äthern tertiäre Alkylseitenketten. Die Autoren nehmen generell Spaltung in

¹ O. FISCHER, G. KOERNER: Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 98 (1884). — Mit Anilin selbst (analog mit *o*-Toluidin) führt die Kondensation ohne Katalysator zum Trianilinomethan $\text{HC}(\text{—NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$, das bei 165° in *p*-Leukanilin umgelagert wird. A. GIACALONE: Gazz. chim. ital. **62**, 577 (1932); Chem. Zbl. **1932 II**, 3710.

² Siehe z. B. D. D. PRATT, R. ROBINSON: J. chem. Soc. [London] **123**, 739 (1923).

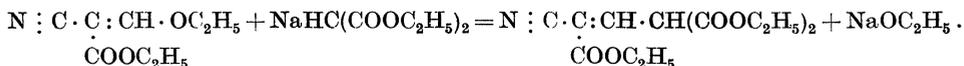
³ P. JANNASCH, A. BARTELS: Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1716 (1898).

⁴ M. SOMMELET: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **157**, 1443 (1913); Chem. Zbl. **1914 I**, 462.

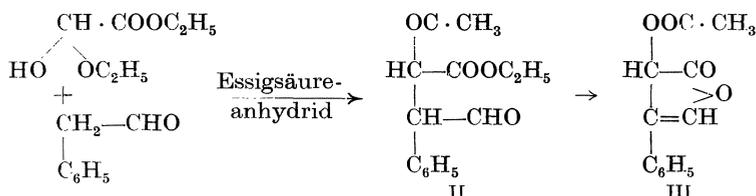
⁵ M. J. O'CONNOR, F. J. SOWA: J. Amer. chem. Soc. **60**, 125 (1938).

Olefine als ersten Schritt an, was jedoch bei Dibenzyläther unzutreffend sein muß. Auch wasserfreie **Fluorwasserstoffsäure**¹ wurde mit gutem Erfolg für diesen Reaktionstyp und zwar bei Phenolen und Nitroverbindungen des Naphthalins, Anthracens und Phenanthrens benützt.

Bei der Addition der Natriumverbindung von Malonestern und ähnlichen an *Äthoxyäthylene* mit konjugiertem Doppelbindungssystem kann es offenbar wegen der Tendenz zur Wiederherstellung desselben zu gleichzeitiger Alkoholabspaltung kommen², z. B.



Als Beispiel für die Alkoholabspaltung aus einem *Acetal* sei die Kondensation von Phenylacetaldehyd mit Glyoxylsäureester-Halbacetal durch die Einwirkung von **Essigsäureanhydrid**³ genannt, die offenbar über II, allerdings durch weitere Kondensationen gleich bis III führt.



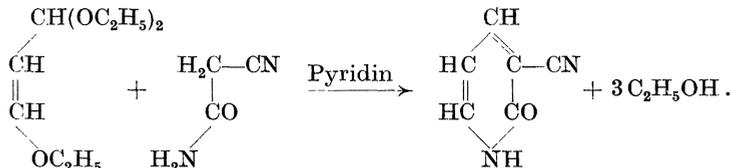
Acetylene reagieren als Acetylen-Natrium-Verbindungen mit *Ameisensäure-ester* unter Bildung von Acetylenaldehyden⁴. Man erhält so z. B. Phenylacetylenaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CHO}$ mit einer Ausbeute von rund 16% d. Th. In gleicher Weise ließ sich Zimtsäureester und Phenylacetylennatrium kondensieren⁵. (Ausbeute rund 50% d. Th.)

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{CNa} = \text{NaOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$
Mit Äthylacetat oder Äthylbenzoat wurden jedoch keine Ketone erhalten⁶, die üblicherweise aus den Acetylen-Natrium-Verbindungen mit Säurebromiden gewonnen werden.

¹ W. S. CALCOTT, J. M. TINKER, V. WEINMAYR: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1010 (1939).

² Zum Beispiel: YOSHIYUKI URUSHIBARA: Bull. chem. Soc. Japan **2**, 278 (1927); **3**, 102, 219 (1928); **11**, 557 (1936); Chem. Zbl. **1937 I**, 578.

³ M. M. SCHENJAKIN: J. Chim. gén. **9**, 484 (1939); Chem. Zbl. **1939 II**, 4477. — Die Synthese von 3-Cyanpyridon-2 aus β -Äthoxyacrolein-diäthylacetal und Cyanacetamid gehört zu den Heterocyclusbildungen.



A. DORNOW: Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 153 (1940).

⁴ CH. MOUREU, R. DELANGE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **133**, 105 (1901); Bull. Soc. chim. France (3) **27**, 378 (1902).

⁵ D. E. WORRALL: J. Amer. chem. Soc. **60**, 1266 (1938).

⁶ J. U. NEF: Liebigs Ann. Chem. **308**, 279 (1899).

Kondensationen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff.

Von

H. HOPFF, Ludwigshafen a. Rh.

Inhaltsverzeichnis.		Seite
I.	Halogenwasserstoffabspaltung mit Metallen	470
II.	Halogenwasserstoffabspaltung mit Metallhalogeniden	472
1.	Synthese von höheren Kohlenwasserstoffen	475
2.	Synthese von Ketonen	479
a)	Monoketone	479
b)	Diketone	483
c)	Ketosäuren	485
3.	Synthese von Aldehyden	487
4.	Synthese von Carbonsäurechloriden und -amiden	488
5.	Synthese von Sulfonen, Phosphinen, Phosphorsäureestern usw.	490
III.	Halogenwasserstoffabspaltung mit anderen Kondensations- mitteln	491

Kondensationen unter freiwilliger Abspaltung von Halogenwasserstoff sind nur bei einigen hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen möglich. Beispielsweise lassen sich Naphthalin, Diphenyl, Anthracen usw. durch Kochen mit Benzylchlorid unter Rückfluß in die entsprechenden Benzylverbindungen überführen¹. In vielen Fällen ist es notwendig, bei derartigen Kondensationen alkalische Kondensationsmittel, wie Alkalilaugen, Alkoholate oder Alkaliamide, zu verwenden (REIMER-TIEMANNSche Synthese u. a.).

In der Mehrzahl der Fälle werden aber für die Kondensationen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff Katalysatoren angewandt. Als solche kommen hauptsächlich Metalle, wasserfreie Metallhaloide, in einzelnen Fällen Phosphor-pentoxyd, Phosphorsäure, Fluorwasserstoff, Kieselsgur, Kohle, Asbest und andere oberflächenreiche Stoffe in Frage.

I. Halogenwasserstoffabspaltung mit Metallen.

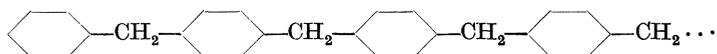
Metalle sind in vielen Fällen zur Abspaltung von Halogenwasserstoff geeignet. Eine besonders günstige Wirkung zeigen dabei **Aluminium**, **Eisen** und vor allem **Zink** in Form von **Zinkstaub**. Letzterer läßt sich häufig mit Vorteil durch **amalgamiertes Aluminium** ersetzen. **Kupfer** spielt besonders in der Anthrachinonreihe als halogenwasserstoffabspaltender Katalysator eine große Rolle und findet weitgehende technische Anwendung zur Herstellung von Amino- und Arylamino-anthrachinonen, einschließlich der Anthrimide. Auch die Umsetzung von aroma-

¹ NENITZESCU, ISACESCU, IONESCU: Liebigs Ann. Chem. **491**, 217 (1931).

tischen Halogenverbindungen mit Ammoniak, Aminen, Phenolen usw. wird durch geringe Mengen Kupfer sehr erleichtert¹. Silber wird seltener benutzt. Die Metalle sind in den meisten Fällen schon in sehr geringer Menge, oft schon in Spuren wirksam. Aliphatisch gebundenes Halogen läßt sich unter der katalytischen Wirkung von Metallen im allgemeinen nur dann umsetzen, wenn infolge benachbarter negativer Gruppen seine Reaktionsfähigkeit stark erhöht ist, wie in den Aralkylhalogeniden.

Die Wirkung der Metalle ist auf die intermediäre Bildung von Metallhalogeniden zurückzuführen.

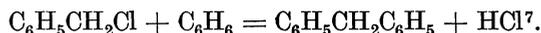
Erhitzt man Benzylchlorid mit Kupfer, Silber, Aluminium oder Zink zum Sieden, so tritt eine stürmische Chlorwasserstoffentwicklung ein, und der Kolbeninhalt verwandelt sich in ein hellgelbes Harz, dem im wesentlichen folgende Formel zukommen dürfte²:



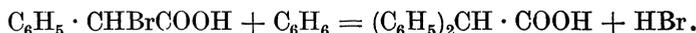
Daneben tritt die Verknüpfung der Benzylreste in Orthostellung ein³. Die gleiche Reaktion kann durch Nickel⁴ oder Magnesium⁵ bewirkt werden.

In ähnlicher Weise lassen sich Chlormethylnaphthaline beim Erhitzen mit Metallen oder Metalloxyden auf höhere Temperatur unter Chlorwasserstoffabspaltung in Harze verwandeln⁶.

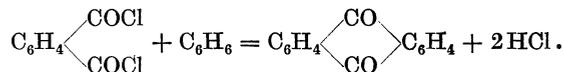
Benzol und Benzylchlorid geben beim Erhitzen mit geringen Mengen Zinkstaub unter stürmischer Entwicklung von Chlorwasserstoff Diphenylmethan (ZINCKESCHE Synthese):



Ähnlich wie Zink wirken geringe Mengen Eisenpulver, zuweilen auch Kupfer⁸, Silber und Aluminiumamalgam⁹. Dieselbe Methode kann auch zur Herstellung von Diphenyllessigsäure¹⁰ dienen:



Carbonsäurechloride lassen sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen beim Erhitzen mit Zinkstaub ebenfalls unter Halogenwasserstoffabspaltung kondensieren. Aus Phthalylchlorid und Benzol erhält man gemäß folgender Formel Anthrachinon¹¹:



Ganz analog ergibt Benzoylchlorid beim Erhitzen mit Naphthalin und geringen Mengen Zink Phenyl-naphthylketon¹².

¹ ULLMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 2382 (1903); **37**, 853 (1904). — MAUTHNER: Ebenda **39**, 3593 (1906). — GOLDBERG: Ebenda **37**, 4526 (1904). — ULLMANN, LEHNER: Ebenda **38**, 732 (1905). ² ZINCKE: Ber. dtsh. chem. Ges. **2**, 737 (1869).

³ WERTYPOROCH, FARNIK: Liebigs Ann. Chem. **491**, 265 (1931).

⁴ KORCZYŃSKI: Chemist **9**, 731 (1929); Chem. Abstr. **24**, 1858 (1930); Chem. Zbl. **1930 I**, 2075. ⁵ SCHORYGIN: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1426 (1933).

⁶ FREUND, JORDAN: DRP. 466262, Friedlaender **16**, 2096 (1928).

⁷ ZINCKE: Liebigs Ann. Chem. **161**, 93 (1872).

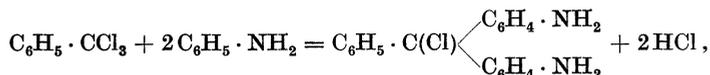
⁸ ZINCKE: Liebigs Ann. Chem. **159**, 367 (1871).

⁹ HIRST: J. Amer. chem. Soc. **67**, 826 (1895); Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, Ref. 921 (1895). ¹⁰ SYMONS, ZINCKE: Liebigs Ann. Chem. **171**, 123 (1874).

¹¹ PICCARD: Ber. dtsh. chem. Ges. **7**, 1785 (1874).

¹² KEGEL: Liebigs Ann. Chem. **247**, 180 (1888). — ELBS, STEINKE: Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 1965 (1886).

Anilin läßt sich mit Benzotrichlorid bei Gegenwart von Eisenpulver zu Diaminotriphenylchloromethan unter Chlorwasserstoffabspaltung kondensieren¹:



welches unter den Reaktionsbedingungen in das entsprechende Carbinol übergeht.

Darstellung von Diaminotriphenylmethan.

40 Teile salzsaures Anilin werden mit 45 Teilen Nitrobenzol und 40 Teilen Benzotrichlorid nach Zusatz von 5 Teilen Eisenpulver 3÷4 Stunden auf 180° erhitzt. Die Schmelze wird mit Wasserdampf abgeblasen und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mehrmals ausgekocht. Beim Einengen der wässrigen Auszüge scheidet sich die Base ab.

II. Halogenwasserstoffabspaltung mit Metallhalogeniden.

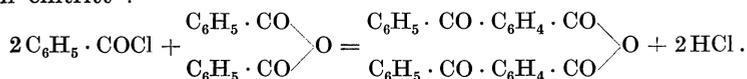
Ähnlich wie die freien Metalle sind auch viele Metallhalogenide, wie wasserfreies Eisenchlorid, Zinkchlorid, Kupferchlorür, Zinnchlorid usw. zur katalytischen Abspaltung von Halogenwasserstoff geeignet. So erhält man beim Kochen von Phenolen mit aromatischen Carbonsäurechloriden in Gegenwart von Chlorzink Ester von Oxyketonen. Die Reaktion verläuft dabei in zwei Stufen gemäß folgenden Gleichungen:



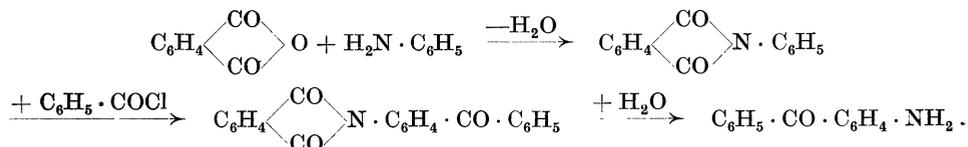
Die Aroylgruppe tritt dabei in Para-Stellung ein².

In mehrwertige Phenole, z. B. Resorcin, Hydrochinon, lassen sich 2 Aroylreste einführen³.

Auch aromatische Säureanhydride kondensieren sich in Gegenwart von Chlorzink mit Carbonsäurechloriden, wobei das Säureradikal in Meta-Stellung in den Kern eintritt⁴:



Ganz analog verläuft die Einwirkung von Säurechloriden auf primäre aromatische Amine. Aus den primär gebildeten Säureaniliden entstehen dabei die parasubstituierten Aminoketone⁵. Die Reaktion verläuft bei Phthalanil gemäß folgender Gleichung:



Von technischer Bedeutung ist die Kondensation von Benzotrichlorid mit tertiären aromatischen Aminen. Es sei hier an die Darstellung von Malachitgrün durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Benzotrichlorid in Gegenwart von

¹ DOEBNER: Liebigs Ann. Chem. **217**, 242 (1882).

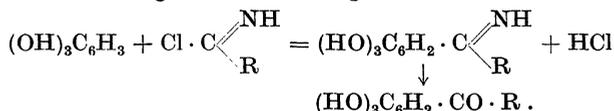
² DOEBNER: Liebigs Ann. Chem. **210**, 249 (1881).

³ DOEBNER: Liebigs Ann. Chem. **210**, 278 (1881).

⁴ DOEBNER: Liebigs Ann. Chem. **210**, 278 (1881).

⁵ DOEBNER: Liebigs Ann. Chem. **210**, 278 (1881).

Chlorzink erinnert¹. Auch bei der Darstellung von Phenolketonen nach **HOESCH**² durch Kondensation von Phenolen mit aliphatischen oder aromatischen Nitrilen findet Chlorzink als Halogenwasserstoff-Kondensationsmittel Verwendung. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Das primär entstandene Ketimin wird durch Kochen mit Wasser zu dem entsprechenden Keton verseift.

Die Anwendung des Zinkchlorids, Eisenchlorids und anderer Schwermetallchloride ist auf einzelne Fälle beschränkt und tritt gegenüber der Wirkung des wasserfreien **Aluminiumchlorids** weit zurück, das man als das souveräne Mittel für die meisten Kondensationen, die unter Halogenwasserstoffabspaltung verlaufen, bezeichnen kann. Eine ausgezeichnete Zusammenstellung sämtlicher Anwendungen des Aluminiumchlorids findet sich in der Monographie von **G. KRÄNZLEIN**³. Im Jahre 1877 fanden **FRIEDEL** und **CRAFTS**⁴, daß das wasserfreie Aluminiumchlorid ganz generell die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und aliphatischen Halogenverbindungen unter Verknüpfung der beiden Moleküle bewirkt, z. B.



Diese Reaktion gehört zu den wichtigsten Synthesen aromatischer Verbindungen; sie läßt sich nicht nur mit Benzolkohlenwasserstoffen, sondern auch mit Thiophen und Naphthalin, mit Phenoläthern und höher kondensierten Ringsystemen wie Anthracen, Phenanthren usw. durchführen. Halogenbenzole reagieren ebenfalls, wenn auch schwieriger, Nitrokohlenwasserstoffe überhaupt nicht, da sie mit dem Aluminiumchlorid beständige Komplexe liefern. Auch auf basische Verbindungen wie Pyridin, Chinolin läßt sich die Reaktion nicht übertragen.

Bis zum Jahre 1927 wurde die **FRIEDEL-CRAFTS**sche Synthese als ein Monopol der aromatischen Verbindungen betrachtet. Die Untersuchungen von **HOPFF**⁵ haben aber gezeigt, daß sie ebenso leicht mit gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden kann.

Über den Mechanismus der **FRIEDEL-CRAFTS**schen Reaktion sind viele Arbeiten erschienen⁶. Die Wirkung des Aluminiumchlorids ist nicht in allen

¹ **DOEBNER**: Liebigs Ann. Chem. **217**, 250 (1883).

² Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1122 (1915). — **HOESCH**, v. **ZARZECKI**: Ebenda **50**, 462 (1917). — **KARRER**, **REBMANN**, **ZELLER**: Helv. chim. Acta **3**, 261 (1920); Chem. Zbl. **1920 III**, 342. — **FISCHER**: Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 612 (1917). — **SONN**: Ebenda **52**, 925 (1919). — **STEPHEN**: Chem. Zbl. **1921 I**, 619. — **KROLLPFEIFFER**: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 2360 (1923).

³ Aluminiumchlorid in der organischen Chemie. Berlin 1939.

⁴ Ann. Chimie (6) **1**, 449 (1884); Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, Ref. 376 (1884); Ebenda **15**, 1680 (1882).

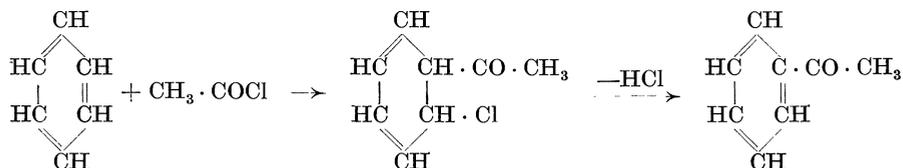
⁵ DRP. 512718, Friedlaender **17**, 776 (1930); DRP. 520154, ebenda **17**, 289 (1930); DRP. 535254, ebenda **18**, 777 (1931); Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2379 (1931); **65**, 482 (1932).

⁶ **PERRIER**: Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 815 (1900); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **116**, 198 (1893); Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, Ref. 538 (1893). — **BÖESEKEN**: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **19**, 19 (1900); Chem. Zbl. **1900 I**, 756; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **20**, 102 (1901); Chem. Zbl. **1901 I**, 1263. — **GUSTAVSON**: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **136**, 1065 (1903); Chem. Zbl. **1903 I**, 1333; J. prakt. Chem. **68**, 109 (1903); Chem. Zbl. **1903 II**, 1113. — **WIELAND**, **BETTAG**: Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 2246 (1922). — **SCHAARSCHMIDT**: Z. angew. Chem. **37**, 286 (1924). — **SCHROETER**: Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1990 (1924). — **NENITZESCU**: Z. angew. Chem. **52**, 231 (1939).

Fällen rein katalytisch, da es vielfach in molekularen Mengen verwendet werden muß. Als Zwischenprodukte treten Molekülverbindungen mit einem oder beiden Reaktionsteilnehmern auf. So liefern die Säurechloride mit Aluminiumchlorid krystallisierte Molekülverbindungen vom Typus $[\text{RCO}]^+ [\text{AlCl}_4]^-$. Andererseits vermag das Aluminiumchlorid mit den entstehenden Reaktionsprodukten, z. B. Ketonen, ebenfalls wohl definierte, meist flüssige Molekülverbindungen zu bilden und dadurch aus dem Reaktionsgleichgewicht abzufangen, so daß sich neue Mengen nachbilden können. Daneben spielt aber vor allem die auflockernde Wirkung des Aluminiumchlorids auf die H-Atome des Kohlenwasserstoffs eine Rolle, die besonders bei der SCHOLLSchen Synthese¹ in Erscheinung tritt.

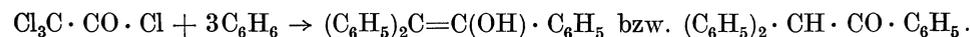
Auch von der elektrochemischen Seite hat man versucht, dem Wesen der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion näher zu kommen².

Nach den Untersuchungen von WIELAND und BETTAG³ besteht die erste Phase der Friedel-Crafttsschen Reaktion in der Anlagerung des Alkyl- oder Acylhaloids an eine Doppelbindung des Benzols unter Bildung von β -Chlorketonen, die unter der Einwirkung des Aluminiumchlorids bei Erhöhung der Temperatur Chlorwasserstoff abspalten:



Bei den FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthesen der aliphatischen Reihe ist ein analoger Reaktionsverlauf neuerdings bewiesen worden⁴. Die Anlagerung von Acetylchlorid an Äthylen unter Bildung von Methyl- β -chloräthylketon ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung⁵.

Die Beschaffenheit des Aluminiumchlorids ist für den Reaktionsverlauf von ausschlaggebender Bedeutung. In manchen Fällen ist frisches Aluminiumchlorid vorzuziehen. Zuweilen liefern ältere Präparate, die teilweise in Aluminiumoxychlorid übergegangen sind, bessere Ergebnisse. Dabei kann die Reaktion je nach dem Alter des Aluminiumchlorids in einzelnen Fällen in abweichender Richtung verlaufen. So hat BILTZ⁶ beobachtet, daß aus Benzol und Trichloracetylchlorid Triphenylvinylalkohol bzw. Triphenyläthanon entsteht:



Ähnliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit von frischem und gealtertem Aluminiumchlorid in bezug auf die Natur der Endprodukte haben NENITZESCU und CANTUNIARI⁷ sowie UNGER⁸ beobachtet. Demnach liefert Acetylchlorid mit Cyclohexan und frischem Aluminiumchlorid 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan, während wasserhaltiges Aluminiumchlorid auch die Bildung von 1-Methyl-2-acetyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclopenten begünstigt. Die Entstehung der letzteren Verbindung

¹ SCHOLL: Liebigs Ann. Chem. **394**, 111 (1912); Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 109 (1922); **43**, 2204 (1910).

² WOHL, WERTYPOROCH: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1357 (1931).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 2276 (1922).

⁴ H. HOPFF, C. D. NENITZESCU, D. A. ISACESCU, I. P. CANTUNIARI: Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 224 (1936).

⁵ Schering-Kahlbaum AG.: Amer. P. 1737203, Chem. Zbl. 1930 II, 1133.

⁶ J. prakt. Chem. **142**, 196 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 517.

⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1449 (1932).

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 467 (1932).

ist ein weiterer Beweis dafür, daß die FRIEDEL-CRAFTSSche Synthese bei gesättigten Kohlenwasserstoffen über eine primäre Dehydrierung verläuft.

Die Selbsterstellung von Aluminiumchlorid im Laboratorium ist heute nicht mehr lohnend, da ausgezeichnet wirksame Präparate großtechnisch hergestellt werden. Das handelsübliche Produkt enthält meist erhebliche Mengen von Eisenchlorid, von dem es durch Sublimation über Aluminiumpulver getrennt werden kann.

Auf die Verwendung von Verdünnungsmitteln kann bei flüssigen Reaktionskomponenten meist verzichtet werden. Wenn Verdünnungsmittel notwendig sind, so kommen hauptsächlich Schwefelkohlenstoff, Tetrachloräthan oder Benzin in Frage. Bei sehr reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffen, wie Naphthalin, Acenaphthen, ist aber auch Benzol geeignet. Ferner kommt auch Nitrobenzol in Frage, z. B. bei der Herstellung von Phenolketonen¹.

Die Natur des Lösungsmittels ist auf die Geschwindigkeit der Reaktion von großem Einfluß. Auch die Reaktionsrichtung kann durch die Natur des Lösungsmittels beeinflußt werden. So entsteht beispielsweise aus Naphthalin und Acetylchlorid in Ligroin 1-Acetylnaphthalin und 2-Acetylnaphthalin in ungefähr gleicher Menge, in Nitrobenzol hauptsächlich die 2-Acetylverbindung, in Chlorbenzol und Schwefelkohlenstoff ausschließlich die 1-Acetylverbindung, in Brombenzol hauptsächlich das α -Derivat neben geringen Mengen der β -Verbindung².

Die bei der Reaktion entweichende Salzsäure wird in einer mit Wasser beschickten Vorlage aufgefangen und die Reaktion abgebrochen, sobald die theoretische Menge Salzsäure abgespalten ist. Das Reaktionsgemisch wird mit Eiswasser unter Zugabe von Salzsäure zersetzt. Die weitere Aufarbeitung richtet sich nach der Natur des Endproduktes. Durch gleichzeitiges Einleiten von gasförmiger Salzsäure werden die meisten FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktionen stark beschleunigt. Diese Wirkung ist auf eine Erhöhung der Löslichkeit des Aluminiumchlorids zurückzuführen.

Die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion ist zur Synthese von folgenden Verbindungen geeignet:

- a) von Kohlenwasserstoffen,
- b) von Ketonen,
- c) von Aldehyden,
- d) von Carbonsäurechloriden und Carbonsäureamiden,
- e) von Sulfonen, Phosphenen, Phosphorsäureestern usw.

1. Synthese von höheren Kohlenwasserstoffen.

Halogenalkyle lassen sich bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid an aliphatische Kohlenwasserstoffe anlagern. So erhält man durch Erhitzen von Chlormethyl mit Pentan und Aluminiumchlorid im Autoklaven ein Gemisch von höheren Kohlenwasserstoffen, aus dem man Isohexan in kleineren Mengen isolieren kann. Umgekehrt ist auch die Spaltung von n-Pentan in ein Gemisch von n-Butan und i-Butan durch Aluminiumchlorid beobachtet worden³.

Bei der erwähnten Synthese von Paraffinen bilden sich meist Gemische von Kohlenwasserstoffen, so daß sie für präparative Zwecke nur eine geringe Rolle spielt.

¹ DRP. 95 901. — BEHN: Friedlaender 5, 143 (1897).

² CHOPIN: Bull. Soc. chim. France (4) 35, 610 (1924); Chem. Zbl. 1924 II, 625.

³ GLASEBROOK, PHILLIPS, LOVELL: J. Amer. chem. Soc. 58, 1944 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 330.

Daß auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe nach der FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthese zuweilen erhältlich sind, zeigt die Bildung von Pentachlorbutadien aus Trichloräthylen¹.

Mit Hilfe von Aluminiumchlorid und Halogenalkylen lassen sich die verschiedensten Alkylgruppen, sogar noch die Cetylgruppe in den Benzolkern einführen. Die Reaktion bleibt aber selbst bei Verwendung von molekularen Mengen des Halogenalkyls nicht bei der Stufe der Monoalkylverbindungen stehen, sondern geht sehr leicht weiter zu höheren Alkylderivaten. Durch geeignete Führung der Reaktion gelingt es, z. B. sämtliche Wasserstoffatome des Benzols durch Methyl- oder Äthylgruppen zu ersetzen². Auch hierbei ist zu beachten, daß wasserfreies Aluminiumchlorid nicht nur kondensierende Wirkung ausübt, sondern umgekehrt auch alkylabspaltend wirkt, so daß aus schon gebildeten höheren Homologen niedrigere entstehen³. Dabei werden häufig auch Wanderungen von Alkylresten in andere Stellen des aromatischen Kerns beobachtet. Zum Beispiel geht Pseudocumol beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in *m*-Xylol über⁴.

a) Methylierung von Benzol.

100 g Benzol werden mit 30 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt und unter Rühren bei 50÷60° die berechnete Menge Chlormethyl eingeleitet. Nach dem Zersetzen des Aluminiumchlorids mit Eis hebt man die Kohlenwasserstoffschicht ab, trocknet mit Chlorcalcium und gewinnt durch fraktionierte Destillation Toluol, Xylol und höhersiedende Homologen.

In ähnlicher Weise läßt sich Äthylchlorid oder Äthylbromid mit Benzol umsetzen⁵. Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man die Reaktionskomponenten in molekularen Gewichtsverhältnissen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Druck aufeinander einwirken läßt. Auch Phenole lassen sich in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Halogenalkylen in Alkylphenole überführen. Praktische Bedeutung hat die Kondensation von *m*-Kresol mit Isopropylchlorid, die bei —10° in guter Ausbeute Thymol liefert⁶. Bei höherer Temperatur entsteht fast ausschließlich das isomere 3-Methyl-5-isopropylphenol. Offenbar wird hierbei das primär entstandene Thymol durch die höhere Reaktionstemperatur umgelagert.

An Stelle der Halogenalkyle sind auch die entsprechenden Dialkylsulfate brauchbar⁷.

Mehrfach halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe lassen sich ebenfalls mit mehreren Molekülen von aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Halogenwasserstoffabspaltung kondensieren. So erhält man beispielsweise aus Benzol und Äthylenbromid Diphenyläthan⁸, aus Benzol und Acetylentetrabromid symmetrisches Tetraphenyläthan, aus Chloroform und Benzol Triphenylmethan⁹,

¹ KAUFLEDER: Liebigs Ann. Chem. **433**, 48 (1923). — NICODEMUS: J. prakt. Chem. (2) **83**, 319 (1911), Chem. Zbl. **1911 I**, 1682.

² JACOBSEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 2624 (1881). — GALLE: Ebenda **16**, 1744 (1883).

³ REINDEL: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1551 (1923). — MILLIGAN: J. Amer. chem. Soc. **44**, 206 (1922); Chem. Zbl. **1922 III**, 503.

⁴ ANSCHÜTZ, IMMENDORF: Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 2816 (1884); **18**, 657 (1885); Liebigs Ann. Chem. **235**, 177 (1886).

⁵ GALLE: Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 1745 (1883).

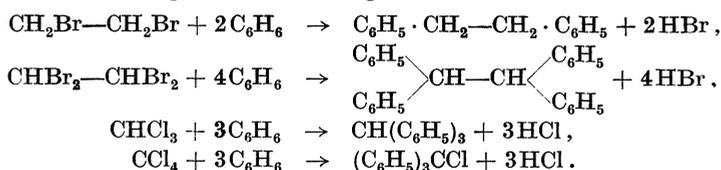
⁶ Givaudan-Delawanna Inc.: Amer. P. 2064885, Chem. Zbl. **1937 I**, 4558.

⁷ KANE, LOWY: J. Amer. chem. Soc. **58**, 2605 (1936); Chem. Zbl. **1937 I**, 2359.

⁸ SILVA: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **89**, 606 (1879).

⁹ FRIEDEL-CRAFTS: Bull. Soc. chim. France **37**, 6 (1882); Ann. Chimie (6) **41**, 497; Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 361 (1882).

aus Tetrachlorkohlenstoff und Benzol Triphenylchlormethan¹. Die Reaktion verläuft dabei nach folgenden Gleichungen:



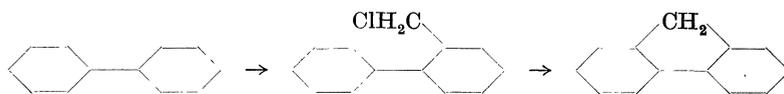
Bei der Einwirkung von Äthylenchlorid bleibt die Reaktion meist nicht bei Diphenyläthan stehen, sondern geht leicht weiter unter Bildung von harzartigen Produkten².

b) Darstellung von Triphenylmethan.

In ein Gemisch von 500 g Benzol und 100 g Chloroform werden bei 50° 150 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid langsam unter Rühren eingetragen und nach weiterem zweistündigen Erhitzen unter Rückfluß das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen. Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure werden die ausgeschiedenen Aluminiumverbindungen gelöst, die Benzolschicht abgetrennt und nach dem Verjagen des Benzols der Rückstand fraktioniert destilliert.

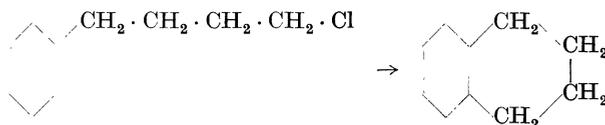
Noch leichter als Halogenalkyle reagieren die Aralkylchloride mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. So gibt Benzylchlorid mit Benzol glatt Diphenylmethan³. Ähnlich lassen sich *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid⁴ mit Benzol zu den entsprechenden Nitrodiphenylmethanen kondensieren. Benzylchlorid selbst sowie seine Alkyl- und Halogensubstitutionsprodukte gehen beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid unter stürmischer Chlorwasserstoffentwicklung in hochmolekulare Harze über (siehe S. 471). Hier ist auch die Bildung von Anthracenderivaten aus Benzylchloriden vom Typus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{R}$ zu erwähnen⁵.

Die Halogenwasserstoffabspaltung aus aromatischen Kernen und aliphatischen Halogenverbindungen kann in einigen Fällen zu Ringschlußreaktionen verwendet werden. So erhält man aus Diphenyl und Methylenchlorid Fluoren⁶, dessen Bildung vermutlich über *o*-Diphenylbenzylchlorid verläuft.



Spätere Arbeiten⁷ konnten diesen Befund allerdings nicht bestätigen.

In ähnlicher Weise lassen sich aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer endständig halogenierten Seitenkette intramolekular ringschließen. Aus δ -Phenylbutylchlorid entsteht z. B. Tetralin⁸



¹ GOMBERG: Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3144 (1900).

² SCHINKLE: E. P. 407948, Brit. chem. Abstr., B **1934**, 512 = F. P. 743753; Chem. Zbl. **1933 II**, 1438. — E. P. 415953, Chem. Abstr. **29**, 854 (1935), Chem. Zbl. **1935 II**, 2747.

³ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chimie (6) **1**, 478 (1884).

⁴ BÖESEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **23**, 98 (1904); Chem. Zbl. **1904 I**, 1135. — GABRIEL: Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 1303 (1896).

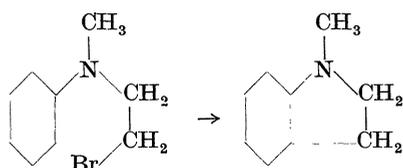
⁵ ANSCHÜTZ: Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 165, 2816 (1884); Liebigs Ann. Chem. **235**, 153, 299 (1886). — SCHRAMM: Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1706 (1893).

⁶ ADAM: Ann. Chimie (6) **15**, 233 (1888); Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, Ref. 495 (1889).

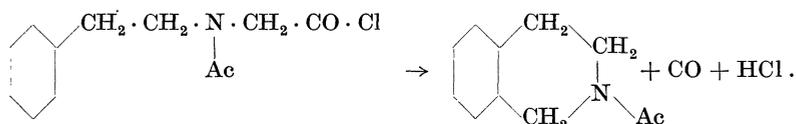
⁷ MEYER, WESCHE: Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 442 (1917).

⁸ v. BRAUN, DEUTSCH: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1267 (1912).

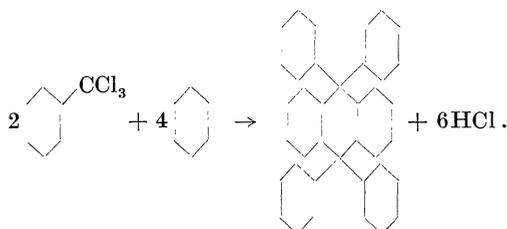
und aus Methyl- β -bromäthylanilin Dihydro-N-indol¹:



Auf gleiche Weise sind Tetrahydroisochinoline aus den entsprechenden Glycinen erhalten worden²:

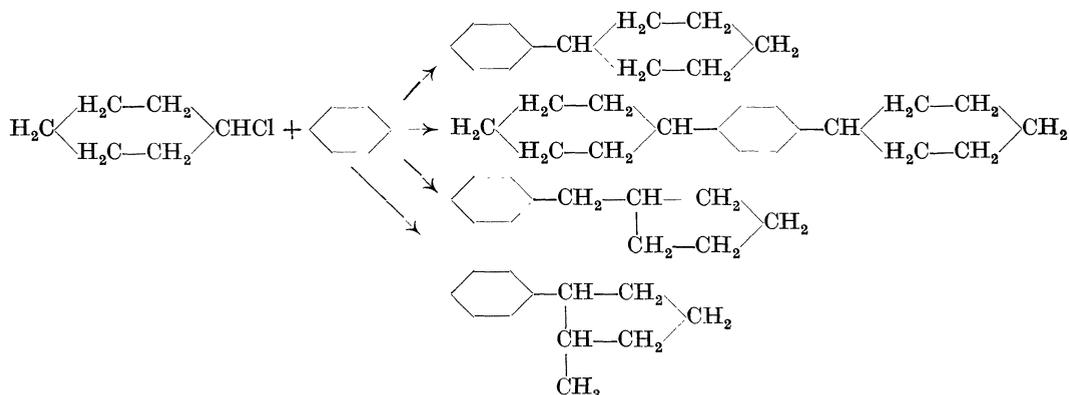


Analog lassen sich auch höhere Ringsysteme aufbauen, wie aus der Bildung von Anthracen aus Tetrabromäthan und Benzol³ und 9,9-10,10-Tetraphenyl-9,10-Dihydroanthracen aus Benzotrichlorid und Benzol⁴ hervorgeht:



Cyclohexylbromid und Benzol liefern unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid Monocyclohexylbenzol und 1,4-Dicyclohexylbenzol⁵.

Bei der Verwendung von Cyclohexylchlorid entsteht als Hauptprodukt Monocyclohexylbenzol⁶ neben *p*-Dicyclohexylbenzol, Phenylcyclopentylmethan und *o*-Phenylmethylcyclopentan:



¹ v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER: Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 1637 (1927).

² v. BRAUN und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 908 (1924); **60**, 102, 1257 (1927).

³ ANSCHÜTZ, ELTZBACHER: Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 623 (1883).

⁴ WOHL, WERTYPOROCH: Liebigs Ann. Chem. **481**, 30 (1930).

⁵ v. BRAUN: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1180 (1927).

⁶ NEUNHOEFFER: J. prakt. Chem. **133**, 95 (1932); Chem. Zbl. **1932 I**, 2583.

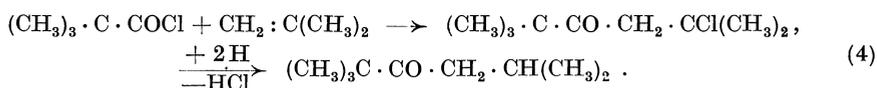
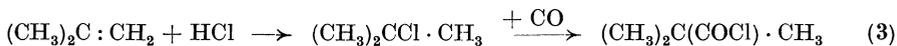
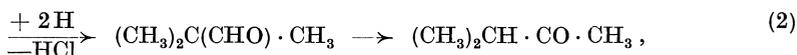
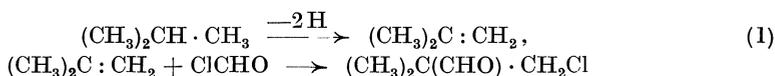
In den meisten Fällen lassen sich bei der Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mittels Halogenalkylen an Stelle des letzteren die entsprechenden *Olefine* (siehe Abschnitt ADICKES, S. 350) benutzen, wobei meist katalytische Mengen Aluminiumchlorid für die Durchführung der Reaktion genügen. So entsteht aus Benzol und Äthylen Äthylbenzol neben geringen Mengen höher äthylierter Benzole¹. Obwohl diese Reaktion als eine glatte Addition des aromatischen Kerns an das Äthylen erscheint, ist es doch wahrscheinlich, daß sich primär kleine Mengen Halogenalkyle bilden, die unter Chlorwasserstoffabspaltung mit dem Kohlenwasserstoff reagieren.

2. Synthese von Ketonen.

a) Monoketone.

Die einfachste Synthese von Monoketonen, die allerdings nur in der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe durchführbar ist, ist die direkte Anlagerung von *Kohlenoxyd* an die betreffenden Kohlenwasserstoffe. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen erhält man unter den gleichen Bedingungen Aldehyde.

Die Anlagerung des Kohlenoxyds an Paraffine und Cycloparaffine muß unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Sie führt in allen Fällen zu Ketonen mit verzweigten Kohlenstoffketten. Beispielsweise entsteht aus *n*- und *i*-Butan Methylisopropylketon, aus *n*-Pentan Äthylisopropylketon und aus Cyclohexan das 1-Methyl-cyclohexanon-(2)². Daneben bilden sich aus Alkanen in wechselnden Mengen Dialkylketone, aus *i*-Butan tertiär-Butyl-isobutylketon, aus *n*-Butan *n*-Butyl-(2)-isobutylketon. Außerdem entstehen bei dieser Reaktion noch geringe Mengen der entsprechenden Carbonsäuren, deren Bildung Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zuläßt. Das Kohlenoxyd reagiert in diesem Fall in Form von Formylchlorid mit dem Kohlenwasserstoff unter Chlorwasserstoffabspaltung. Primär findet eine Dehydrierung des gesättigten Kohlenwasserstoffs zum Olefin statt, wobei geradkettige Paraffine gleichzeitig teilweise in verzweigte Kohlenwasserstoffe umgelagert werden. Der Reaktionsverlauf kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden³:



Verwendet man an Stelle des Kohlenoxyds Phosgen, so bilden sich gleichfalls Dialkylketone in geringer Ausbeute, dagegen reagiert Phosgen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ziemlich glatt z. B. mit Benzol, unter Bildung von Benzophenon⁴. Dabei entsteht als Zwischenprodukt Benzoylchlorid. Benzo-

¹ GATTERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1122 (1899).

² HOPFF: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2739 (1931); **65**, 482 (1932).

³ HOPFF, NENITZESCU, ISACESCU, CANTUNIARI: Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2245 (1936).

⁴ FRIEDEL, CRAFTS, ADOR: Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 1855 (1877).

phenon entsteht auch aus Benzol mit Tetrachlorkohlenstoff¹ oder Kohlendioxyd².

Für höhere Monoketone findet die von FRIEDEL und CRAFTS³ gefundene Umsetzung von Säurechloriden mit Kohlenwasserstoffen ausgedehnte präparative Anwendung. Die Reaktion ist mit geringeren Ausbeuten auch mit gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen durchführbar⁴. Beispielsweise entsteht sowohl aus *n*- wie aus *i*-Butan und Acetylchlorid Methyl-*i*-butyl-keton. Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan geben unter Ringverengung 1-Methyl-2-acetylcyclopentan. Cyclopentan selbst gibt Acetylcyclopentan. Benzol und Acetylchlorid geben in guter Ausbeute Acetophenon. Ähnlich reagieren die Benzolhomologen, wobei die Acetylgruppe in Para-Stellung zur Alkylgruppe eintritt. Ist die Para-Stellung besetzt, so erfolgt die Substitution in Ortho-Stellung. Halogenierte Kohlenwasserstoffe reagieren analog, jedoch träger, Nitrokörper gar nicht. Dagegen liefern *o*-Nitroanisol und *o*-Nitrophenetol, allerdings in schlechter Ausbeute, Ketone⁵.

Aromatische Säurechloride reagieren wie aliphatische⁶.

An Stelle von Säurechloriden können auch Säureanhydride angewandt werden und sogar die freien Carbonsäuren⁷. Diese Reaktion ist in neuester Zeit eingehend untersucht worden⁸. Zur Erzielung guter Ausbeuten ist es nötig, bei Säureanhydriden auf 1 Mol Anhydrid 3,3 Mol AlCl₃ und bei freien Carbonsäuren auf 1 Mol 2,5 Mol Aluminiumchlorid zu verwenden⁹. Auch die gleichzeitige Einführung von Acyl- und Alkylresten ist dabei möglich¹⁰. Aliphatische und aromatische Säureanhydride sowie Carbonsäuren sind in gleicher Weise für die Reaktion geeignet¹¹.

Auch auf mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe wie Diphenyl, Naphthalin, Anthracen usw. ist die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion übertragbar, wobei die Acylgruppe auch zweimal in den Kohlenwasserstoff eingeführt werden kann, so daß Diketone entstehen. Beispielsweise liefert Perylen mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Dibenzoylperylene¹². Bei den mehrkernigen Kohlenwasserstoffen kommt es häufig zur Bildung von isomeren Ketonen. So gibt Naphthalin sowohl das α - wie das β -Keton¹³. Bei tiefer Temperatur überwiegt die Bildung des α -Isomeren. Vermutlich entsteht primär nur das α -Keton,

¹ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chimie (6) **1**, 504 (1884); Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, Ref. 376 (1884). — MARVEL, SPERRY: Chem. Zbl. **1931 I**, 2339; Org. Syntheses **8**, 26 (1928).

² MORGAN: J. Soc. chem. Ind. **50**, 108 (1931). — MORGAN, PRATT: E. P. 353464. — I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 524186, Friedlaender **18**, 519 (1931).

³ Ann. Chimie (6) **1**, 449 (1884); Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, Ref. 376 (1884).

⁴ HOPFF: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2739 (1931); **65**, 482 (1932).

⁵ STOCKHAUSEN, GATTERMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 3521 (1892).

⁶ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chimie (6) **1**, 510 (1884); Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, Ref. 376 (1884).

⁷ NOLLER, ADAMS: J. Amer. chem. Soc. **46**, 1889 (1924); Chem. Zbl. **1924 II**, 1693. — RUBIDGE, QUA: J. Amer. chem. Soc. **36**, 732 (1914); Chem. Zbl. **1914 I**, 1949. — CRYER: Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III (3) **18**, 119 (1924); Chem. Zbl. **1925 I**, 1492.

⁸ GROGGINS, NAGEL: Ind. Engng. Chem. **26**, 1313 (1934); Chem. Zbl. **1935 II**, 1159.

⁹ GROGGINS und Mitarbeiter: Ind. Engng. Chem. **26**, 1317 (1934); Chem. Zbl. **1935 II**, 1160. — Amer. P. 1966797, Chem. Zbl. **1935 II**, 1257.

¹⁰ Röhm & Haas: Amer. P. 2004069, Chem. Zbl. **1936 II**, 1311.

¹¹ ZEAVIN, FISCHER: J. Amer. chem. Soc. **54**, 3740 (1932); Chem. Zbl. **1932 II**, 2957. — NEWTON, GROGGINS: Ind. Engng. Chem. **26**, 1318 (1934); Chem. Zbl. **1935 II**, 1160; Ind. Engng. Chem. **27**, 1399 (1935); Chem. Zbl. **1936 I**, 4004.

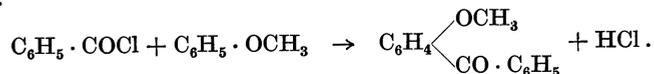
¹² SCHOLL, SERR, WEITZENBÖCK: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2208 (1910).

¹³ ROUSSET: Bull. Soc. chim. France (3) **15**, 71 (1896); Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, Ref. 992 (1896).

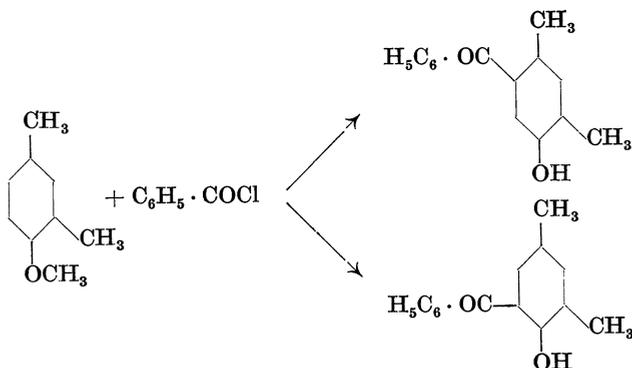
das unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids bei höherer Temperatur teilweise in das β -Keton umgelagert wird. Anthracen liefert je nach den Versuchsbedingungen drei isomere Ketone unter Eintritt des Acyls in 1-, 2- oder 9-Stellung¹.

Auch freie Phenole lassen sich mit Säurechloriden unter Ketonbildung kondensieren, wobei vorteilhaft Nitrokohlenwasserstoffe als Lösungsmittel benutzt werden².

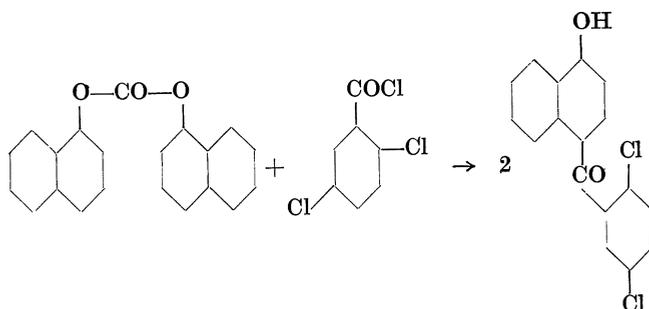
Besonders glatt reagieren Phenoläther mit Säurechloriden, wobei ebenfalls *p*- bzw. *o*-Derivate entstehen³. Anisol z. B. gibt mit guter Ausbeute *p*-Anisylphenylketon:



Bei den Äthern des *as*-*m*-Xylenols findet unter dem nach *o*- und *p*-dirigierenden Einfluß der beiden Methylgruppen eine anormale Substitution statt⁴:



An Stelle der Phenoläther können auch Diarylcarbonate mit Säurechloriden kondensiert werden. Dabei findet unter gleichzeitiger Verseifung des Esters der Eintritt des Acylrestes in Para-Stellung zur Hydroxylgruppe statt⁵:



¹ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 492247, Friedlaender 16, 1195 (1929).

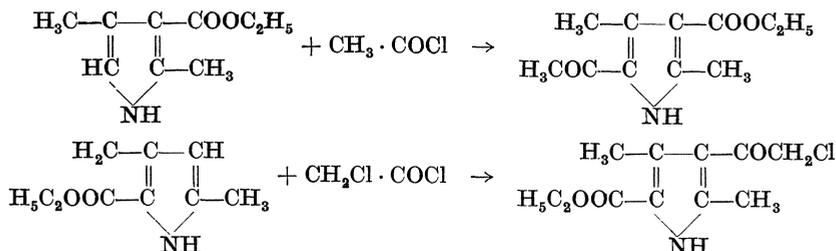
² BEHN: DRP. 95901, Friedlaender 5, 143 (1897). — SANDULESCO, GIRARD: Bull. Soc. chim. France (4) 47, 1300 (1930); Chem. Zbl. 1931 I, 961. — MPETSE: Praktika Akad. Athenon 6, 148 (1931); Chem. Zbl. 1931 II, 1691.

³ GATTERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 1129 (1889); 23, 1199 (1890).

⁴ MEISENHEIMER, HANSSSEN, WÄCHTEROWITZ: J. prakt. Chem. 119, 315 (1928); Chem. Zbl. 1928 II, 1435. — v. AUWERS, MAUS: Liebigs Ann. Chem. 460, 245 (1928); Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1495 (1928).

⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 520860, Friedlaender 17, 690 (1930).

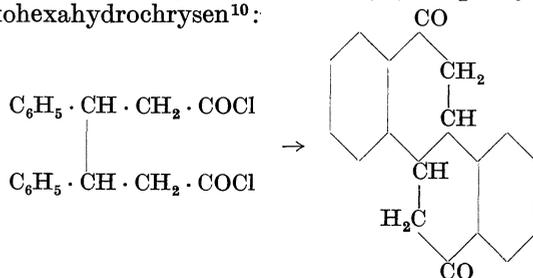
Auch heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Pyrrolderivate, sind der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion zugänglich, wobei die Acylgruppe in die α - oder β -Stellung eintreten kann¹:



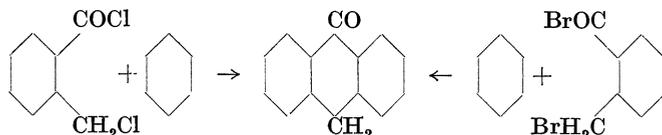
Negativ substituierte Säurechloride sowie *o*-Oxycarbonsäurechloride lassen sich ebenfalls mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Ketonen umsetzen². Ebenso reagiert Chinaldinsäurechlorid mit Benzol glatt unter Bildung von α -Chinolyl-phenylketon³:

Für die Herstellung von Ringketonen wird Aluminiumchlorid ebenfalls häufig verwendet. Aus Arylthioglykolsäurechloriden entstehen Oxythionaphthene⁴, aus β -Chlorpropionylarylidene Hydrocarbostyryle⁵, aus β -Chlorpropionsäure und Kohlenwasserstoffen Indanone⁶, aus α -Naphthylessigsäurechlorid Acenaphthenon⁷ und aus Diphenyl-*o,o'*-di-essigsäurechlorid 1,6-Dioxypyren⁸.

Ähnlich lassen sich phenylierte Dicarbonsäurechloride mit Aluminiumchlorid unter Chlorwasserstoffabspaltung ringschließen⁹. β,β' -Diphenyladipinsäurechlorid liefert dabei Dioxohexahydrochrysen¹⁰:



Auch die Substitution an zwei orthoständigen Stellen des Benzolkernes ist beobachtet worden. Durch Kondensation von Benzol mit ω -Halogen-*o*-Toluylsäurehalogenid entsteht Anthron¹¹:



¹ FISCHER und Mitarbeiter: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **155**, 99 (1926); Chem. Zbl. **1926 II**, 578; Liebigs Ann. Chem. **462**, 210 (1928); **481**, 193 (1930); **489**, 62 (1931).

² DILTHEY und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. **129**, 189 (1931); Chem. Zbl. **1931 I**, 2471. — I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 483148, Friedlaender **16**, 495 (1929).

³ BESTHORN: Ber. deutsch. chem. Ges. **41**, 2001 (1908).

⁴ BASF: DRP. 197162, Friedlaender **9**, 562 (1908).

⁵ MAYER, VAN ZÜTHPHEN, PHILIPPS: Ber. deutsch. chem. Ges. **60**, 858 (1927).

⁶ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 485309, Friedlaender **16**, 687 (1926).

⁷ BASF: DRP. 230237, Friedlaender **10**, 199 (1910).

⁸ WETTZENBÖCK: Mh. Chem. **34**, 193 (1913); Chem. Zbl. **1913 I**, 1512.

⁹ MANSKE: J. Amer. chem. Soc. **53**, 1104 (1931); Chem. Zbl. **1931 I**, 2754.

¹⁰ v. BRAUN, IRMISCH: Ber. deutsch. chem. Ges. **64**, 2461 (1931).

¹¹ SCHULTZE: Dissertation, Bonn 1898. — MAYER, FISCHBACH: Ber. deutsch. chem. Ges. **58**, 1251 (1925).

b) Diketone.

Obwohl Oxalylchlorid in vielen Fällen ähnlich wie Phosgen wirkt, da es sich unter Abspaltung von Kohlenoxyd zersetzt¹, läßt es sich mit Phenoläthern unter Bildung von Diketonen kondensieren. α -Naphtholmethylether liefert so 4,4'-Dimethoxydinaphthyl².

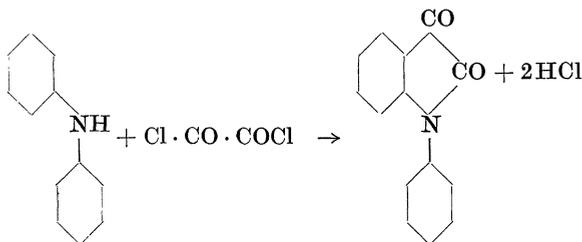
Auf die Bildung anderer Diketone durch Einwirkung von mehreren Acylresten auf mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe wurde schon oben hingewiesen. Interessant ist, daß bei Anwesenheit mehrerer Methylgruppen im Benzolkern z. B. beim Durolo und Mesitylen ebenfalls zwei Acylreste in den Benzolkern eingeführt werden können³. Eine ähnliche Diacylierung ist auch beim Acenaphthen beschrieben⁴. Auch das Dibenzoat des Hydrochinons liefert mit Benzoylchlorid den 2,5-Dibenzoylhydrochinon-dibenzooesäureester⁵. In gleicher Weise kann *m*-Xylol durch energische Benzoylierung in 2,4-Dibenzoyl-*m*-xylol übergeführt werden⁶.

Auch Anthracen geht beim Erhitzen mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in 9,10-Dibenzoylanthracen über⁷.

Weitere Diacylierungen sind beim Fluoren⁸ und Perylen⁹ beschrieben worden.

Umgekehrt können Diketone auch aus Dicarbonsäurechloriden und zwei Molekülen aromatischer Kohlenwasserstoffe hergestellt werden; z. B. entstehen aus Naphthalin-1,4-dicarbonsäurechlorid und 2 Mol Benzol 1,4-Dibenzoylnaphthalin¹⁰ und aus Perylen-3,9-dicarbonsäurechlorid und 2 Mol Benzol 3,9-Dibenzoylperylen¹¹.

Auch Diketone, die die Ketogruppe im Ringsystem enthalten, sind durch Halogenwasserstoff abspaltende Kondensationen zugänglich. So erhielt STOLLÉ aus Diphenylamin und Oxalylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid N-Phenylisatin¹²:



¹ STAUDINGER: Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3561 (1908).

² STAUDINGER, SCHLENKER, GOLDSTEIN: Helv. chim. Acta **4**, 334 (1921); Chem. Zbl. **1921 III**, 409.

³ V. MEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 3212 (1895); **29**, 1413 (1896). — LOUISE: Ann. Chimie (6) **6**, 234 (1885); Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, Ref. 620 (1885). — MILLS, EASTERFIELD: J. chem. Soc. [London] **81**, 1315 (1902); Chem. Zbl. **1902 II**, 1181. — FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chimie (6) **1**, 512 (1884); Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, Ref. 376 (1884).

⁴ FLEISCHER, WOLFF: Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 926 (1920).

⁵ DOEBNER, WOLFF: Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 661 (1879).

⁶ CLAR, JOHN: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 3021 (1929). — I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 515 540, Friedlaender **17**, 429 (1930).

⁷ COOK: J. chem. Soc. [London] **1926**, 1282; Chem. Zbl. **1926 II**, 1145.

⁸ DZIEWONSKI, SCHNAYDER: Chem. Zbl. **1931 I**, 3465.

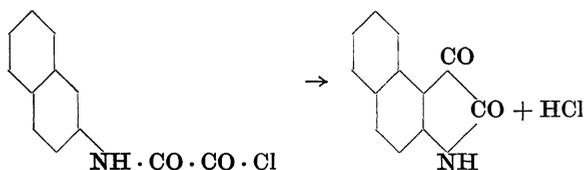
⁹ PONGRATZ: Mh. Chem. **48**, 586 (1927); Chem. Zbl. **1927 II**, 1672.

¹⁰ SCHOLL, NEUMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 118 (1922).

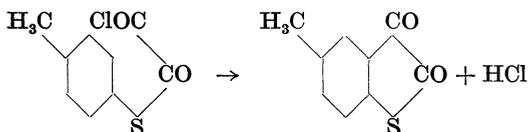
¹¹ PONGRATZ: Mh. Chem. **52**, 7 (1929); Chem. Zbl. **1919 II**, 740.

¹² DRP. 281 046, Friedlaender **12**, 254 (1914).

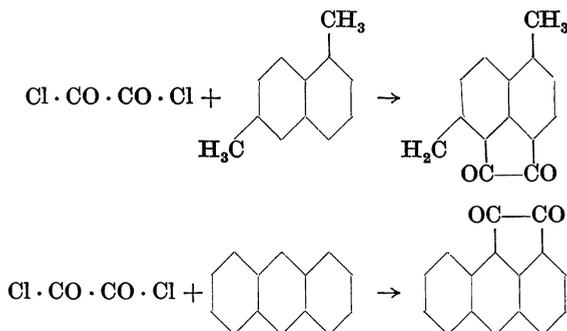
Die gleiche Verbindung konnte er aus Trichloracetylderivaten sekundärer Amine darstellen¹. Desgleichen können Isatine aus Aryloxaminsäurechloriden durch Ringschluß mit Aluminiumchlorid erhalten werden²:



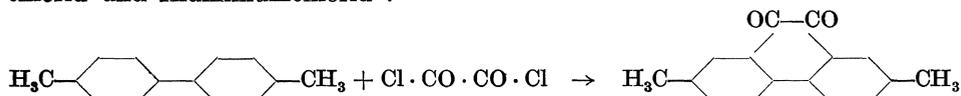
Analog liefern Thioaryloxalsäurechloride unter den gleichen Bedingungen Thio-naphthenchinone³:



Weitere Beispiele dieser Art sind die Bildung von Dimethylacenaphthenchinon aus Oxalylchlorid und 1,6-Dimethylnaphthalin⁴ und die Darstellung von Ace-anthrenchinon aus Anthracen, Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid⁵:



sowie die Bildung von 2,7-Dimethylphenanthrenchinon aus *p, p'*-Ditolyl, Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid⁶:



Indandione sind aus Naphthalin bzw. Acenaphthen mit Malonylchlorid und dessen Alkylsubstitutionsprodukten erhältlich⁷:

¹ DRP. 341112, Friedlaender **13**, 446 (1921).

² I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 448946, Friedlaender **15**, 615 (1927); E. P. 308740, Chem. Zbl. **1930 II**, 2185.

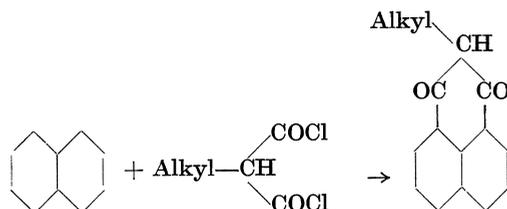
³ STOLLÉ: Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 1130 (1914). — DRP. 291759, Friedlaender **12**, 25 5(1916).

⁴ LESSER, GAD: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 242 (1927).

⁵ LIEBERMANN, ZSUFFA: Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 209 (1911).

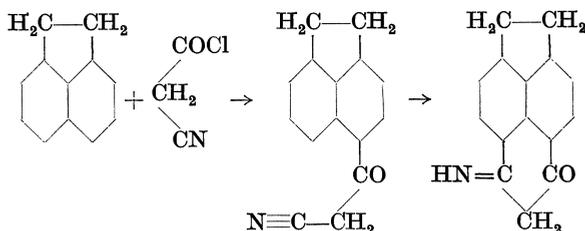
⁶ LIEBERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1453 (1911).

⁷ FREUND, FLEISCHER: Liebigs Ann. Chem. **373**, 291 (1910); **399**, 182 (1913); **402**, 51 (1914). — FLEISCHER: Ebenda **422**, 231 (1921). — BLACK, SHAW, WALKER: J. chem. Soc. [London] **1931**, 272; Chem. Zbl. **1931 I**, 2198; I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 430511, Friedlaender **15**, 294 (1926).

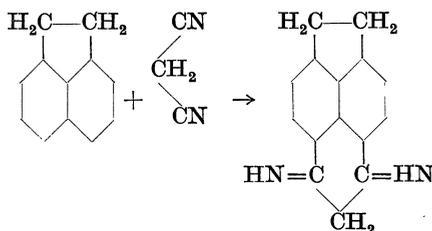


In einigen Fällen ist es möglich, Diketone durch Einwirkung von Aroylchloriden auf Ringketone herzustellen. So bildet sich aus Benzanthron und Benzoylchlorid Bz-1-Benzoylbenzanthron, das unter dem dehydrierenden Einfluß des Aluminiumchlorids in Dibenzpyrenchinon, einem wichtigen gelben Küpenfarbstoff, übergeht¹.

Von praktischem Interesse ist die Bildung von Diketonen aus Cyanacetylchlorid und mehrkernigen Kohlenwasserstoffen mit reaktionsfähigen H-Atomen. So entsteht aus Acenaphthen und Cyanacetylchlorid das Acenaphth-*peri*-indandionmono-ketimid² gemäß folgender Gleichung:



das sich zum entsprechenden Diketon verseifen läßt. Verwendet man in diesem Falle Malonsäuredinitril, so bildet sich ein Diketimid³ nach der Gleichung:



c) Ketosäuren.

Durch Kondensation der Anhydride oder Chloride zweibasischer Säuren mit Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sind eine ganze Reihe von Ketosäuren zugänglich. Beispielsweise läßt sich Bernsteinsäureanhydrid mit Benzol zu β -Benzoyl-propionsäure kondensieren⁴. Veratrol liefert schon beim Stehen β -[3,4-Dimethoxybenzoyl]-propionsäure⁵.

¹ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 412053, Friedlaender 15, 731 (1925).

² I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 547643, Friedlaender 18, 618 (1931); DRP. 557621, Friedlaender 19, 2174 (1932).

³ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 557665, Friedlaender 18, 615 (1931).

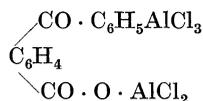
⁴ GABRIEL, COLMAN: Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 398 (1899). — Farbwerke vorm. Meister, Lucius, Brüning: DRP. 376635, Friedlaender 14, 285 (1923). — Vgl. Org. Synthesen 13, 12 (1933).

⁵ HAWORTH: J. chem. Soc. [London] 1932, 1485; Chem. Zbl. 1932 II, 869.

Auch mehrkernige Kohlenwasserstoffe lassen sich mit Bernsteinsäureanhydrid auf diese Weise kondensieren. So liefert 9,10-Dihydrophenanthren mit Bernsteinsäureanhydrid β -[(2-9,10-Dihydrophenanthroyl)]-propionsäure, die durch Reduktion und Ringschluß in das krebserregende 1,2-Benzanthracen übergeht¹. Ähnlich konnte aus Pyren und Bernsteinsäureanhydrid über β -3-Pyrenoylpropionsäure das 3,4-Benzpyren synthetisiert werden².

Von großtechnischer Bedeutung ist die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Benzol und dessen Homologen sowie Substitutionsprodukten für die Synthese von Anthrachinonderivaten. Obwohl bei diesen Synthesen die Ausgangsprodukte kein Halogen enthalten, verlaufen derartige Reaktionen unter Halogenwasserstoffentwicklung.

Die Kondensation von Benzol mit Phthalsäureanhydrid³ führt zu Benzoyl-*o*-benzoesäure³, die durch Ringschluß mit Schwefelsäure leicht in Anthrachinon übergeführt werden kann. Aus der Tatsache, daß hierbei zur Erzielung guter Ausbeuten auf 1 Mol Phthalsäureanhydrid 2 Mol AlCl_3 verwendet werden müssen⁴, wurde geschlossen, daß sich intermediär eine Anlagerungsverbindung folgender Konstitution

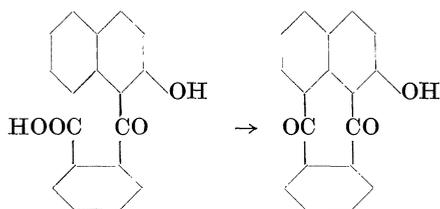


bildet.

Auch gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe lassen sich nach der gleichen Methode mit Säureanhydriden kondensieren⁵.

Außer Benzol sind auch höhere Kohlenwasserstoffe wie Diphenyl⁶, Naphthalin⁷, ferner Acylaminophenole⁸, Phenole⁹, Phenoläther¹⁰ mit Phthalsäureanhydrid kondensiert worden.

Interessant ist die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit β -Naphthol, die unter Bildung eines 7-Ringes zum *peri*-Phthaloyl- β -naphthol führt¹¹:



¹ BURGER, MOSETTIG: J. Amer. chem. Soc. **59**, 1302 (1937); Chem. Zbl. **1937 II**, 1801.

² COOK und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] **1933**, 395; Chem. Zbl. **1933 II**, 546. — WINTERSTEIN, VETTER, SCHÖN: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1084 (1935).

³ FRIEDEL, CRAFTS: C. R. heb. Séances Acad. Sci. **86**, 1370 (1878).

⁴ HELLER, SCHÜLKE: Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3627 (1908).

⁵ The Resinous Products & Chemicals Co. Inc.: F. P. 703490, Chem. Zbl. **1931 II**, 1926; E. P. 365038.

⁶ SCHOLL, NEOVIUS: Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1078, 1086 (1911). — GROGGINS: Amer. P. 1814145, Ind. Engng. Chem. **22**, 620 (1930); Chem. Zbl. **1931 I**, 1611.

⁷ HELLER, SCHÜLKE: Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3627 (1908). — Siehe auch DRP. 193961, Friedlaender **9**, 669 (1907).

⁸ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 538457, Friedlaender **18**, 1247 (1931).

⁹ ULLMANN: DRP. 292066, Friedlaender **12**, 429 (1916).

¹⁰ LAGODZINSKI: Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 116 (1895); Liebigs Ann. Chem. **342**, 96 (1905).

¹¹ RIECHE, FRÜHWALD: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1375 (1932).

Ähnlich wie Phthalsäureanhydrid reagieren Alkylphthalsäureanhydrid¹, Halogenphthalsäureanhydrid² und sogar Nitro-³, Dinitro-⁴ und Sulphphthalsäureanhydride⁵.

Bei der Kondensation von Phenolen mit Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid können oft direkt die entsprechenden Anthrachinone⁶ erhalten werden. Auch andere *o*-Dicarbonsäureanhydride wie Maleinsäureanhydrid⁷, Naphthalsäureanhydrid⁸, Diphensäureanhydrid⁹ sind mit Phenolen oder Phenoläthern kondensierbar.

3. Synthese von Aldehyden.

Während in der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe die Anlagerung von Kohlenoxyd zu Ketonen führt, liefert die Einwirkung von Kohlenoxyd auf aromatische Kohlenwasserstoffe ausschließlich Aldehyde¹⁰. Aus Toluol, Kohlenoxyd und Salzsäure entsteht bei Gegenwart von **Kupferchlorür** und **Aluminiumchlorid** *p*-Tolylaldehyd. Vermutlich reagiert hierbei das Kohlenoxyd in Form von Formylchlorid, da dieses mit Kupferchlorür und Aluminiumchlorid eine beständige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Molekülverbindung bildet¹¹.

Die Aldehydgruppe tritt bei dieser Methode stets in Para-Stellung zur Alkylgruppe ein. Bei der Herstellung von Benzaldehyd aus Benzol muß Kohlenoxyd unter höherem Druck verwendet werden, wobei sich die Mitverwendung von Kupferchlorür erübrigt¹². Durch geringe Mengen von Titanchlorid läßt sich eine Aktivierung des Aluminiumchlorids erzielen¹³.

Verwendet man Nitrokohlenwasserstoffe als Lösungsmittel für das Aluminiumchlorid, so läßt sich Benzol auch drucklos mit Kohlenoxyd und Salzsäure zu Aldehyden kondensieren¹⁴. Den gleichen Effekt hat wasserfreies **Aluminiumbromid**. Die glatte Bildung aromatischer Aldehyde nach diesem Verfahren ist für präparative Zwecke sehr geeignet. Phenole oder Phenoläther lassen sich nach dieser Methode nicht in Aldehyde überführen, dagegen sind die Phenole und Phenoläther durch Einwirkung von Blausäure und Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid leicht in die entsprechenden Aldehyde überführbar. Dabei bildet sich primär Formimidchlorid, das mit dem Phenol bzw. Phenoläther zu Aldiminen, die leicht zu den entsprechenden Aldehyden verseifbar sind¹⁵, kondensiert.

¹ HAYASHI: J. chem. Soc. [London] 1930, 1513; Chem. Zbl. 1930 II, 1697.

² EGERER, MEYER: Mh. Chem. 34, 69 (1913); Chem. Zbl. 1913 I, 1426. — WALDMANN: J. prakt. Chem. 126, 69 (1930); Chem. Zbl. 1930 I, 3673.

³ MITTER: J. Indian chem. Soc. 7, 619 (1930); Chem. Zbl. 1931 I, 3556.

⁴ MITTER, GOSWAMI: J. Indian chem. Soc. 8, 685 (1931); Chem. Zbl. 1932 I, 524.

⁵ SCHWENK, WALDMANN: Angew. Chem. 45, 17 (1932).

⁶ ULLMANN: DRP. 282493, 292066, Friedlaender 12, 427 (1917), 429 (1916).

⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 503717, Friedlaender 17, 695 (1930). — ZAHN, OCHWAT: Liebigs Ann. Chem. 462, 72 (1928).

⁸ JAUBERT: Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 991 (1895).

⁹ UNDERWOOD jr., BARKER: J. Amer. chem. Soc. 52, 4082 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 3554.

¹⁰ GATTERMANN, KOCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1622 (1897). — GATTERMANN: Liebigs Ann. Chem. 347, 349 (1906); 357, 313 (1907); 393, 215 (1912).

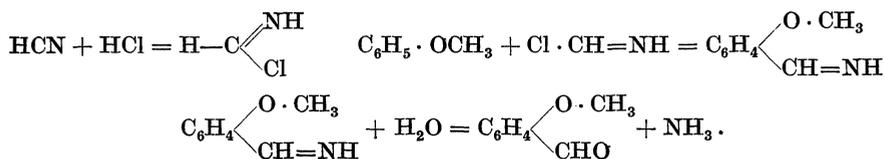
¹¹ HOPFF, NENITZESCU, ISACESCU, CANTUNIARI: Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2248 (1936).

¹² C. F. Boehringer & Söhne: DRP. 281212, Friedlaender 12, 169 (1914).

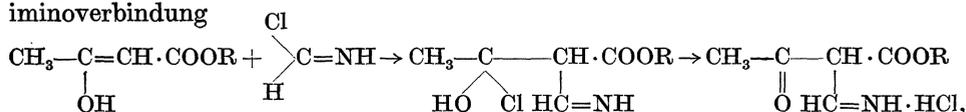
¹³ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 334009; Chem. Zbl. 1930 II, 3850.

¹⁴ Gelsenkirchner Bergwerks-AG. und Schütz: DRP. 403489, Friedlaender 14, 435 (1924).

¹⁵ GATTERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 1149 (1898); Liebigs Ann. Chem. 357, 313 (1907).



Die Aldehydgruppe tritt stets in *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe, falls diese unbesetzt ist. Diese Reaktion läßt sich auch in der aliphatischen Reihe bei Acetessigester und Acetylaceton durchführen¹, dabei bildet sich zunächst die Formiminoverbindung



die zu dem entsprechenden Aldehyd verseift werden kann.

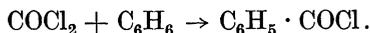
Die vorstehend beschriebene Methode ist auch zur Darstellung von Aldehyden der Pyrrol- und Indolreihe anwendbar².

Für praktische Zwecke empfiehlt es sich, an Stelle der wasserfreien Blausäure Zinkcyanid in Gegenwart von Chlorwasserstoff zu verwenden³. Dabei kann man zuweilen auf die zusätzliche Anwendung von Aluminiumchlorid verzichten, da das bei der Reaktion entstehende Chlorzink in den meisten Fällen genügt, um die Kondensation herbeizuführen.

Der Reaktionsmechanismus der Blausäure-Chlorwasserstoff-Aldehyd-Synthese ist neuerdings näher erforscht worden⁴. Aluminiumchlorid und Blausäure bilden eine Molekülverbindung der Zusammensetzung $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{HCN}$, die sich mit Chlorwasserstoff zum Chlormethylenformamidin-Aluminiumchlorid-Komplex $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}:\text{CH}:\text{N}:\text{CHCl}$ vereinigt, der mit Kohlenwasserstoffen oder Phenoläthern reagiert. Dabei entstehen Arylmethylenformamide $\text{Ar} \cdot \text{CH}:\text{N}:\text{CH}:\text{NH} \cdot \text{HCl}$, die beim Zersetzen mit Salzsäure den Aldehyd $\text{Ar} \cdot \text{CHO}$ ergeben. Also soll aus Blausäure und Chlorwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid nicht das Formimidchlorid, sondern das dimere Chlormethylenformamidin $\text{NH}=\text{CH} \cdot \text{N}=\text{CH} \cdot \text{Cl}$ entstehen.

4. Synthese von Carbonsäurechloriden und -amiden.

Die Einwirkung von Phosgen auf aromatische Kohlenwasserstoffe führt primär zu Carbonsäurechloriden⁵:



Da Oxalylchlorid durch Aluminiumchlorid leicht in Phosgen und Kohlenoxyd gespalten wird⁶, kann es in vielen Fällen zur Herstellung von Carbonsäurechloriden verwendet werden. Beispielsweise reagiert Naphthalin mit Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Bildung von α - und β -Naphthoesäure⁷. Ebenso gibt Anthracen in gleicher Weise mit Oxalylchlorid konden-

¹ WIELAND, DORRER: Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 818 (1925); **63**, 404 (1930).

² FISCHER und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1942 (1922); **56**, 1194, 2368 (1923); Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **128**, 240 (1922); Chem. Zbl. **1923 III**, 436. — SEKA: Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2058 (1923).

³ ADAMS, MONTGOMERY: J. Amer. chem. Soc. **46**, 1520 (1924); Chem. Zbl. **1924 II**, 1189.

⁴ HINKEL und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] **1936**, 184; Chem. Zbl. **1936 II**, 64; J. Chem. Soc. [London] **1936**, 339; Chem. Zbl. **1936 II**, 65; J. chem. Soc. [London] **1937**, 778; Chem. Zbl. **1937 II**, 1202.

⁵ ADOR, CRAFTS: Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 2173 (1877).

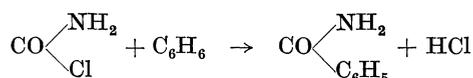
⁶ STAUDINGER: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3558 (1908).

⁷ LIEBERMANN, ZSUFFA: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 208 (1911).

siert in geringer Menge Anthroesäure¹. Diphenyl bildet unter den gleichen Bedingungen in guter Ausbeute Diphenyl-*p*-monocarbonsäure. Dibenzyl reagiert in gleicher Weise².

Oxalylchlorid ist aber auch zur Einführung von mehreren Carboxylgruppen in mehrkernige Kohlenwasserstoffe brauchbar. So erhält man aus *p,p*-Ditolylyl die 4,4'-Dimethyl-2,3-dicarbonsäure³ und aus Triphenylmethan sowohl die Di- wie die Tricarbonsäure⁴.

Sowohl aliphatische wie hydroaromatische und aromatische Kohlenwasserstoffe reagieren mit Harnstoffchlorid bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid unter Bildung der entsprechenden Carbonsäureamide. Cyclohexan liefert dabei in geringer Ausbeute 1-Methyl-cyclopentan-2-carbonsäureamid. Aromatische Kohlenwasserstoffe reagieren wesentlich leichter und liefern vorzügliche Ausbeuten, ebenso Phenoläther und höher kondensierte Kohlenwasserstoffe wie Naphthalin, Acenaphthen usw.⁵. Die Reaktion, die nach folgender Gleichung

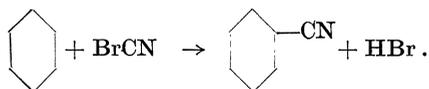


verläuft, ist für präparative Zwecke gut geeignet.

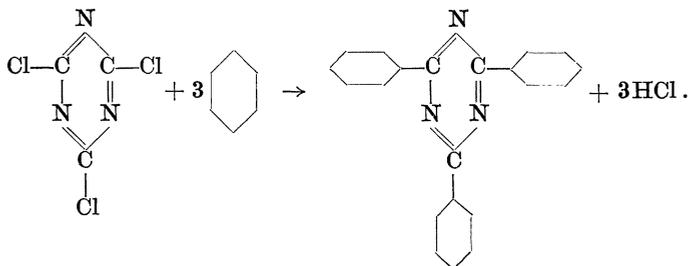
In mehrkernige Kohlenwasserstoffe können auch 2 CONH₂-Gruppen durch Harnstoffchlorid eingeführt werden⁶.

Da das freie Harnstoffchlorid nur kurze Zeit haltbar ist, empfiehlt es sich, die beständige Molekülverbindung, die es mit wasserfreiem Aluminiumchlorid bildet⁷ und die monatelang unverändert haltbar ist, anzuwenden.

Säurenitrile lassen sich durch Einwirkung von Bromcyan auf Kohlenwasserstoffe, Phenoläther oder Thiophene herstellen⁸, z. B.



Unter anderen Reaktionsbedingungen entsteht dabei das Kyaphenin⁹, ein trimeres Benzozitril, das auch aus Cyanurchlorid unter Chlorwasserstoffabspaltung entsteht:



¹ LIEBERMANN, ZSUFFA: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 208 (1911).

² LIEBERMANN, ZSUFFA: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 852 (1911).

³ LIEBERMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1453 (1911).

⁴ LIEBERMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1186, 1191 (1912).

⁵ GATTERMANN, SCHMIDT: Liebigs Ann. Chem. **244**, 43 (1887). — GATTERMANN, ROSSELYMO: Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1190 (1890). — GATTERMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1116 (1899).

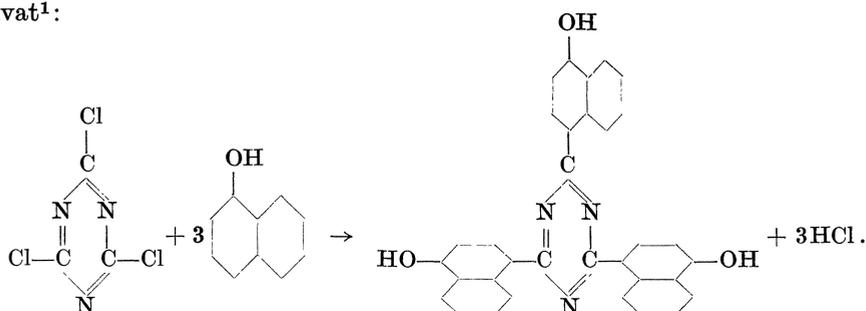
⁶ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 803257, Chem. Zbl. **1937 I**, 188.

⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 803257, Chem. Zbl. **1937 I**, 188.

⁸ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chimie (6) **1**, 528 (1884); Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, Ref. 376 (1884). — KARRER, ZELLER: Helv. chim. Acta **3**, 261 (1920); Chem. Zbl. **1920 III**, 343. — STEINKOPF: Liebigs Ann. Chem. **430**, 89 (1923).

⁹ SCHOLL, NÖRR: Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 1052 (1900).

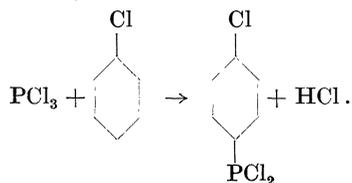
Analog liefert Cyanurchlorid mit α -Naphthol das entsprechende Kyaphenin-derivat¹:



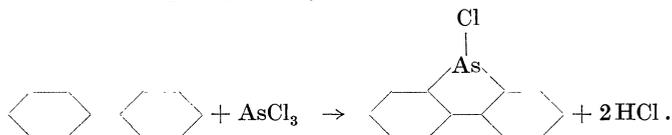
5. Synthese von Sulfonen, Phosphinen, Phosphorsäureestern usw.

Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht Diphenylsulfon². An Stelle des Benzolsulfochlorids kann auch Benzolsulfofluorid³ dienen. Ebenso liefert Thionylchlorid mit Benzol Diphenylsulfoxyd⁴ und Schwefelchlorid oder Schwefelchlorür oder freier Schwefel Diphenylsulfid⁵ neben Thioanthren⁶.

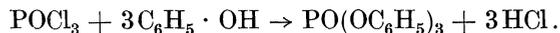
Phosphine entstehen beim Erhitzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Alkyl- oder Halogensubstitutionsprodukten mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid; beispielsweise erhält man aus Chlorbenzol das *p*-Chlorphenylphosphordichlorid⁷:



Arsentrichlorid reagiert mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ebenfalls sehr leicht, z. B. gibt Diphenyl beim Erhitzen mit Arsentrichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid *o,o'*-Diphenylenarsylchlorid⁸:



Bei der Herstellung der als Weichmacher dienenden Triarylphosphate kann durch Aluminiumchlorid die Halogenwasserstoffabspaltung stark beschleunigt werden⁹:



¹ Gesellschaft für chemische Industrie, Basel: DRP. 433 100, Friedlaender **15**, 329 (1926).

² BECKURTS, OTTO: Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 472 (1878). — BÖESEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **19**, 25 (1899); Chem. Zbl. **1900 I**, 756.

³ STEINKOPF: J. prakt. Chem. (2) **117**, 1 (1927).

⁴ COLBY, LOUGHLIN: Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 195 (1887).

⁵ BÖESEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **24**, 210 (1905); Chem. Zbl. **1905 II**, 227.

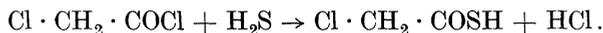
⁶ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chimie (6) **14**, 435 (1888); Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, Ref. 97 (1889); C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **86**, 886 (1878).

⁷ MICHAELIS: Liebigs Ann. Chem. **293**, 197 (1896).

⁸ BLICKE, WEINKAUFF, HARGREAVES: J. Amer. chem. Soc. **52**, 780 (1930); Chem. Zbl. **1930 I**, 2397.

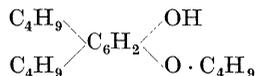
⁹ ADICKES und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. (2) **130**, 163 (1931); Chem. Zbl. **1931 II**, 982.

Auch bei der Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Chloracetylchlorid zu Chlorthioessigsäure wird die Chlorwasserstoffabspaltung durch Aluminiumchlorid stark beschleunigt¹:



III. Halogenwasserstoffabspaltung mit anderen Kondensationsmitteln.

Eine ähnliche Wirkung wie wasserfreies Aluminiumchlorid hat das wasserfreie **Eisenchlorid**, dessen allgemeine Anwendbarkeit für Synthesen besonders von NENCKI eingehend untersucht wurde². Es wirkt nicht ganz so energisch wie Aluminiumchlorid und zeigt neben seiner kondensierenden Wirkung oft auch eine oxydierende und chlorierende Wirkung. Der Reaktionsmechanismus ist in diesem Falle ganz analog dem bei der Verwendung von Aluminiumchlorid. Auch das Eisenchlorid vermag mit Ketonen und Säurechloriden krystallisierte Molekülverbindungen zu bilden. Letztere setzen sich ähnlich wie die entsprechenden Aluminiumchloridverbindungen leicht mit Kohlenwasserstoffen um. Eine Eigentümlichkeit in der Wirkung des Eisenchlorids ist, daß aus Säurechloriden und mehrwertigen Phenolen stets Diketone und keine Monoketone entstehen³. Gegenüber Benzol und seinen Chloriden verhält sich Eisenchlorid dagegen genau wie Aluminiumchlorid. Auch bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Phenole reagiert Eisenchlorid abweichend. So bildet sich aus tertiärem Butylchlorid und Resorcin der Butyläther des Dibutylresorcins



während bei Anwendung von Aluminiumchlorid nur Dibutylresorcin entsteht⁴.

Interessant ist, daß auch **Berylliumchlorid**⁵, das auf Grund der Stellung des Berylliums im periodischen System mit Aluminium eng verwandt ist, eine ähnliche, wenn auch bedeutend schwächere Wirkung als Aluminiumchlorid zeigt. Zu seiner Umsetzung sind durchweg höhere Temperaturen erforderlich, was vielleicht mit der verschiedenen Größe der Ionenradien zusammenhängt. Aus Preisgründen dürfte aber Berylliumchlorid gegenüber Aluminiumchlorid praktisch vorläufig kaum eine Rolle spielen. Neuerdings ist auch Galliumchlorid GaCl_3 zu FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktionen herangezogen worden⁶. Infolge seiner guten Löslichkeit in den meisten Reaktionsmedien reagiert es in vielen Fällen noch schneller als Aluminiumchlorid.

Neben den Metallen und Metallhalogeniden lassen sich auch eine Reihe anderer Kondensationsmittel als halogenwasserstoffabspaltende Katalysatoren bei Kondensationen verwenden; jedoch kommt ihnen nur eine geringe präparative Bedeutung zu. So spielen beispielsweise Phosphorverbindungen in manchen

¹ ARNDT, BEKIR: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2390 (1930).

² Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1766 (1897). — NENCKI, STÖBER: Ebenda **30**, 1768 (1897). — NENCKI, BIALOBRZESKI: Ebenda **30**, 1773, 1776 (1897). — NENCKI: Ebenda **32**, 2414 (1899). — MEISSEL: Ebenda **32**, 2419 (1899). — GUREWITSCH: Ebenda **32**, 2424 (1899). — RÓŻYCKI: Ebenda **32**, 2428 (1899). — HAMONET: Bull. Soc. chim. France (2) **50**, 355 (1888); Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, Ref. 141 (1889); Bull. Soc. chim. France (3) **2**, 334 (1889); Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, Ref. 766 (1889).

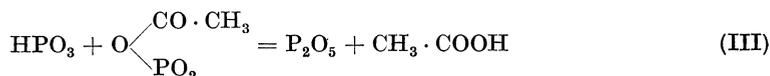
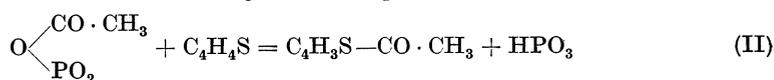
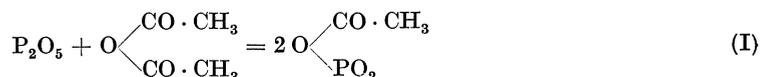
³ NENCKI: Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1767 (1897); **32**, 2419 (1899).

⁴ NENCKI: Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1767 (1897); **32**, 2419 (1899).

⁵ BREDERECK, LEHMANN, FRITZSCHE, SCHÖNFELD: Z. angew. Chem. **52**, 445 (1939).

⁶ ULICH: Chem. d. Erde **55**, 37/38 (1942).

Fällen eine gewisse Rolle, z. B. wird durch **Phosphorpentachlorid** die Umsetzung von Naphthalin und Benzoylchlorid zu α -Naphthylphenylketon stark beschleunigt¹. Auch **Metaphosphorsäure** und **Phosphorpenoxyd** haben eine ähnliche Wirkung². Interessant ist dabei, daß man mit sehr geringen Mengen des Kondensationsmittels auskommt. Diese Reaktion ist jedoch nur bei hochsiedenden Säurechloriden und Kohlenwasserstoffen anwendbar. Dagegen kann sie in der Thiophenreihe auch bei milden Temperaturen bewerkstelligt werden³. An Stelle der Säurechloride können auch hier aliphatische und aromatische Säureanhydride verwendet werden. Der Reaktionsmechanismus im Falle des Thiophens läßt sich durch folgende Gleichungen darstellen:



Auch **Fluorwasserstoff** ist in einigen Fällen als Halogenwasserstoff abspaltendes Kondensationsmittel verwendet worden. So läßt sich Benzylchlorid mit Benzol und Fluorwasserstoff zu Diphenylmethan umsetzen⁴. Ebenso lassen sich Säurechloride mit Benzol usw. zu den entsprechenden Ketonen usw.⁵ und Alkylhalogeniden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu den entsprechenden Alkylderivaten⁶ kondensieren. Bei einigen hochsiedenden Halogenverbindungen läßt sich die Umsetzung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen auch durch großoberflächige Stoffe wie **Kieselgur**, **Kohle**, **Asbest** beschleunigen. Beispielsweise setzt sich Naphthalin mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kieselgur leicht zu α -Naphthylphenylketon um.

¹ GRUCAREVIC, MERZ: Ber. dtsh. chem. Ges. **6**, 1240 (1873).

² LECHER: Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2664 (1913).

³ STEINKOPF: Liebigs Ann. Chem. **413**, 343 (1917). — STEINKOPF, SCHUBART: Ebenda **421**, 1 (1921).

⁴ SIMONS, RANDALL, ARCHER: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1821 (1939); Chem. Zbl. **1940 I**, 1493.

⁵ SIMONS, RANDALL, ARCHER: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1795 (1939); Chem. Zbl. **1940 I**, 1492.

⁶ SIMONS, ARCHER: J. Amer. chem. Soc. **60**, 986 (1938); Chem. Zbl. **1938 II**, 1220.

Kondensation unter Bildung von C—C-Bindungen und Abspaltung verschiedener Atome oder Gruppen.

Von

K. HASSE, Karlsruhe.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Kondensation unter Abspaltung von Wasserstoff	493
1. Abspaltung von aliphatisch gebundenem Wasserstoff	493
2. Abspaltung von aromatisch gebundenem Wasserstoff	494
3. Bildung von Oxalaten aus Formiaten	499
II. Kondensation unter Abspaltung von Halogen	499
III. Kondensation unter Abspaltung von Stickstoff	499
1. Kondensation mit aliphatischen Diazoverbindungen	499
a) Zerfall aliphatischer Diazoverbindungen	499
b) Reaktion mit Olefinen	500
c) Reaktion mit Aldehyden und Ketonen	500
d) Reaktion mit Pyrrol und Indol	502
2. Kondensation mit aromatischen Diazoverbindungen	502
a) Arylierung des Cyanrestes	502
b) Arylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe	503
c) Arylierung ungesättigter Aldehyde, Ketone und Säuren	504
IV. Kondensation unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff	506
V. Kondensation unter Abspaltung von Kohlendioxyd (und Wasser oder Alkohol)	506
1. Allgemeines	506
2. Ketone aus Monocarbonsäuren	508
3. Ketone aus Dicarbonsäuren	512
4. Ketone aus Säureanhydriden	512
5. Ketone aus Säureestern	513
6. Aceton aus Acetylen, Äthylalkohol, Diäthyläther, Acetaldehyd oder Äthylacetat mit Wasserdampf	515
7. Aldehyde aus Ameisensäure und Mono-Carbonsäuren	516

I. Kondensation unter Abspaltung von Wasserstoff.

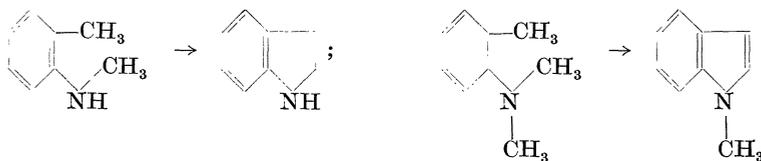
1. Abspaltung von aliphatisch gebundenem Wasserstoff.

Die dehydrierende Kondensation ist ein Vorgang, der in der aliphatischen Reihe selten glatt und ohne viele Nebenreaktionen verläuft. Setzt man niedere Paraffine, etwa bis C_5 , bei höheren Temperaturen der Einwirkung von Dehydrierungskatalysatoren aus, dann tritt die Wasserstoffabspaltung intramolekular ein, und man gewinnt die entsprechenden Olefine (siehe Abschnitt „Dehy-

drierung“ Band VII/1). Anders ist der Verlauf bei Gegenwart von **Aluminiumchlorid**. Nach C. D. NENITZESCU und A. DRAGAN¹ erfolgen bei dessen Einwirkung auf *n*-Paraffine nebeneinander folgende vier Reaktionen: 1. Isomerisierung, 2. Verkrackung zu niederen Paraffinen, 3. dehydrierende Kondensation zu höheren Kohlenwasserstoffen und 4. dehydrierende Cyclisierung zu mono- und bicyclischen Paraffinen. Die Reaktion 4 tritt erst vom Hexan an in Erscheinung, das unter vielen anderen Produkten Cyclohexan liefert. Mehr in den Vordergrund tritt die Dehydrierung, wenn Wasserstoffacceptoren zugegen sind. So wird *n*-Heptan bei Anwesenheit von *Halogenalkylen* in höher siedende Cycloparaffine und Olefine übergeführt, während das Halogenalkyl glatt durch den dabei abgegebenen Wasserstoff zu Paraffinen reduziert wird. Auch *alicyclische* Kohlenwasserstoffe können ähnliche Umsetzungen erleiden. Während Cyclohexan durch *Aluminiumchlorid* lediglich zu Methylcyclopentan isomerisiert wird, tritt bei Gegenwart von Wasserstoffacceptoren wie $AsCl_3$, PCl_3 oder S_2Cl_2 darüber hinaus eine dehydrierende Kondensation zu Kohlenwasserstoffen $C_{12}H_{22}$, $C_{18}H_{32}$, $C_{24}H_{42}$ usw. ein; die Acceptoren gehen dabei in As, P oder S über².

Ganz anders verläuft die Reaktion der höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit *oxydischen* Katalysatoren. Außer Ringschluß zu einem Sechsering tritt Dehydrierung zu Benzolderivaten ein. Dieser technisch höchst wichtige Vorgang wird als *Aromatisierung* oder *Kontaktcyclisierung* von Paraffinen bezeichnet. So liefert Heptan — wohl über die Stufe des Heptens und Methylcyclohexans hinweg — Toluol. Als Katalysatoren werden u. a. Cr_2O_3 , ThO_2 , **Molybdän-**, **Uran-** und **Vanadinoxyde** auf Trägern wie Al_2O_3 , MgO usw. angewandt. Da die Reaktion im Abschnitt „Dehydrierung“ bereits abgehandelt ist, seien hier nur einige neuere Arbeiten zitiert³.

Auch aliphatische Seitenketten an aromatischen Ringen können bei Orthostellung mitunter miteinander unter Wasserstoffabspaltung und Ringschluß reagieren. Beim Überleiten von Methyl-*o*-toluidin über **Nickel** bei $300 \div 330^\circ$ entsteht, allerdings nur mit 6% Ausbeute, Indol; unter gleichen Bedingungen liefert Dimethyl-*o*-toluidin bis zu 24% N-Methylindol⁴:



Über die Bildung von *Thiophen* aus Acetylen und Schwefelwasserstoff siehe Abschnitt SEKA, S. 108.

2. Abspaltung von aromatisch gebundenem Wasserstoff.

Es ist bekannt, daß Komplexbildner, vor allem **Aluminiumchlorid**, aromatisch gebundenen Wasserstoff lockern, wodurch Umsetzungen wie die FRIEDEL-

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1892 (1933).

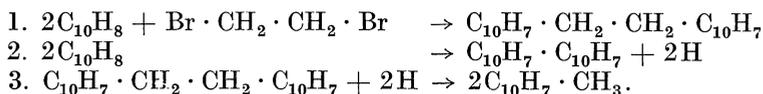
² C. D. NENITZESCU, ISACESCU: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1391 (1934).

³ H. S. TAYLOR, J. TURKEVICH; R. C. PITKETHLY, H. STEINER; H. HOOG, J. VERHEUS, F. J. ZUIDERWEG: Vortragsreferate. Angew. Chem. **52**, 529—530 (1939). — N. O. ZELINSKY und Mitarbeiter: Chem. Zbl. **1940 II**, 3459, 3460; **1941 I**, 759, 760. — A. v. GROSSE, J. C. MORELL, W. J. MATTER: Ebenda **1941 I**, 824.

⁴ O. CARRASCO, M. PADOA: Atti R. Accad. Lincei Roma (5) **15 I**, 699; **II**, 729; Chem. Zbl. **1906 II**, 683; **1907 I**, 571.

CRAFTSSche Reaktion ermöglicht werden. Behandelt man aromatische Verbindungen allein oder bei Gegenwart von Wasserstoffacceptoren mit Aluminiumchlorid, dann wird der gelockerte Wasserstoff entweder als solcher abgegeben oder auf die Acceptoren übertragen, wobei sich die aromatischen Reste miteinander vereinigen. Die Reaktion geht um so glatter vonstatten, je lockerer der Wasserstoff gebunden ist (Benzol < Naphthalin < α -Naphtholmethyläther), je mehr durch festhaftende Substituenten dafür gesorgt ist, daß jeweils nur ein einziges oder nur einzelne H-Atome sich an der Umsetzung beteiligen, und je mehr durch reaktionserschwerende Gruppen, z. B. Keto-gruppen, eine unerwünschte Weiterkondensation vermieden wird¹; besonders gut verläuft die als SCHOLLSche Reaktion bezeichnete intramolekulare Ringschließung.

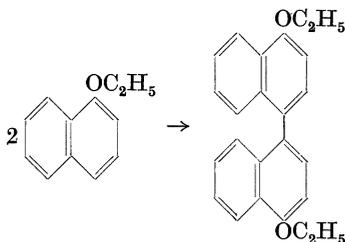
Schon FRIEDEL und CRAFTS² beobachteten, daß unter der Einwirkung von AlCl_3 aus Benzol bei $180 \div 200^\circ$ Diphenyl, aus Naphthalin bei $100 \div 160^\circ$ ein Dinaphthyl entsteht. Die sehr schlechten Ausbeuten sind etwas besser, wenn der abgespaltene Wasserstoff, z. B. durch Halogenverbindungen, aufgenommen wird. Nach L. ROUX³ entsteht z. B. bei der Reaktion von Naphthalin mit Äthylenbromid nicht das erwartete Dinaphthyläthan, sondern ein Gemisch von Dinaphthyl und Methylnaphthalin. Das Ergebnis wird durch folgende Stufen erklärt:



Das Dinaphthyläthan wird also durch den bei der Dinaphthylbildung frei gewordenen Wasserstoff zu Methylnaphthalin verkrackt.

Auch bei anderen FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktionen muß man mit dem Auftreten von dimeren Dehydrierungsprodukten als Nebenprodukten rechnen. Erwähnt sei die Bildung von $\beta\beta$ -Dinaphthyl bei der Umsetzung von Naphthalin mit Methylchlorid⁴.

Mit vorzüglicher Ausbeute läßt sich aus α -Naphtholäthyläther das entsprechende Dinaphtholderivat gewinnen, wenn man auf seine Nitrobenzollösung bei Zimmertemperatur Aluminiumchlorid einwirken läßt⁵:



Das Nitrobenzol nimmt dabei den abgespaltenen Wasserstoff auf, so daß es sich eigentlich um eine Oxydoreduktion handelt. β -Naphtholäther und Resorcin-dimethyläther geben schlechtere Ausbeuten.

¹ R. SCHOLL: Chemiker-Ztg. **38**, 418 (1914).

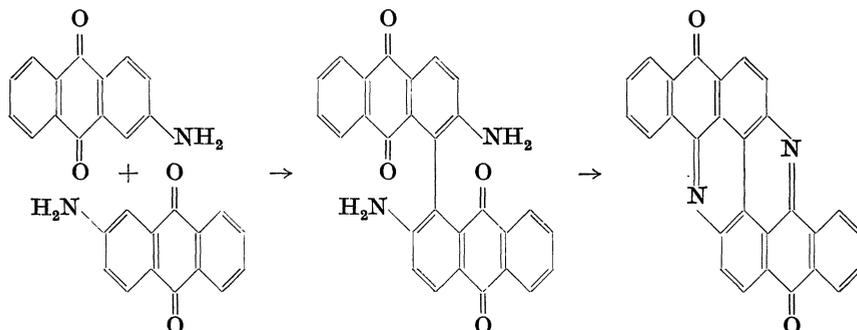
² C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **100**, 692 (1885).

³ Ann. Chim. et physique. (6) **12**, 289 (1887).

⁴ R. WEGSCHEIDER: Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, 3199 (1890). — Vgl. auch A. HOMER: J. chem. Soc. [London] **91**, 1103 (1907).

⁵ R. SCHOLL, CHR. SERR: Ber. deutsch. chem. Ges. **55**, 330 (1921).

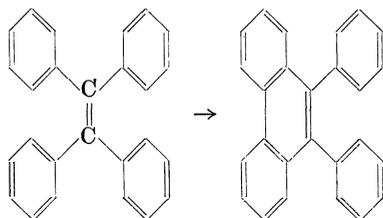
Auch die *Flavanthrenschmelze* aus β -Aminoanthrachinon und Aluminiumchlorid¹ ist in ihrer ersten Stufe eine dehydrierende Kondensation:



Bei der Kondensation von α -Oxyanthrachinon zum Dianthrachinoylderivat bewährt sich als Katalysator ein Gemisch von AlCl_3 mit Pyridin².

Die von R. PUMMERER und E. PRELL³ entdeckte Bildung von Diphenylchinon aus Chinon, Benzol und AlCl_3 kann man dagegen nicht zu den dehydrierenden Kondensationen rechnen, da bei ihr Kondensation zu Diphenylhydrochinon (also eine *Additionsreaktion*) und Dehydrierung dieses Zwischenkörpers durch Chinon zum Diphenylchinon zwei voneinander unabhängige Vorgänge sind.

Die erste Beobachtung über einen intramolekularen dehydrierenden Ringeschluß dürfte von H. BILTZ⁴ stammen. Nach ihm geht Tetraphenyläthylen beim 3stündigen Kochen mit AlCl_3 in Benzollösung mit 20÷30% Ausbeute in 9,10-Diphenylphenanthren über:



Auf breiter Grundlage wurden solche Reaktionen aber erst von R. SCHOLL untersucht und in ihrer Bedeutung für die Synthese von hochkondensierten Ringsystemen erkannt⁵. In allen Fällen wurde die Kondensation durch Verbacken der Substanz mit der 3÷8fachen Menge AlCl_3 bei Temperaturen, die meist zwischen 100 und 150° liegen, ausgeführt. Auch *Eisenchlorid* ist brauchbar, liefert aber schlechtere Ausbeuten. Der abgespaltene Wasserstoff wird nur zum geringen Teil in freier Form abgegeben, überwiegend dagegen in Nebenreaktionen verbraucht. Besonders gut verläuft die Synthese ausgehend von aromatischen Ketonen. Im folgenden seien einige einfache Beispiele gegeben; weiteres Material findet sich bei G. KRÄNZLEIN⁶.

¹ BOHN, Bad. Anilin- u. Sodafabr.: DRP. 136015 (1902), Friedlaender **6**, 417.

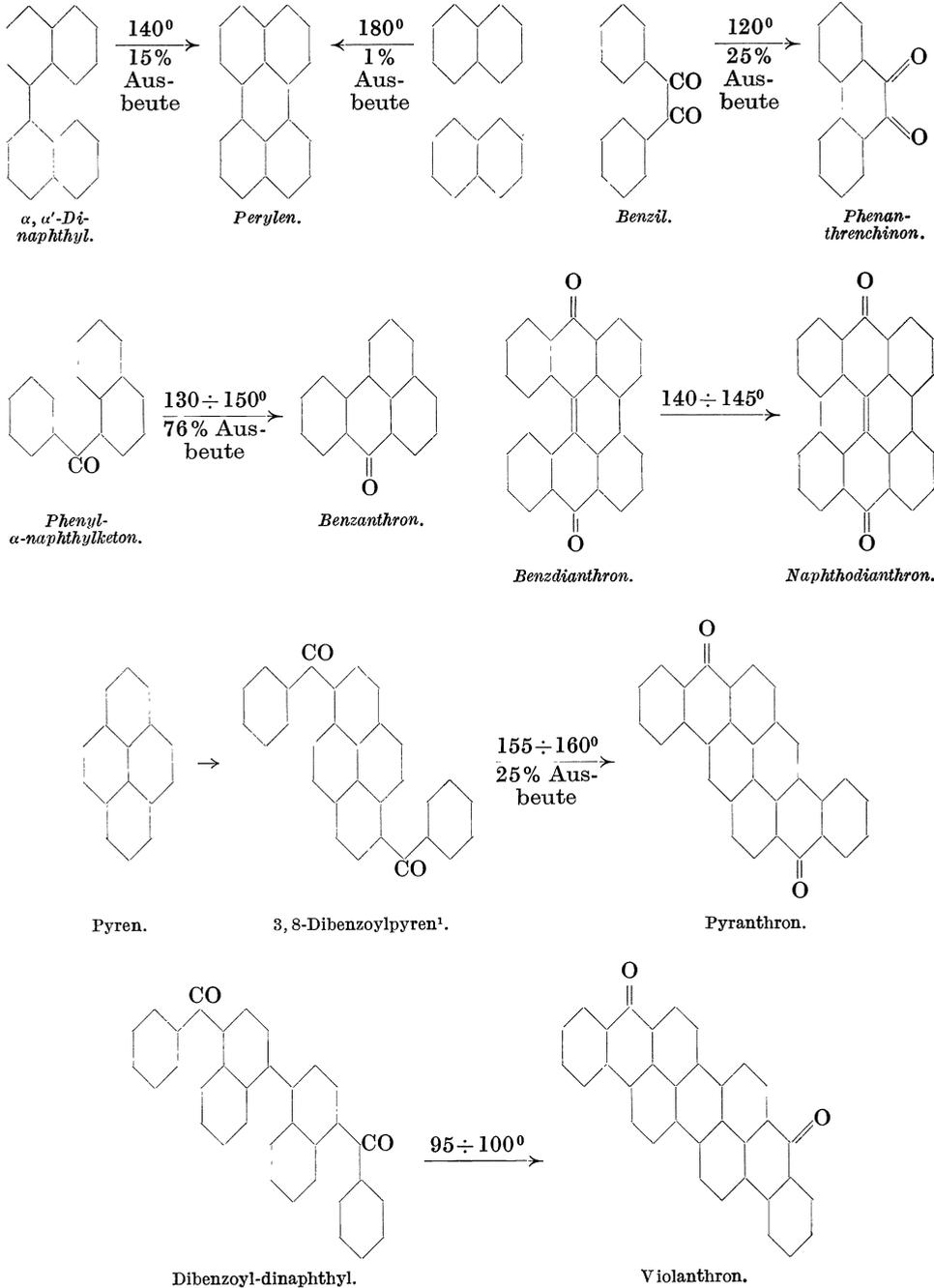
² W. MIEG, I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 485906, Chem. Zbl. **1930 I**, 2170.

³ Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3105 (1922).

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 203 (1905).

⁵ R. SCHOLL, J. MANSFELD: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1734 (1910). — R. SCHOLL, CHR. SERR, R. WEITZENBÖCK: Ebenda **43**, 2202 (1910). — R. SCHOLL, CHR. SERR: Liebigs Ann. Chem. **394**, 111 (1912). — R. SCHOLL, G. SCHWARZER: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 324 (1921).

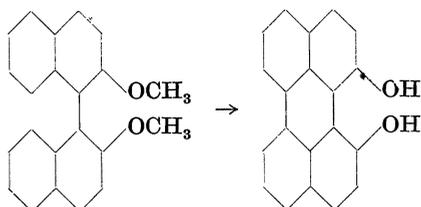
⁶ Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 146ff. 1939.



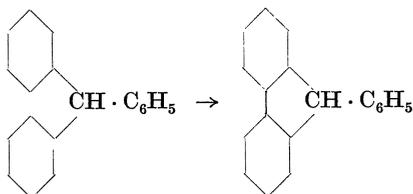
Enthalten die aromatischen Kerne Methoxygruppen, so werden diese im Verlaufe der Synthese verseift. So erhielten A. ZINKE und R. DENG² aus Di- β -naphtholäther ein Dioxypyren:

¹ Vgl. auch H. VOLLMANN und Mitarbeiter: Liebigs Ann. Chem. **531**, 1, bes. S. 37 ff.

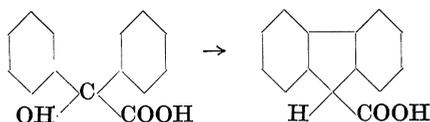
² Mh. Chem. **43**, 125 (1921).



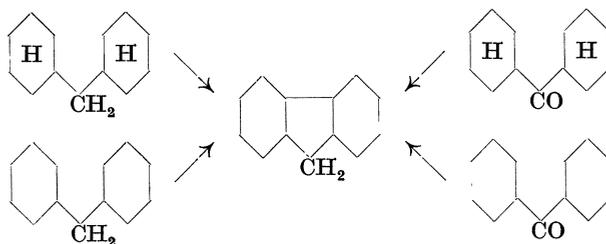
Während bei den bisher besprochenen Ringschlüssen stets Sechsringe erhalten wurden, können sich in anderen Fällen aromatische Ringe unter Bildung von iso- oder heterocyclischen Fünfringen kondensieren. Erhitzt man z. B. bei der Darstellung von Triphenylmethan aus Chloroform, Benzol und AlCl_3 das Reaktionsgemisch länger als eine Stunde auf 100° , dann entsteht als Nebenprodukt 9-Phenylfluoren¹



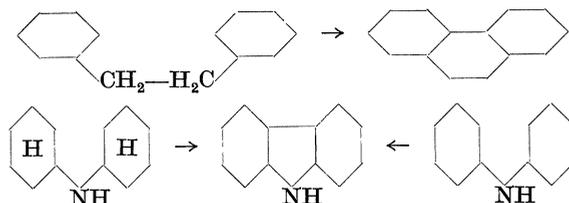
Benzilsäure gibt mit Aluminiumchlorid bei 100° Fluoren-9-carbonsäure²; der bei der Kondensation abgespaltene Wasserstoff reduziert die OH-Gruppe:



Bei Verwendung von Platinkohle können bei 300° , zum Teil mit sehr guter Ausbeute, sowohl Dicyclohexylmethan und Diphenylmethan, wie Dicyclohexylketon und Benzophenon in Fluoren verwandelt werden³. In den beiden letzteren Fällen findet also eine Oxydoreduktion statt:



Ebenso liefert Dibenzyl Phenanthren sowie Dicyclohexylamin und Diphenylamin Carbazol:



¹ H. BILTZ: Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 1960 (1893).

² D. VORLÄNDER, A. PRITZSCHE: Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 1793 (1913).

³ N. D. ZELINSKY, TITZ, GAVERDOWSKAJA: Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2590 (1926).

3. Bildung von Oxalaten aus Formiaten.

Die thermische Wasserstoffabspaltung aus Natrium- oder Kaliumformiat, die zur Gewinnung der Oxalate und damit der Oxalsäure technisch wichtig ist, kann durch verschiedene Zusätze erleichtert und in bezug auf ihre Ausbeute gesteigert werden. Genannt werden vor allem **Alkalihydroxyde**¹ oder Stoffe, die bis 300° Alkali abspalten, in Mengen von 1 ÷ 2%, ferner **Borax** und **Borsäure**². Auch das Gefäßmaterial ist von Einfluß, denn Schmelzen in **Aluminiumgefäßen** gibt bessere Ausbeuten als in Eisengefäßen³.

II. Kondensation unter Abspaltung von Halogen.

Die Verknüpfung von zwei Alkylresten bei der WURTZschen Synthese durch Einwirkung von Natrium auf Halogenalkyl ist stark vom Lösungsmittel abhängig⁴. Während Benzol und Petroläther die Reaktion hemmen, übt **Äther** einen schwach, **Essigester** einen stark beschleunigenden Einfluß aus: eine ausgesprochene Katalyse wird durch einige Tropfen **Acetonitril**⁵ erreicht. Sie ermöglichen in fast allen Fällen die Durchführung der Reaktion bei Zimmertemperatur. Ebenso wirkt **Propionitril**, schwächer **Butyronitril**, während Benzonitril und Benzylcyanid unwirksam sind.

Über die reduktive Verknüpfung von aromatischen Halogenverbindungen mit Hydrazin bei Gegenwart von **Palladium** siehe Abschnitt NEUNHOEFFER, 1. Bandhälfte, S. 771.

III. Kondensation unter Abspaltung von Stickstoff.

1. Kondensation mit aliphatischen Diazoverbindungen.

a) Zerfall aliphatischer Diazoverbindungen.

Die Beständigkeit der aliphatischen Diazoverbindungen ist sehr verschieden. Zwischen dem explosiven Diazomethan und dem sehr beständigen Diazomalonester gibt es alle Zwischenstufen. Der Zerfall (vgl. Abschnitt ULMANN, S. 150) verläuft stets unter Abspaltung von Stickstoff. Das verbleibende Methylenradikal kann sich di-, tri- oder polymerisieren. Unter Umständen reagiert ein dabei entstehendes Äthylenderivat mit unverbrauchter Diazoverbindung zu stickstoffhaltigen Produkten.

Der Zerfall von *Diazomethan* wird u. a. durch Metallalkoholate wie **Aluminiumäthylat** oder durch Orthoester wie **Borsäureäthylester** oder **Antimonigsäureäthylester** beschleunigt, wobei die Methylenreste sich zu Polymethylen (CH₂)_n vereinigen⁶.

Diazoessigester zerfällt bei der thermischen Zersetzung für sich allein oder in Ligroinlösung unter Bildung von Pyrazolin-tricarbonsäureester: aus den durch Stickstoffabspaltung gebildeten Methylenresten entsteht Fumarester, an den sich unverbrauchter Diazoessigester addiert⁷. Diese Stickstoffabspaltung wird durch **Kupfer** beschleunigt. Beim Eintropfen von Diazoessigester in eine kochende Suspension von Kupferbronze in Ligroin erfolgt jedesmal heftige Gasentwicklung: es entsteht fast ausschließlich Fumarsäureester⁸. Unwirksam sind

¹ R. KOEPP & Co.: DRP. 161512 (1905), Friedlaender 8, 72. — C. MATIGNON, G. MARCHAL: Bull. Soc. chim. France (4) 31, 789 (1922); Chem. Zbl. 1923 I, 229.

² C. F. BOEHRINGER & Söhne: DRP. 229853 (1910), Friedlaender 10, 74.

³ W. DOMINIK, JANCZAK: Chem. Zbl. 1932 I, 1077. — E. HENE: DRP. 560905, ebenda 1932 II, 3473.

⁴ K. ELBS: Synthetische Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen Bd. 2, S. 59. 1889. ⁵ A. MICHAEL: Amer. chem. J. 25, 419 (1901).

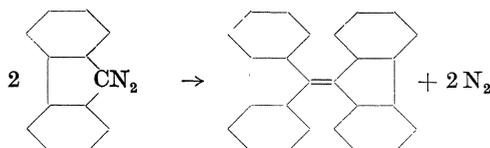
⁶ MEERWEIN, BURNELEIT: Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1840 (1928), Anm. 9.

⁷ DARAPSKY: Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1117 (1910).

⁸ LOOSE: J. prakt. Chem. (2) 79, 505 (1909).

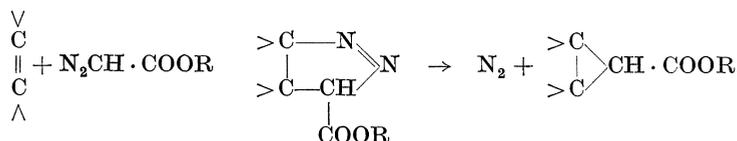
die Metalle Platin, Quecksilber und Aluminium. Auch hier bildet sich wie bei der langsamen thermischen Zersetzung daneben Pyrazolin-tricarbonsäureester.

Auch *Diazofluoren* spaltet Stickstoff ab, wenn es in Benzollösung im Bombenrohr auf 130–140° erhitzt wird; dabei bildet sich unter Dimerisierung des Molekülrestes Dibiphenylenäthylen. Durch Zusatz von Jod zur alkoholischen Lösung kann die gleiche Reaktion schon in der Kälte erzielt werden¹.



b) Reaktion mit Olefinen.

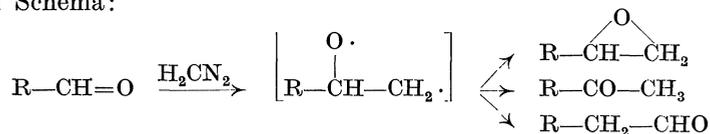
Diazoessigester reagiert mit verschiedener Leichtigkeit mit ungesättigten Verbindungen, die eine C=C-Doppelbindung enthalten. Dabei können unter Addition Pyrazolinderivate entstehen, oder es bilden sich unter Abspaltung von Stickstoff Abkömmlinge des Cyclopropans:



Daß deren Bildung auch durch Zerfall der Pyrazolinkörper stattfinden kann, ist im Abschnitt ULMANN (S. 150) gezeigt worden. Im allgemeinen stellt man aber das Cyclopropanderivat direkt dar, indem man Diazoessigester und Olefin bei geeigneter Temperatur und Gegenwart von etwas **Kupferbronze** zusammenbringt. Auf diese Weise ließen sich z. B. *Pinen*^{2, 3}, *Camphen*⁴, *Bornylen*⁵, ferner *Methylheptonon* und ein *Hexensäureester*⁶ mit dem >CH·COOR-Rest kondensieren. Die Bildung des Norcardiencarbon säureesters aus Benzol² läßt sich bei Gegenwart des gleichen Katalysators bei wesentlich tieferer Temperatur ausführen als ohne ihn. Dagegen versagte er im Falle des *m*-Xylols⁴.

c) Reaktion mit Aldehyden und Ketonen.

Die von H. MEYER⁷ und von SCHLOTTERBECK⁸ aufgefundene Reaktion von Aldehyden mit Diazomethan verläuft nach ARNDT und Mitarbeitern⁹ nach folgendem Schema:



¹ STAUDINGER, KUPFER: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2197 (1911).

² LOOSE: J. prakt. Chem. (2) **79**, 505 (1908).

³ BUCHNER, REHORST: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2680 (1913).

⁴ BUCHNER, WEIGAND: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 759 (1913).

⁵ BUCHNER, WEIGAND: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2108 (1913).

⁶ OWEN, SIMONSEN: J. chem. Soc. [London] **1932**, 1424; **1933**, 1225.

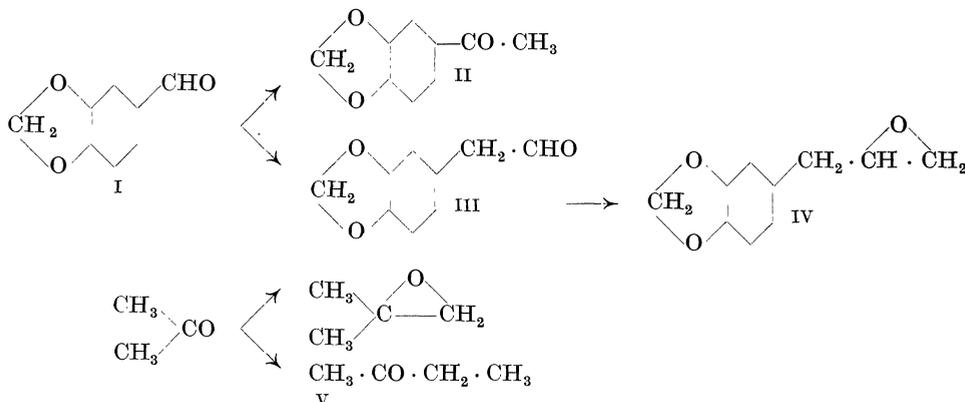
⁷ Mh. Chem. **26**, 1300 (1905); Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 847 (1907).

⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 479 (1907); **42**, 2559 (1909).

⁹ Z. angew. Chem. **40**, 1099 (1927). — ARNDT, PARTALE: Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 446 (1927). — ARNDT, EISTERT, PARTALE: Ebenda **61**, 1107 (1928). — ARNDT, EISTERT: Ebenda **61**, 1118 (1928). — ARNDT, EISTERT, AMENDE: Ebenda **61**, 1952 (1928).

unter Bildung von dem homologen Keton, dem homologen Aldehyd und einem Äthylenoxyd, wobei die beiden ersten Reaktionsprodukte mit überschüssigem Diazomethan weiter reagieren können. Wie MOSETTIG¹ fand, tritt bei einzelnen Aldehyden, vor allem reinem *Piperonal* (I) keine Reaktion ein. Sie kann aber durch Zugabe einer kleinen Menge **Methanol** ausgelöst werden und führt in der Hauptsache zu *Acetopiperon* (II). Bei Gegenwart von mehr Methanol wird außer einer Beschleunigung der Reaktion auch eine Richtungsänderung erzielt, indem nunmehr über den homologen Aldehyd III hinweg *Safroloxyd* (IV) als Hauptprodukt entsteht. Auch bei anderen Aldehyden wirkt Methanol beschleunigend.

Ketone reagieren, von Ausnahmen abgesehen, ohne Katalysator nicht mit Diazomethan. Es genügt jedoch, wie MEERWEIN² fand, eine Spur **Wasser** oder **Alkohol**, um die Reaktion zu ermöglichen. Es entstehen analog der Reaktion mit Aldehyden höhere Ketone und Äthylenoxyde. Fügt man zu einer Aceton-Diazomethan-Lösung 10 ÷ 15% Wasser, so setzt eine lebhaft Stickstoffentwicklung ein. Als Hauptprodukt entsteht α, α -Dimethyläthyloxyd (V) neben Methyläthylketon und höheren Ketonen.



Eine Methylierung des zugesetzten Wassers tritt nicht ein; Methanol ließ sich nicht nachweisen. Das Wasser wirkt lediglich katalytisch. Nicht das Wasserstoffion, sondern das undissoziierte Wasser übt die katalytische Wirkung aus, denn eine $n/10$ NaOH-Lösung ruft annähernd die gleiche Wirkung hervor wie reines Wasser.

Ähnlich wie Wasser wirken Alkohole. Methanol hat die stärkste Wirkung; mit Zunahme des Molekulargewichts und mit Übergang vom primären zum sekundären und tertiären Alkohol verringert sich die Wirksamkeit. Die Reaktionsprodukte in Gegenwart von Wasser oder von Alkohol sind die gleichen. Auch Metallsalze vermögen die Reaktion der Ketone mit Diazomethan zu katalysieren. Während Zinkchlorid, Zinntetrachlorid und Antimonpentachlorid wegen ihrer kondensierenden Wirkung unbrauchbar sind, Quecksilberchlorid durch Diazomethan reduziert wird, zeigt sich wasserfreies **Lithiumchlorid** als wirksamer Katalysator. Eine $n/10$ Aceton-Lithiumchlorid-Lösung zeigt gegenüber Diazomethan etwa das gleiche Verhalten wie eine mit 10% Wasser verdünnte Acetonlösung.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1391 (1928); **62**, 1271 (1929). — MOSETTIG, JOVANOVIĆ: Mh. Chem. **53**, 427 (1929). — MOSETTIG, CZADEK: Ebenda **57**, 291 (1931).

² MEERWEIN, BURNELEIT: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1840 (1928). — MEERWEIN, BERSIN, BURNELEIT: Ebenda **62**, 999 (1929).

Ob Säuren, wie zu erwarten, die Diazomethanmethylierung der Ketone katalysieren, läßt sich experimentell nicht entscheiden. MEERWEIN glaubt es aus einem Versuch qualitativ schließen zu können.

Die wirksamen Katalysatoren sind einmal Elektrolyte, d. h. ausgesprochen **heteropolare** Substanzen oder Verbindungen mit starkem Dipolmoment, wie **Wasser, Alkohole** oder **Formamid**. Die Wirkungsweise beruht nach MEERWEIN auf der Bildung von Komplexen durch Anlagerung dieser Substanzen an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe. Infolge intermolekularer Induktionswirkung des an die betreffende Gruppe herantretenden polaren Moleküls tritt eine Steigerung des polaren Charakters und damit eine Erhöhung der Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe ein (vgl. auch Abschnitt HESSE).

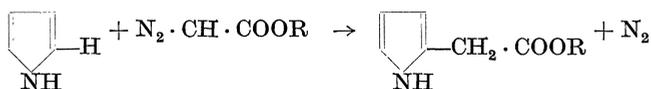
In gleicher Weise reagieren *cyclische* Ketone¹. Nur tritt hier Ringerweiterung ein. Cyclohexanon reagiert mit Diazomethan nur in Gegenwart von **Methanol** unter Bildung von Cycloheptanon neben Cyclooctanon und einem dem Cycloheptanon isomeren Oxyd.

Im Gegensatz hierzu benötigt der Umsatz von Cyclohexanon mit *Diazoäthan* keinen Katalysator; die Reaktion ist in kurzer Zeit beendet².

Phenanthrenchinon reagiert mit Diazomethan in Gegenwart einer Spur Methanol unter Bildung des Äthylenoxyds; dagegen entsteht ein cyclisches Acetal, wenn viel Methanol verwendet wird³.

d) Reaktion mit Pyrrol und Indol.

Nach einer grundlegenden Arbeit von NENITZESCU und SOLOMONICA⁴ reagiert Pyrrol mit Diazoessigester bei Gegenwart von **Kupferbronze** in der Weise, daß es sich als R—H an den CH · COOR-Rest anlagert:



In erster Linie reagieren die α -, erst wenn diese besetzt sind, auch die β -Wasserstoffatome. Reaktion der NH-Gruppe oder Ringerweiterungen wurden nicht beobachtet. Die Reaktion ist zur Herstellung von Pyrrolderivaten wertvoll. *Diazokohlenwasserstoffe* reagieren unter den gleichen Bedingungen nicht mit Pyrrol, wohl aber Diazoketone und -ketosäureester.

Im Gegensatz zum Pyrrol verläuft die Substitution am Indol vorwiegend in der 3-Stellung, so daß auf diesem Weg die 3-Indoylessigsäure (Heteroauxin) leicht zugänglich ist⁵. Außer mit Kupferbronze kann die Reaktion bei Gegenwart von **Kupferoxyd** oder **Kupfer (I)-chlorid** ausgeführt werden⁶.

2. Kondensation mit aromatischen Diazoverbindungen.

a) Arylierung des Cyanrestes.

Wenn aromatische Diazoverbindungen unter Stickstoffabspaltung auf andere Körper einwirken, so werden diese *aryliert*. Eine Arylierung von Halogenionen enthält die „SANDMEYERSche Reaktion“ (vgl. Abschnitt ULMANN,

¹ MOSETTIG, BURGER: J. Amer. chem. Soc. **52**, 3456 (1930).

² GIRAITIS, BULLOCK: J. Amer. chem. Soc. **59**, 951 (1937).

³ ARNDT, AMENDE, ENDER: Mh. Chem. **59**, 202 (1932).

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1924 (1931). — Vgl. ferner SOHL, SHRINER: J. Amer. chem. Soc. **55**, 3828 (1933).

⁵ JACKSON, MANSKE: Canad. J. Res., Sect. B, **13**, 170 (1935); Chem. Zbl. **1936 I**, 4005.

⁶ MANSKE: Amer. P. 2079416, Chem. Zbl. **1937 II**, 473.

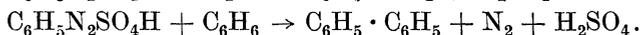
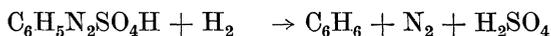
S. 150). Eine Kondensation bedeutet die Arylierung des Cyanrestes, da hierbei eine C—C-Bindung entsteht. Sie stellt aber keine wahre katalytische Reaktion dar, da das verwendete *Kaliumkupfercyanid*¹ oder *Kaliumnickelcyanid*² in äquivalenter Menge angewendet werden müssen. Dagegen ist die Zersetzung der Normaldiazocyanide unter der Einwirkung von **Kupferpulver** nach GATTERMANN³, die zu Nitrilen führt, ein rein katalytischer Vorgang: $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{CN} \xrightarrow{\text{Cu}} \text{R}-\text{CN} + \text{N}_2$. Mit Zunahme der Beständigkeit der „*syn*“-Diazocyanide durch Halogenierung des Benzolkerns nimmt die Tendenz zum intermolekularen Zerfall in Stickstoff und Nitril ab. Kupferpulver wirkt bei gewöhnlicher Temperatur fast explosionsartig auf *p*-Chlorphenyl-, „*syn*“-diazocyanid ein, mäßig auf *p*-Brom-, „*syn*“-diazocyanid, schwach auf die Dibrom- und kaum merklich auf die Tribromverbindung.

SANDMEYER⁴ war der Meinung, daß bei den von GATTERMANN angewendeten Versuchsbedingungen nicht das metallische Kupfer, sondern oberflächlich gebildetes Kupferoxydul das wirksame Agens ist, daß also die Reaktion im wesentlichen der von ihm gefundenen entspräche. GATTERMANN⁵ zeigte, daß diese Ansicht nicht zutreffen kann, da die entsprechende Darstellung von Isocyanaten in schwefelsaurer Lösung ausgeführt wird, worin Kupferoxydul nicht beständig ist. Die Reaktionsfähigkeit der „*syn*“-Diazocyanide mit Kupferpulver gegenüber der Indifferenz gegen Cuprohaloide weist darauf hin, daß bei der Reaktion nach GATTERMANN eine direkt katalytische Wirkung vor sich geht, während andererseits die SANDMEYERSche Reaktion keine katalytische ist, da sich hier äquivalente Mengen der Diazoniumverbindung mit Kupfercyanür zu zersetzlichen Doppelverbindungen umsetzen, deren Bildung die Umlagerung in die gegen Kupfercyanür beständigen Diazocyanide verhindert.

Statt des von GATTERMANN verwendeten aus Kupfersulfat mit Zinkstaub dargestellten leicht oxydierbaren Kupferpulvers wurde von ULLMANN⁶ die Anwendung von käuflicher, gut haltbarer **Kupferbronze** vorgeschlagen.

b) Arylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Werden aromatische Diazoverbindungen mit einem Reduktionsmittel versetzt, so können Biaryle entstehen. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich so, daß zunächst durch die Reduktionswirkung intermediär der Kohlenwasserstoff entsteht, der sich dann mit unveränderter Diazoniumverbindung kondensiert.



Die Reaktion zwischen aromatischen Diazohydroxyden (oder Diazoanhydriden) und Benzol führt direkt zu Biarylen unter Stickstoffentwicklung, wenn eine mäßig konzentrierte wässrige Lösung des Natriumdiazotats ohne Zusatz heftig mit Benzol in der Kälte gerührt wird. Der Erfolg beruht nach GOMBERG darauf, daß das durch Hydrolyse gebildete Diazohydroxyd in Benzol gelöst wird⁷. Als Reduktionsmittel kann auch Zinnchlorür⁸ und Alkohol⁹ Verwendung finden.

¹ SANDMEYER: Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 1633, 2650 (1884); **18**, 1492, 1496 (1885).

² KORCZYŃSKI, VITAN: Roczniki Chem. **1921**, **1**, 1406. — KORCZYŃSKI, FENDRICH: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **183**, 421 (1926).

³ GATTERMANN, EHRHARDT: Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1218 (1890).

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1880 (1890).

⁵ GATTERMANN, CRANTZLER: Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 1086 (1892).

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 1876 (1896); Liebigs Ann. Chem. **332**, 38 (1904).

⁷ GOMBERG, BACHMANN: J. Amer. chem. Soc. **46**, 2339 (1924); **48**, 1372 (1926).

⁸ CULEMANN, GASTOROWSKY: J. prakt. Chem. (2) **40**, 17 (1889).

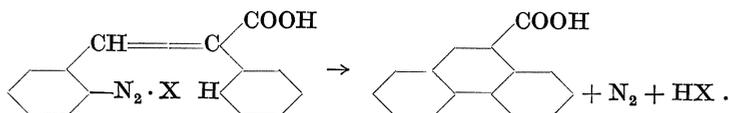
⁹ P. GRIESS: Liebigs Ann. Chem. **137**, 79 (1866).

Werden aromatische Diazoverbindungen in schwefelsaurer Lösung mit **Kupferpulver** unter starkem Zusatz von Alkohol erhitzt, so spalten sich Stickstoff und der Mineralsäurerest ab, und es entsteht Diphenyl¹. Die Bildung erfolgt nur dann, wenn genügend Alkohol zur Lösung des gebildeten Benzols vorhanden ist. Löst man den Diazokörper in möglichst wenig Essigsäureanhydrid und versetzt mit Kupferpulver, so wird eine Ausbeute von 50 % an Diphenyl erhalten².

Diphenyl entsteht gleichfalls beim Zersetzen von Benzoldiazoniumsalzen mit **Kupferbronze** in wässriger *Ameisensäure* oder einem Gemisch von Eisessig-Eisameisensäure als Reduktionsmittel³. Hier bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe des Biaryls stehen, sondern führt darüber hinaus unter „Paraverkettung“ zu höheren Gliedern (Terphenyl, Quater- und Quinquiphenyl).

Auch durch Anwendung von Zinkstaub oder Eisenpulver kann Diphenyl gebildet werden. Die Ausbeute wird verbessert, wenn man **Kupfersulfatlösung** hinzufügt. Das durch Zink ausgefällte *Kupfer* wirkt in begünstigender Weise auf den Reaktionsverlauf⁴.

Ein spezieller Fall ist die von PSCHORR aufgefundene intermolekulare Ring-schlußreaktion⁵. Diazotierte α -Phenyl-*o*-amino-zimtsäure spaltet beim Schütteln mit **Kupferpulver** in schwefelsaurer Lösung Stickstoff und Mineralsäure ab und kondensiert sich zu Phenanthren-9-carbonsäure.



Diese Synthese hat allgemeine Anwendbarkeit. Sie hat häufig auch ohne Zusatz von Kupferpulver zum Ziel geführt. GRAEBE⁶ erhielt aus 5 g *o*-Aminobenzophenon über die Diazoverbindung in wässriger Lösung 4 g Fluorenon und 0,3 g *o*-Oxy-benzophenon.

Wird eine Suspension eines festen Diazoniumchlorids in einem Überschuß eines aromatischen Kohlenwasserstoffs oder mit verschiedenen heterocyclischen Verbindungen erwärmt, so entwickelt sich Stickstoff unter Bildung einer arylierten Verbindung⁷. So können Benzol, Toluol, Naphthalin und Diphenyl erfolgreich umgesetzt werden. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe reagieren sehr träge; die Reaktion wird jedoch lebhaft und zugleich die Ausbeute günstig beeinflusst, wenn dem Gemisch **Aluminiumchlorid** hinzugefügt wird. Auch Thiophen konnte zusammen mit Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht werden, hingegen reagieren Pyridin und Chinolin leichter, so daß hier ein Zusatz überflüssig ist.



c) Arylierung ungesättigter Aldehyde, Ketone und Säuren.

α , β -ungesättigte Carbonylverbindungen (ungesättigte Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren und ihre Derivate) reagieren nach MEERWEIN⁸ unter geeigneten

¹ GATTERMANN, EHRHARDT: Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1218 (1890).

² KNOEVENAGEL: Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2049 (1895).

³ GERNGROSS, DUNKEL: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 740 (1924). — GERNGROSS, SCHAKOW, JONAS: Ebenda **57**, 747 (1924).

⁴ GATTERMANN, EHRHARDT: Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1218 (1890).

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 496 (1896); **33**, 176 (1900); **39**, 3106 (1906). — PSCHORR, WOLFES, BUCKOW: Ebenda **33**, 162 (1900). — PSCHORR, JACKEL: Ebenda **33**, 1826 (1900).

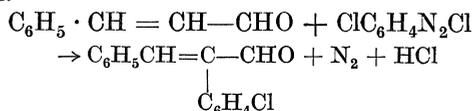
⁶ GRAEBE, ULLMANN: Liebigs Ann. Chem. **291**, 16 (1896).

⁷ NOCHLAN, BERGER: Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1994 (1893).

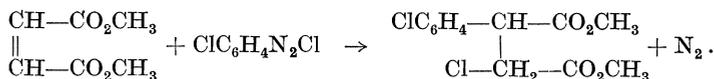
⁸ MEERWEIN, BÜCHNER, VAN EMSTER: J. prakt. Chem. (2) **152**, 237 (1939).

Bedingungen mit aromatischen Diazoverbindungen. Es entstehen keine Azofarbstoffe, vielmehr wird im Laufe der Reaktion der Diazostickstoff quantitativ abgespalten und in der Mehrzahl der Fälle das am α -ständigen Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoffatom durch die der angewandten Diazoverbindung zugrunde liegende Arylgruppe ersetzt.

Aus Zimtaldehyd und *p*-Chlordiazoniumchlorid entsteht z. B. α -(*p*-Chlorphenyl)zimtaldehyd.



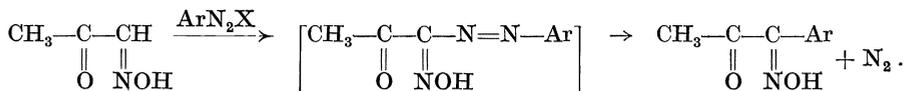
In anderen Fällen entstehen neben den α -arylierten Carbonylverbindungen oder an ihrer Stelle die Anlagerungsprodukte der beim Zerfall der Diazohaloide auftretenden Reste: der Arylrest und das Halogen werden an die Kohlenstoffdoppelbindung addiert. Malein- und Fumarsäure liefern mit *p*-Chlorbenzoldiazoniumchlorid die stereoisomeren Formen des α -(*p*-Chlorphenyl)- β -chlorbernsteinsäureesters.



Die Umsetzung der Diazoverbindungen mit den ungesättigten Carbonylverbindungen erfolgt nach MEERWEIN in schwach mineral-saurer, essigsaurer oder chloressigsaurer Lösung unter Zusatz von Natriumacetat, Pyridinacetat oder der Alkalisalze anderer schwacher Säuren, z. B. der zu arylierenden Carbonsäure. Zur besseren Durchmischung wird die Diazoniumsalzlösung mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt. Es scheint nach MEERWEIN, daß dem Aceton außer seiner lösenden Eigenschaft noch eine spezifische, die Reaktion begünstigende Wirkung zukommt, die am Beispiel des Cumarins noch vom Pyridin und Acetonitril übertroffen wird. Andere mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie Alkohol und Dioxan erwiesen sich als unbrauchbar.

Ein Zusatz von Cuprisalzen begünstigt den Ablauf der Reaktion außerordentlich. Cuprosalze besitzen anscheinend keine oder doch nur eine erheblich geringere katalytische Wirksamkeit. Die Art der katalytischen Wirkung der Cuprisalze ist noch ungeklärt. Sie beruht nicht auf der Bildung von Halogenosäuren, da sich die Diazoniumsalze der Halogenosäuren durch eine bemerkenswerte Beständigkeit auszeichnen.

Nach BORSCHÉ¹ ergibt die Umsetzung von aromatischen Diazoniumsalzlösungen mit Isonitrosoaceton in alkalischer Lösung über die unbeständigen Azoaldoxime etwa 30% Acetyl-benzoyl- α -monoxim.



Eine wesentlich höhere Ausbeute wird erzielt, wenn man nach PHILIPPS² in saurer Lösung und bei Anwesenheit von Schwermetallkatalysatoren wie Kupfer- oder Kobaltsulfat arbeitet.

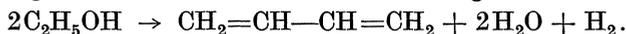
Mit dem gleichen Erfolg, wenn auch mit sinkender Ausbeute, kann Kupfersulfat durch Kupferpulver (Naturkupfer C) oder Mischungen des Kupfersulfats mit anderen Schwermetallsalzen wie Zinksulfat oder Mangansulfat ersetzt werden. Gut wirkt auch das Kupfersalz der Isonitrosoverbindung.

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 737 (1907).

² Liebigs Ann. Chem. **523**, 285 (1936).

IV. Kondensation unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff.

Die wichtigste hierher gehörige Reaktion ist die von S. W. LEBEDEW¹ ausgearbeitete und großtechnisch verwertete Überführung von Alkohol in Butadien:



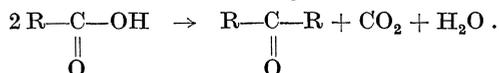
Als Katalysator wird ein Gemisch von dehydrierenden und dehydratisierenden Stoffen, und zwar am besten im Verhältnis 3 : 1 benutzt. Angegeben werden z. B. $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, Floridin— ZnCl_2 . Die beste Reaktionstemperatur liegt bei 400°. Die Ausbeute an Butadien beträgt knapp die Hälfte der theoretischen. Als Nebenprodukt entstehen u. a. Kohlenwasserstoffe (vor allem Äthylen und Butylen), Äther (Diäthyl- und Äthylbutyläther), Alkohole (*n*-Butylalkohol, Crotylalkohol und höhere Alkohole), Aldehyde (vor allem Acetaldehyd) und Ketone. Die Reaktion wird wohl über Acetaldehyd hinweg verlaufen², dessen Kondensation mit Alkohol zu Butadien über Aluminiumoxyd schon von OSTROMYSSLENSKY³ beschrieben wurde.

Während andere aliphatische Alkohole über den gleichen Katalysatoren keine oder nur in geringem Umfang Dienkohlenwasserstoffe liefern, gibt ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Äthyl- und Propylalkohol neben Butadien beträchtliche Mengen von Pentadien (Piperylen), so daß seine Darstellung auf diesem Wege aussichtsreich erscheint⁴.

V. Kondensation unter Abspaltung von Kohlendioxyd (und Wasser oder Alkohol).

1. Allgemeines.

Die Fettsäuren sind der Wärme gegenüber mit Ausnahme der Ameisensäure sehr beständig. Im Kontakt mit Metallen und insbesondere mit Metalloxyden werden sie jedoch bei tieferen Temperaturen zersetzt, wobei es unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser zur Bildung von Ketonen kommen kann.



Die trockene Destillation von Salzen organischer Säuren zur Gewinnung von Ketonen kann katalytisch gestaltet werden und besitzt dann den Vorteil kontinuierlichen Arbeitens. Das Verfahren beruht darauf, daß die Dämpfe flüchtiger Säuren unter geeigneten Temperaturen über den Katalysator geleitet und hierbei zersetzt werden. Höhere Fettsäuren, die über 300° sieden, sind auch in flüssiger Phase unter der Einwirkung von Zusätzen in die Ketone überzuführen.

In gleicher Weise wirken Katalysatoren auf ein Gemisch der Dämpfe zweier Säuren ein unter Bildung unsymmetrischer Ketone. Wie bei der Calcination der Salze von Carbonsäuren entstehen dabei auch symmetrische Ketone, deren Entstehen durch geeignete Reaktionsbedingungen zurückgedrängt werden kann.

Auch aromatische und aliphatisch-aromatische Ketone werden durch Zersetzung von Carbonsäuren erhalten, wenn wenigstens die eine der verwendeten Säuren eine aromatische, z. B. Benzoesäure, ist. Die gemischt-aromatischen Ketone sind zum Teil überhaupt nicht durch Destillation der Salze zugänglich.

Nicht nur die Carbonsäuren selbst sind in Ketone überführbar. Auch andere Verbindungen, die durch Zersetzung oder vorangehende Umwandlung des Mole-

¹ F. P. 665917, Chem. Zbl. 1930 I, 3484; Russ. P. 35182, ebenda 1935 I, 2255; Übersicht über das Verfahren: Chemiker-Ztg. 60, 313 (1936).

² S. W. LEBEDEW, GORIN, CHUTORETZKAJA: Chem. Zbl. 1936 I, 1131.

³ J. russ. physik.-chem. Ges. 47, 1494 (1915); Chem. Zbl. 1916 I, 831.

⁴ W. P. KRAUSE, SLOBODIN: Chem. Zbl. 1937 I, 2579.

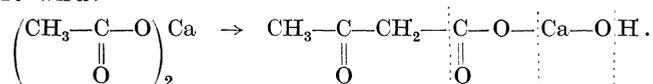
küls intermediär die Stufe der Carbonsäure durchlaufen können, wie z. B. Säureanhydride, Ester, Aldehyde, Alkohole, Äther und das Acetylen, lassen sich in gleicher Weise umwandeln.

Der Mechanismus der katalytischen Ketonsynthese ist noch nicht geklärt, und es ist fraglich, ob alle zu beobachtenden Erscheinungen sich durch ein Schema wiedergeben lassen.

SENDERENS¹ setzt die katalytische Funktion der Metallverbindungen in Parallele zu der entsprechenden Zersetzung der Calciumsalze der Säuren. An der Kontaktfläche tritt vorübergehend Bildung des betreffenden Salzes ein, das unter den herrschenden Temperaturbedingungen sogleich wieder zerfällt unter Rückbildung des Katalysators, so daß der kontinuierliche Prozeß eine unbeschränkt lange Spaltung der übergeleiteten Säure bewirkt. Wenn auch die Salzbildung bei den Temperaturen der katalytischen Reaktion nicht wahrnehmbar ist, so reagieren beispielsweise Zinkoxyd und Essigsäure unterhalb 280° ausschließlich unter Bildung von Zinkacetat. Oberhalb dieser Temperatur beginnt die Zersetzung des Acetats zu Aceton. Zwei Faktoren sind danach für eine gute Ketonausbeute maßgeblich: Die Bildung eines Salzes mit dem Katalysator und die Zersetzung dieses Salzes. Bildet sich das Salz leicht und zersetzt es sich bei Temperaturen, die tief genug liegen, so daß sich die Ketone ohne pyrogene Zerfallsprodukte bilden, so kann es zu einer vollständigen Umwandlung der Säure in das entsprechende Keton kommen.

Während SENDERENS die Primärreaktion in der Salzbildung der Säure mit dem Katalysator sieht, konnten CAMPARDOU und Mitarbeiter zeigen, daß die zur Ketonisierung geeigneten Metalloxyde auch die Säuren in Anhydride umzuwandeln vermögen, die leichter noch als die Säuren in Ketone zerfallen. Sie nehmen deshalb mit SABATIER und MAILHE an, daß die erste Stufe der Umwandlung der Säuren zum Keton in der Dehydratisierung zum Anhydrid beruht, das nun mit dem Katalysator ein leicht zersetzliches Salz bildet.

Die Zersetzung des Salzes unter Bildung von Keton und Kohlendioxyd verläuft nach NEUNHOEFFER² über die Stufe einer β -Ketosäure, die in zweiter Stufe decarboxyliert wird:



Die intermediär auftretende β -Ketosäure läßt sich in einzelnen Fällen isolieren bzw. nachweisen.

Nicht in Übereinstimmung mit der Theorie der Salzbildung für die katalytische Ketonsynthese und der Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Leichtigkeit des Zerfalls des Salzes der verschiedenen Metalloxyde scheinen die Befunde zu stehen, nach denen der Wirkungsgrad eines Katalysators für diese Reaktion abhängig ist von der Art der Darstellung des Katalysators und diese von gleicher, wenn nicht von noch größerer Bedeutung sein kann als das Metall selbst, aus dem der Katalysator besteht (ADKINS, TAYLOR).

Wenn SABATIER und SENDERENS die Zersetzung des Salzes für einen bestimmenden Faktor halten, so bleibt schwer verständlich, warum beispielsweise das Acetat aus einem Metalloxyd unbeständiger sein soll, wenn man dieses aus einer Lösung fällt, als wenn das Oxyd auf irgendeinem anderen Wege hergestellt wurde. Es scheint demnach, daß der Zustand der Oberfläche des Katalysators für die Ketonbildung aus Säuren entscheidender sein kann, als die Beständigkeit hypothetischer Zwischenstufen.

¹ SABATIER, SENDERENS: Ann. Chimie et Physique (8) 4, 476 (1905).

² NEUNHOEFFER, PASCHKE: Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 919 (1939).

2. Ketone aus Monocarbonsäuren.

Während es möglich ist, mit sehr vielen Kontaktstoffen Essigsäure in guter Ausbeute in Aceton überzuführen, sind nur wenige Katalysatoren geeignet, Ketone anderer Säuren generell darzustellen.

Metalle sind zur Ketonisierung von Carbonsäuren wenig geeignet. Unedle Metalle geben unter Wasserstoffentwicklung mit der Säure primär das Salz, aus dem bei der Zersetzung das Metalloxyd entsteht. Dieses Metalloxyd vermag dann katalytisch weiter zu reagieren. Diese Metalle wirken also wie ihre Oxyde. Edlere Metalle beeinflussen den Zerfall der Säure erst bei hohen Temperaturen oder besitzen eine zu große chemische Aktivität, so daß gebildetes Keton weitgehend oder vollständig zerfällt.

Kupfer¹ wirkt nur schwer auf Säuren ein. Ihre Zersetzung verläuft keineswegs eindeutig. Fettsäuren mit 1÷6 Kohlenstoffatomen bilden gasförmige Produkte, Wasser und etwas Keton; höhere Säuren geben petroleumartige Produkte. Essigsäure beginnt sich bei 260°, stärker bei 400° zu zersetzen; während hier noch ziemlich viel Aceton entsteht, ist Kupfer für die Ketonisierung von Propionsäure und Buttersäure unbrauchbar.

Nickel² zeigt Säuredämpfen gegenüber eine große chemische Aktivität, die zu einer Zersetzung des Moleküls führt, ohne daß es gelingt, das Keton zu fassen.

Die Anwendbarkeit der *Metallverbindungen* für die katalytische Ketonbildung aus Fettsäuren geht auf JAHN³ und SQUIBB⁴ zurück. JAHN ließ die Dämpfe von Essigsäure und Buttersäure oberhalb 300° über **Zinkstaub** streichen. Mit Essigsäure erhielt er Aceton, mit Buttersäure ein Gemisch von Butyron, Dimethylbutyron und gasförmigen Reaktionsprodukten. SQUIBB leitete Essigsäure über **Bariumcarbonat** bei etwa 600°. Die Ausbeute an Aceton betrug 80÷90% der Theorie. Später sind systematische Untersuchungen über diese Klasse von Katalysatoren insbesondere von SENDERENS, SABATIER und MAILHE ausgeführt worden.

Bei der Essigsäure ist der katalytische Einfluß basischer Bestandteile für die Acetonbildung außerordentlich förderlich. Bei 450° und 50stündigem Erhitzen erhielten NEUNHOEFFER und PASCHKE⁵ im Quarzrohr eine Acetonausbeute von 35%, in einem Hartglasrohr von 81%. Bei 350° und 50stündigem Erhitzen entstanden 3,5% Aceton, während sie unter den gleichen Bedingungen bei einem Zusatz von **Natriumacetat** nahezu die theoretische Ausbeute erhielten. Bei 300° ist ohne Natriumacetat eine Reaktion mit Sicherheit nicht mehr feststellbar, während in dessen Gegenwart noch eine Umsetzung von 39,5% erfolgt.

Zink⁶, **Cadmium**⁷ und ihre **Oxyde**⁷ und **Carbonate**, entwässertes **Chromhydroxyd**⁸, **Eisenoxyde**⁹ und die Mehrzahl der Metalloxyde sollen nach MAILHE¹⁰

¹ SABATIER, MAILHE: Ann. Chimie et Physique (8) 4, 1000 (1905). — SABATIER, SENDERENS: Ebenda (8) 4, 476 (1905). — MAILHE: Chemiker-Ztg. **32**, 229, 244 (1908); **33**, 242, 253 (1909). — MAILHE: Caoutchouc et Guttapercha **19**, 11473, 11509 (1922). — Siehe auch MAILHE: Ann. Chimie et Physique (9) **17**, 304 (1922).

² MAILHE: Chemiker-Ztg. **32**, 229 (1908). ³ Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 2107 (1880).

⁴ J. Amer. chem. Soc. **17**, 187 (1895); **18**, 231 (1896).

⁵ Ber. deutsch. chem. Ges. **72**, 919 (1939).

⁶ MAILHE: Chemiker-Ztg. **32**, 229 (1908); **33**, 242, 253 (1904); Bull. Soc. chim. France (4) **5**, 616 (1909); (4) **13**, 666 (1913). — JAHN: Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 2107 (1880). — IPATJEW: J. russ. physik.-chem. Ges. **36**, 760 (1904); **40**, 514 (1908).

⁷ MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4) **13**, 666 (1913); (4) **15**, 321 (1914); siehe IPATJEW, Anm. 6. — SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4) **5**, 912 (1909); Ann. Chimie et Physique (8) **28**, 267 (1913).

⁸ MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4) **5**, 616 (1909). — SENDERENS: Ebenda (4) **5**, 906 (1909); Ann. Chimie et Physique (8) **28**, 273 (1913).

⁹ MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **157**, 219 (1913); Bull. Soc. chim. France (4) **15**, 324 (1914). — SENDERENS: Ann. Chimie et Physique (8) **28**, 275 (1913).

¹⁰ Bull. Soc. chim. France (4) **5**, 612, 814 (1909); (4) **13**, 666 (1913).

geeignet sein, allgemein Säuren in die entsprechenden Ketone überzuführen. SENDERENS¹ zeigte jedoch, daß dieses nicht der Fall ist. Alle diese Metalloxyde sind nur mittelmäßige Katalysatoren. Die Ausbeuten an Aceton aus Essigsäure sind durchweg sehr gut, mit Propionsäure läßt die Reaktion aber schon nach, mit Buttersäure werden die Ausbeuten schlechter, und mit Säuren verzweigter Kette wie *i*-Buttersäure und *i*-Valeriansäure sind die erhaltenen Ketonmengen äußerst mäßig. Auch bei der Darstellung aliphatisch-aromatischer Ketone ist der gleiche Abfall der Ausbeute mit Zunahme der Kohlenstoffzahl der aliphatischen Komponente zu beobachten. Die genannten Oxyde sind gute Katalysatoren zur Bildung von Acetophenon aus Benzoesäure und Essigsäure, schlechte Katalysatoren für die Ketonbildung mit Säuren verzweigter Kette.

Den gleichen katalytischen Wirkungsbereich haben **Tonerde**², **Ceroxyd**³ und die Sauerstoffverbindungen der Erdalkalien⁴: Oxyde, Hydroxyde, Carbonate und Acetate. Verhältnismäßig gute Resultate erzielten SABATIER und MAILHE⁵ mit gefällttem **Calciumcarbonat** bei 450–500°:

Aus 2 Mol Essigsäure und 1 Mol Benzoesäure entstehen damit 0,65 Mol Acetophenon neben 1,3 Mol Aceton. Bei Anwendung gleicher Molverhältnisse bildet sich Äthylphenylketon aus Benzoesäure und Propionsäure mit 75proz. Ausbeute. Gepulvertes Calciumcarbonat ist schon zur Ketonisierung von Propionsäure wenig geeignet.

Säure	Symm. Keton %
Essigsäure	fast 100
Propionsäure	86
<i>n</i> -Buttersäure	77
<i>i</i> -Buttersäure	35
<i>n</i> -Valeriansäure	33
<i>i</i> -Valeriansäure	25

Calciumhydroxyd zusammen mit **Magnesiumhydroxyd** haben zur technischen Darstellung von Aceton Anwendung gefunden⁶.

Titanoxyd⁷ und **Zinnoxid**⁸ zersetzen organische Säuren lebhaft. Aber selbst mit Essigsäure werden nur mittelmäßige Ausbeuten erhalten. Die primär entstehenden Ketone werden weiter abgewandelt. So erhielten BISCHOFF und ADKINS mit Titanoxyd nicht mehr als ein Drittel der umgesetzten Essigsäure an Aceton, berechnet auf gebildetes Kohlendioxyd. Hingegen ergaben **Titanacetat** und **Thoriumacetat**⁹ unter vielen zur Darstellung von Aceton aus wässriger Essigsäure untersuchten Katalysatoren die besten Ergebnisse.

Auch **blaues Wolframoxyd**¹⁰ gibt selbst mit Essigsäure bei 440° nur wenig Keton. **Kupferoxyd**¹¹ wird mit Essigsäure bei 300° leicht zum Kupfer reduziert.

¹ Ann. Chimie et Physique (8) 28, 243 (1913); Bull. Soc. chim. France (4) 5, 905 (1909); (4) 15, 84 (1914).

² SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 146, 1211 (1908); Bull. Soc. chim. France (4) 3, 824 (1908); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 281 (1913). — IPATJEW: J. russ. physik.-chem. Ges. 40, 514 (1908).

³ SENDERENS: Ann. Chimie et Physique (8) 28, 276 (1913).

⁴ CONROY: Rev. gén. Sci. pures appl. 13, 563 (1902). — SQUIBB: J. Amer. chem. Soc. 17, 187 (1895); 18, 231 (1896). — IPATJEW, SCHULMANN: J. russ. physik.-chem. Ges. 36, 764 (1904). — IPATJEW: Ebenda 40, 512 (1908). — SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 149, 213 (1909); Bull. Soc. chim. France (4) 5, 905 (1909); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 266, 282 (1913). — DARRIN: Ind. Engng. Chem. 7, 927 (1915). — KOCHAKIAN: J. chem. Educat. 9, 1649 (1932). — BERGSTRÖM, CEDERQUIST: Chem. Zbl. 1933 I, 4034.

⁵ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 156, 1730 (1913); Bull. Soc. chim. France (4) 13, 320 (1913). ⁶ MATHESON: Canad. Chem. Process Ind. 3, 258 (1919).

⁷ SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 150, 703 (1910); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 277 (1913). — BISCHOFF, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. 47, 807 (1925).

⁸ SENDERENS: Ann. Chimie et Physique (8) 28, 280 (1913).

⁹ JERCHOW, PRIDORIGIN: Chem. Zbl. 1937 II, 1660.

¹⁰ SENDERENS: Ann. Chimie et Physique (8) 28, 280 (1913).

¹¹ SENDERENS: Ann. Chimie et Physique (8) 28, 272 (1913).

Damit wird im gleichen Maße die Zersetzung der Säure vermindert, da Kupfer diese erst oberhalb 400° anzugreifen vermag.

Während alle bisher genannten Metalloxyde, wenn man vom Zinn- und Wolframoxyd absieht, nur Aceton und Acetophenon in sehr guter Ausbeute zu bilden vermögen, können *alle Fettsäuren* generell in *symmetrische, unsymmetrische* und *aliphatisch-aromatische* Ketone mit **Mangan(II)-oxyd** und **Uranoxyden** in guter, mit **Thoriumoxyd**, **Zirkonoxyd** in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Mit **Mangan(II)-oxyd**¹, dargestellt bei 400° aus Mangancarbonat, erhielten SABATIER und MAILHE² an symmetrischen Ketonen bei 400 ÷ 450°:

Säure	Symm. Keton %	Säure	Symm. Keton %
Essigsäure	100	Capronsäure	75
Propionsäure	100	<i>i</i> -Butylessigsäure	85
<i>n</i> -Buttersäure	90	Önanthsäure	78
<i>i</i> -Buttersäure	76	Pelargonsäure	65
<i>n</i> -Valeriansäure	80	Phenylelessigsäure	85
<i>i</i> -Valeriansäure	70		

Seine Verwendung ist auch wegen seines geringen Preises und seiner hohen Aktivität empfehlenswert.

ZELINSKI und Mitarbeiter³ erhielten gemischte Ketone alicyclischer Carbon-säuren mit einem Mischkatalysator aus **Mangan(II)-oxyd** und **Zinkoxyd**. Zur Darstellung von Aceton können auch manganhaltige Mineralien Verwendung finden⁴.

Thoriumoxyd⁵ wird durch Erhitzen des Hydrats, Oxalats, Sulfats oder Nitrats erhalten. Dabei ist es gleichgültig, bei welchen Temperaturen das Oxyd hergestellt wurde. Alle Präparate zeigen gleiche Resultate. Es ist ausgezeichnet durch vorzüglich konstante Aktivität und leichte Wiederbelebung. Durchaus vergleichbar in seiner Wirkung mit dem Thoriumoxyd ist das **Zirkonoxyd**⁶. Es scheint jedoch gegen starkes Erhitzen etwas empfindlicher zu sein als Thoriumoxyd.

Uranoxyde, UO_3 und U_3O_8 , unterscheiden sich kaum in ihren Resultaten⁶. Die Ausbeuten liegen etwas niedriger als beim Thorium- und Zirkonoxyd. Auch läßt die Aktivität leichter nach. Dies ist wahrscheinlich auf die Reduktion der Oxyde durch den bei der Reaktion entstehenden Wasserstoff zu UO_2 zurückzuführen.

Dagegen zeigen Salze des Aluminiums, wie **Aluminiumsulfat**, **Aluminiumsilicat** und **Aluminiumphosphat**, die den Alkoholen gegenüber stark dehydratisierend wirken, selbst mit Essigsäure nur eine Wirksamkeit, die sogar hinter der der Tonerde zurückbleibt. **Kieselsäure** zersetzt Essigsäure ebenfalls erst langsam bei 425°⁷.

¹ LALOMKIM: Chem. Zbl. 1930 II, 3398. — Schering-Kahlbaum AG.: F. P. 698 230. CHAVANNE, SIMON: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 168, 1326 (1919).

² C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 158, 830 (1914).

³ ZELINSKY, RJACHINA: Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1932 (1924). — ZELINSKY, KASANSKY: Ebenda 60, 1101 (1927). ⁴ PASCAL, ERO: Mém. Poudres 22, 1 (1927).

⁵ SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 148, 927 (1909); 149, 213, 995 (1909); 150, 111, 702 (1910); 152, 384 (1911); Bull. Soc. chim. France (4) 5, 905 (1909); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 288 (1913). — BERGSTRÖM, CEDERQUIST: Chem. Zbl. 1933 I, 4034.

⁶ SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 149, 213 (1909); 150, 702 (1910); Bull. Soc. chim. France (4) 5, 905 (1909); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 291, 293 (1913).

⁷ SENDERENS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 146, 1211 (1908); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 287 (1913).

MAILHE¹ untersuchte die Wirkung von Metallechloriden der Alkalien und der Erdalkalien bei etwa 600°. Bei Anwendung von **Natriumchlorid** erhielt er aus Essigsäure noch viel Aceton, aus den homologen Fettsäuren wenig Keton neben unzersetzter Säure. **Calciumchlorid** lieferte selbst Aceton nur in geringer Menge.

Holzkohle² zersetzt wässrige Essigsäure bei 300 ÷ 435° bis zu 60% zu Aceton. Die Acetonbildung ist begleitet von der Methanzerersetzung der Essigsäure. Das Verhältnis beider Zersetzungsarten zueinander ist abhängig von der Temperatur und der Konzentration. Während aromatische Säuren wie Benzoesäure leicht zusammen mit Fettsäuren aliphatisch-aromatische Ketone ergeben, wird Benzoesäure für sich allein nur schwierig bei 550° angegriffen und zerfällt mit den meisten Katalysatoren hauptsächlich in Benzol und Kohlendioxyd. Von Benzophenon entsteht meist nur wenig neben Spuren von Anthrachinon³. Ohne Wirkung auf eine Umsetzung sind die Oxyde von Cer, Zirkon, Wolfram, Molybdän und Barium. Eine Abspaltung des Carboxyls erfolgt schnell mit Kupfer, Cadmiumoxyd, Cadmium, Titanoxyd und Zinkoxyd, langsam mit Thoriumoxyd, Chrom(III)-oxyd, Aluminiumoxyd (siehe Abschnitt ULMANN, S. 150).

Nur wenige Zusätze sind geeignet, *Benzoesäure* als Hauptreaktion in *Benzophenon* überzuführen. **Lithiumcarbonat** ist hierfür neben **Calciumcarbonat** und **Mangan(II)-oxyd** der beste Katalysator. Aber auch in diesem Falle entsteht noch viel Benzol. Ebenso verhalten sich alle *aromatischen Säuren*, bei denen das Carboxyl direkt am Kern sitzt, wie die Toluylsäuren und Naphthoesäuren. Die aromatischen durch Substitution der Essigsäure gebildeten Säuren: Phenyl-essigsäure und Phenylpropionsäure lassen sich dagegen leicht wie die aliphatischen Carbonsäuren in die entsprechenden symmetrischen Ketone überführen.

Höhere Fettsäuren lassen sich in *flüssiger* Phase unter Zugabe einer äquivalenten Menge **Eisen** durch Erhitzen auf 360° in Ketone überführen, die meist mit Kohlenwasserstoffen verunreinigt sind. So wurde beispielsweise Stearon in einer Ausbeute von 80% der Theorie aus Stearinsäure erhalten⁴. Dieses Verfahren läßt sich rein katalytisch mit *kleinsten* Mengen **Eisen** bei höchstens 300° quantitativ gestalten⁵. Zur Beschleunigung der Ketonisierung höherer Fettsäuren sind die Kontaksubstanzen, die die Ketonbildung niederer Fettsäuren in der Dampfphase fördern, *nicht* geeignet, sofern man eine Krackung verhindern will und die Reaktionstemperaturen genügend tief unter dem Siedepunkt der Säure hält.

So wurde durch 6stündiges Erhitzen von Stearinsäure auf 300° in Gegenwart von Kieselsäure, Titanoxyd, Thoriumoxyd, Kupfer- und Zinkoxyd u. a. nicht mehr als 6 ÷ 7% Keton erhalten; Cadmiumoxyd gab 13%, die Oxyde des Eisens, Aluminiums und Mangans, auf Kieselgur niedergeschlagen, 17 ÷ 24% Keton. Auch durch Steigerung der Temperatur auf 340 ÷ 360° konnte, solange in Glasgefäßen gearbeitet wurde, keine wesentliche Steigerung der Ausbeute erzielt werden. Hingegen verlief die Reaktion *quantitativ* beim Arbeiten in **eisernen** Gefäßen. Dabei wirkt die Gefäßwand katalytisch. Zusätze von **technischen Eisensorten** bewährten sich besser als solche aus reinem Eisen. Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure ließen sich in 3 Stunden bei Temperaturen zwischen 270 ÷ 300° quantitativ in die entsprechenden Ketone umwandeln.

¹ Bull. Soc. chim. France (4) **37**, 305 (1925).

² KULTASHEW, KUĐRJAČEWA: Chem. Zbl. **1925 II**, 714.

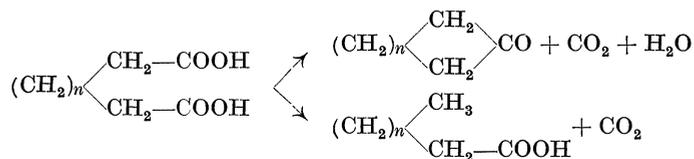
³ SABATIER, MAILHE: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **159**, 217 (1914). — SENDERENS: Ebenda **150**, 111 (1910).

⁴ EASTERFIELD, TAYLOR: J. chem. Soc. [London] **29**, 2298 (1911).

⁵ GRÜN, UBRICH, KRZYCIEL: Z. angew. Chem. **39**, 421 (1926). — SCHLICHT, GRÜN: DRP. 295 657, 296 677.

3. Ketone aus Dicarbonsäuren.

ω -Dicarbonsäuren mit 6 und mehr Kohlenstoffatomen werden bei etwa 300° langsam zersetzt. Diese Zersetzung verläuft in zweierlei Weise: 1. unter Verlust von Kohlendioxyd und Wasser und Bildung eines cyclischen Ketons; 2. unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Übergang in gesättigte Monocarbonsäuren.



Die Ketonbildung ist nicht an die Anwesenheit von Kontaktstoffen gebunden. Adipinsäure, substituierte Adipinsäuren, Pimelinsäure, auch Phenylpropion-*o*-carbonsäure lassen sich ohne basische Zusätze in guter Ausbeute in die Ketone überführen¹. NEUNHOEFFER und PASCHKE¹ erhielten Cyclopentanon bei 300° in nahezu quantitativer Ausbeute. Um dem Einwand zu begegnen, daß das Alkali des Glases eine katalytische Wirkung ausübe, wurde aus einem Quarzrohr destilliert. Bei Sebacinsäure und Acelainsäure bleibt die Ausbeute an cyclischen Ketonen dagegen gering¹.

Zugabe äquivalenter Mengen Eisen können jedoch die einfache Decarboxylierung zugunsten der Ketonbildung vermindern. So ist ohne Katalysator bei der Zersetzung der Korksäure *n*-Heptylsäure das Hauptprodukt, während mit einer äquivalenten Menge Eisen und Baryt Suberon in einer Ausbeute von 40% der Theorie entsteht². Hingegen fanden HARRIES und WAGNER³ Eisen in der Anwendung zur Darstellung von Cyclopentanon wenig vorteilhaft. Auch β -Methylcyclopentanon entsteht ohne Zusatz in besserer Ausbeute als mit Eisen und Baryt².

VOGEL² untersuchte den Einfluß von Katalysatoren auf die Spaltung der Dicarbonsäuren: die Ausbeuten an Cyclopentanon, erhalten durch trockene Destillation der Adipinsäure (80%) und mit 5% Baryt (78%) unter vergleichbaren Bedingungen sind praktisch identisch. Baryt setzt jedoch die Zersetzungstemperatur etwas herab und beschleunigt die Zersetzung.

Außer einem Zusatz von Baryt³ und Mangancarbonat⁴ sind Thoriumoxyd und Mangan(II)-oxyd als Katalysatoren zur Darstellung cyclischer Ketone in der *Dampfphase* angewendet worden.

Wird der Dampf der Adipinsäure bei 350° über Mangan(II)-oxyd geführt, so entstehen 85% Cyclopentanon. Auf gleiche Weise ergibt β -Methyladipinsäure β -Methylcyclopentanon. Korksäure gibt nur wenig Suberon und setzt teerartige Massen auf dem Katalysator ab⁵. Thoriumoxyd ist weniger geeignet.

Versuche, die Ketonausbeute aus Sebacinsäure durch Zusätze von Aluminiumoxyd, Zinkchlorid, Kaliumbisulfat zu steigern, ergaben nur eine Verschlechterung⁶.

4. Ketone aus Säureanhydriden.

Säureanhydride sind, ohne daß ihre Anwendung Vorteile hätte, wie die entsprechenden Säuren mit geeigneten Kontaktstoffen quantitativ ketonisierbar.

¹ ASCHAN: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1605 (1912). — NEUNHOEFFER, PASCHKE: Ebenda **72**, 919 (1939).

² VOGEL: J. chem. Soc. [London] **1929**, 721.

³ Liebigs Ann. Chem. **410**, 36 (1915).

⁴ CHAVANNE, SIMON: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **168**, 1326 (1919).

⁵ GODCHOT, TABOURY: Bull. Soc. chim. France (4) **25**, 352 (1919). — GODCHOT: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **171**, 1387 (1920).

⁶ ASCHAN: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1609 (1912).

Nach **SENDERENS**¹ sind sie gegenüber einer pyrogenen Zersetzung etwas empfindlicher als Säuren.

Durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid in der Bombe bei 300° bildet sich neben einer teilweisen Zersetzung unter Abscheidung von Kohlenstoff wenig Aceton². Es scheint, daß ebenso wie bei analogen Versuchen mit Essigsäure der Gefäßwand eine katalytische Rolle zukommt.

Die Einwirkung fein verteilter Metalle auf die Anhydride der niederen Fettsäuren untersuchte **MAILHE**³. **Cadmium** und **Cadmiumoxyd** sollen diese ohne Nebenreaktionen in die entsprechenden symmetrischen Ketone überführen. Weniger einheitlich erfolgt die Umsetzung mit **Nickel**, **Eisen**, **Kupfer**, **Zink**⁴ und **Zinkoxyd**. Neben den Ketonen entstehen die Aldehyde, und es scheidet sich Kohlenstoff ab.

Calciumcarbonat zeigt etwa die gleiche Aktivität wie mit Säuren⁵: Aceton und Diäthylketon entstehen in sehr guter Ausbeute. Aus *i*-Valeriansäureanhydrid wurden 52% Diisobutylketon erhalten. Auch gemischte aliphatische und *aliphatisch-aromatische* Ketone sind zugänglich. *Benzoessäureanhydrid* liefert oberhalb 550° neben Zersetzungsprodukten ziemlich beträchtliche Mengen an Benzophenon. Mit **Thoriumoxyd** wurde kein Benzophenon erhalten⁶. **Thorerde**⁷ und **Tonerde**⁸ führen Essigsäureanhydrid glatt in Aceton über. Mit **Eisenoxyden** sind auch aliphatisch-aromatische Ketone dargestellt worden⁹.

Essigsäureanhydrid gibt mit **Kaliumacetat** bei 170÷180° bis zu 24% der Theorie Aceton¹⁰, wenn dieses aus dem Gleichgewicht dauernd entfernt wird. Natriumacetat vermag das Kaliumsalz nicht zu ersetzen¹¹. Das Kaliumsalz wird bei diesem Vorgang zurückgewonnen, dagegen wird das Anhydrid in stärkerem Maße zerstört, als der entwickelten Kohlendioxydmenge entspricht. In gleicher Weise können auch andere Ketone je nach Art des angewendeten Anhydrids und des Kaliumsalzes dargestellt werden.

Bei der Zersetzung an einem glühenden **Platindraht** entsteht aus Essigsäureanhydrid außer Keten und Kohlenwasserstoffen auch Kohlendioxyd. Da Aceton in gleicher Weise in Keten übergeht, ist es möglich, daß an dem Platindraht zuerst Aceton gebildet wird, das dann weiter zerfällt¹².

5. Ketone aus Säureestern.

Die Spaltung der Ester einbasischer Fettsäuren durch einfache Temperaturerhöhung ohne Mithilfe eines Katalysators erfolgt schwer. Sie geht nur langsam vor sich, und man muß sehr hohe Temperaturen anwenden, die zu einem Zerfall der Moleküle führen. So wird Äthylacetat beim Durchleiten durch ein Rohr bei 430° noch nicht angegriffen¹³. Dabei entstehen im allgemeinen aus solchen Estern, die am Kohlenstoffatom, das der Hydroxylgruppe benachbart steht,

¹ Ann. Chimie et Physique (8) 28, 254 (1913).

² **BAMBERGER**: Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 3517 (1910).

³ Bull. Soc. chim. France (4) 5, 814 (1909).

⁴ Siehe auch **JAHN**: Ber. dtsch. chem. Ges. 13, 2107 (1880).

⁵ **SABATIER**, **MAILHE**: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 156, 1730 (1913); Bull. Soc. chim. France (4) 13, 320 (1913).

⁶ **SENDERENS**: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 150, 111 (1910).

⁷ **CAMPARDOU**, **SÉON**: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 186, 591 (1928).

⁸ **SENDERENS**: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 148, 927 (1909).

⁹ **MAILHE**: Bull. Soc. chim. France (4) 15, 324 (1914).

¹⁰ **LUCE**: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 177, 1306 (1923).

¹¹ **PERKIN**: J. chem. Soc. [London] 49, 317 (1886).

¹² **SCHMIDLIN**, **BERGMANN**: Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2821 (1910).

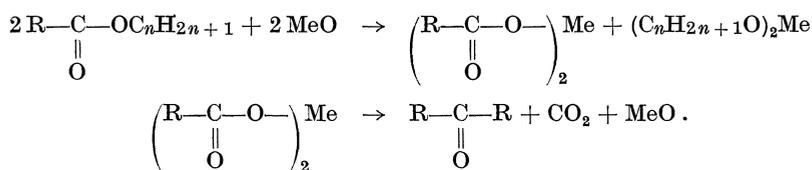
¹³ **SENDERENS**: Bull. Soc. chim. France (4) 6, 826 (1908); Ann. Chimie et Physique (8) 28, 248 (1913).

ein Wasserstoffatom tragen, Olefine, Säuren und sekundäre Zerfallsprodukte: Essigsäure und die entsprechenden Olefine sind die Hauptprodukte bei der Pyrolyse von Äthylacetat und *i*-Butylacetat bei 525–550° bzw. 360°¹.

Die Gegenwart von Katalysatoren erleichtert die Spaltung der Ester erheblich. Wirkt der Katalysator auf die primär entstandene Säure ein, so kann es unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd zur Ketonbildung kommen.

Nickel² zersetzt Äthylacetat ab 300°, ohne daß, wie auch bei der Einwirkung auf Fettsäuren selbst, Aceton erhalten wird.

Der Zerfall der Ester unter der Einwirkung *basischer* Katalysatoren erfolgt nach SABATIER und MAILHE³ primär unter Salzbildung mit der Säure des Esters und Bildung eines Alkoholats:



Der weitere Verlauf der Reaktion hängt dann in spezifischer Weise von der Art des angewendeten Katalysators und der Beständigkeit dieser primär entstandenen Salze ab. Durch Zersetzung der Metallsalze der Säuren können Ketone entstehen. Demnach verhalten sich die Ester wie Gemische aus Alkohol und Säure.

Tonerde^{3, 4} gibt bei 380–420° annehmbare Ausbeuten an Aceton. Während jedoch mit Tonerde die Ketonausbeuten aus den homologen Fettsäuren stark abfallen, sind die Ergebnisse mit den entsprechenden Estern auch noch mit Äthylbutyrat befriedigend.

Entgegen der Annahme einer spezifischen Wirkung der Metalloxyde SABATIERS konnte ADKINS⁵ die weitgehende Abhängigkeit des Verlaufs der Reaktion von der Darstellungsweise des Katalysators zeigen. So sind Aluminiumoxyd-katalysatoren aus Aluminiumisopropylat besonders geeignet zur Spaltung des Äthylacetats in Aceton, während Katalysatoren aus ungeglühten Aluminiumhydroxyden eine stark kondensierende Wirkung beispielsweise auf Aceton ausüben. *Aluminiumsulfat*⁶ hingegen spaltet zwar Äthylacetat bei 360–450° auf, läßt jedoch die Säure intakt.

Thoriumoxyd⁷, das zur Ketonisierung der freien Carbonsäuren so gut geeignet ist, führt auch die Ester der Fettsäuren in die entsprechenden Ketone über. Dabei scheint die Zersetzung des Alkohols sehr komplexer Natur zu sein, so daß SENDERENS⁸ mit Äthylacetat eine Flüssigkeit ohne festen Siedepunkt erhielt.

¹ HURD, BLUNCK: J. Amer. chem. Soc. **60**, 2419 (1938).

² PEARCE, OTT: J. physic. Chem. **28**, 1201 (1924); **31**, 102 (1927).

³ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **152**, 669 (1911); **154**, 49 (1912). — MAILHE: Chemiker-Ztg. **34**, 1173, 1182 (1910); **37**, 777 (1913).

⁴ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4) **5**, 482 (1909); Ann. Chimie et Physique (8) **28**, 250 (1913). — MAILHE: Caoutchouc et Guttapercha **22**, 12937 (1925). — CAMPARDOU, SÉON: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **186**, 591 (1928).

⁵ J. Amer. chem. Soc. **44**, 2175 (1922). — ADKINS, KRAUSE: Ebenda **44**, 385 (1922). — ADKINS, NISSEN: Ebenda **46**, 130 (1924).

⁶ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4) **3**, 827 (1908); Ann. Chimie et Physique (8) **28**, 249 (1913).

⁷ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4) **5**, 482 (1909); Ann. Chimie et Physique (8) **28**, 250 (1913). — SABATIER, MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **152**, 669 (1911); **154**, 49 (1912). — MAILHE: Chemiker-Ztg. **34**, 1173, 1182 (1910); **37**, 777 (1913). — CAMPARDOU, SÉON: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **186**, 591 (1928).

⁸ Ann. Chimie et Physique (8) **28**, 253 (1913).

KAGAN und Mitarbeiter¹ erhielten bei 400–450° aus Äthylacetat mit **Zinkchromit** (ZnO · Cr₂O₃) etwa 50% Aceton.

*Titanoxyd*² und *Borsäureanhydrid*³ dagegen haben nur eine geringe Wirkung auf den Säurebestandteil des Esters. Sie spalten die Ester, dehydratisieren den entstehenden Alkohol und lassen die Säure weitgehend unangegriffen: Valeriansäure-Äthylester zersetzt sich oberhalb 400° mittels Borsäureanhydrid ausschließlich zu Äthylen und freier Valeriansäure.

Ester der *Benzoessäure* und *cyclischer Säuren* lassen sich auch mit *Thoriumoxyd* nicht in die Ketone überführen: Benzoessäureäthylester wird oberhalb 400° durch Thoriumoxyd aufgespalten in Benzoessäure und Äthylen, also in gleicher Weise wie beim Erhitzen über 300° im Einschmelzrohr⁴.

Ester der *Dicarbonensäuren* werden wie die Ester der Monocarbonensäuren durch basische Katalysatoren leicht aufgespalten. **Tonerde** soll nach SENDERENS bei 400° aus Bernsteinsäureäthylester das cyclische Diketon, Cyclohexadion, bilden⁵. SABATIER und MAILHE⁶ konnten jedoch weder mit Thorerde noch mit Tonerde dieses Reaktionsprodukt fassen. Sie erhielten neben Äthylen und Kohlendioxyd Bernsteinsäureanhydrid.

Glutarsäure- und Adipinsäureäthylester zerfallen mit **Tonerde** bei 270 bzw. 300° in Säure und Olefin⁷. Bei höheren Temperaturen würde sich die Adipinsäure in Cyclopentanon umgewandelt haben.

6. Aceton aus Acetylen, Äthylalkohol, Diäthyläther, Acetaldehyd oder Äthylacetat mit Wasserdampf.

Aus 2 Mol trockenem Äthylacetat wird nach dem Schema von SABATIER und MAILHE⁸ 1 Mol Aceton erhalten. In Gegenwart von *Wasserdampf* dagegen tritt durch Verseifung und unter der *oxydativen* Wirkung des Wassers auf den Alkohol folgende Reaktion ein⁹:



Aus einem Mol Ester entsteht ein Mol Aceton, nämlich je ein halbes Mol aus Essigsäure und Äthylalkohol, die aus dem Äthylacetat entstehen.

Beim Durchströmen von Äthylacetat mit Wasserdampf bei 450° durch eine Schicht von **Zinkchromit** (ZnO, Cr₂O₃) betrug die Ausbeute 64% der Theorie⁹.

Aceton kann auch direkt aus *Acetylen* und Wasserdampf erhalten werden. Hierbei entstehen insbesondere bei tiefen Temperaturen (unterhalb 400°) mit den meisten Katalysatoren wechselnde Mengen an *Acetaldehyd*, Äthylacetat und Essigsäure. Wird die Temperatur über 400° erhöht, so nehmen die auftretenden Zwischenprodukte ab, und es tritt Aceton in steigender Menge auf. Diese Verbindungen sind nach KAGAN und Mitarbeitern⁹ Zwischenprodukte der Acetonbildung aus Acetylen, und alle sind, wie auch *Äthylalkohol* und *Di-*

¹ KAGAN, SOBOLEW, LUBERSKY: Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1140 (1935).

² MAILHE: Caoutchouc et Guttapercha **22**, 12937 (1925). — BISCHOFF, ADKINS: J. Amer. chem. Soc. **47**, 807 (1925). — SABATIER, MAILHE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **152**, 669 (1911); **154**, 49 (1912). — MAILHE: Chemiker-Ztg. **34**, 1173, 1182 (1910); **37**, 777 (1913).

³ SABATIER, MAILHE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **152**, 669 (1911); **154**, 49 (1912). — MAILHE: Chemiker-Ztg. **34**, 1173, 1182 (1910); **37**, 777 (1913).

⁴ COLSON: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **147**, 1054 (1908).

⁵ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4) **5**, 480 (1909).

⁶ Bull. Soc. chim. France (4) **11**, 369 (1912).

⁷ MICHIELS: Bull. Soc. chim. Belgique **27**, 227 (1913).

⁸ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **152**, 669 (1911); **154**, 49 (1912).

⁹ KAGAN, SOBOLEW, LUBARSKY: Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1140 (1935).

äthyläther, mit weitgehend gleichen Kontaktstoffen, insbesondere Schwermetallmischkatalysatoren, in Aceton überführbar.

Zinkoxyd¹ bildet Aceton aus Acetylen oberhalb 450° in einer optimalen Ausbeute von etwa 75%. Die Ausbeuten steigen bei Zusatz von **Chrom-**, **Eisen-** oder **Manganoxyd**. Günstig erwies sich ein Gemisch von Zinkoxyd und Manganoxyd im Verhältnis 4:1 (Ausbeute 90% d. Th.)². Die Zersetzungstemperatur wird herabgesetzt, wenn an Stelle der Oxyde die **Vanadate** dieser Metalle Verwendung finden. **Cadmiumvanadat** ist weniger aktiv^{1, 3}.

ZELINSKY und Mitarbeiter⁴ erhielten mit einem **Eisen-Mangan-Katalysator** bei 440° nach nochmaligem Durchleiten der Abgase eine fast quantitative Umsetzung zu Aceton.

Die Überführung von *Acetaldehyd* oder *Äthylalkohol* in Aceton ist mit **Zink-Mangan-** und **Eisen-Mangan-Katalysatoren** in guter Ausbeute möglich⁵.

Zur Ketonisierung von *Diäthyläther* ist außerdem ein Katalysator zur Aufspaltung der Ätherbildung (**Aluminiumhydroxyd**) erforderlich⁶.

7. Aldehyde aus Ameisensäure und Mono-Carbonsäuren.

Die katalytische Bildung von Aldehyden aus einem Gemisch von Ameisensäure und Fettsäuren entspricht formal der Darstellung unsymmetrischer Ketone.

Die Reaktion ist der Darstellung von Aldehyden durch Erhitzen eines Formiats mit dem Salz einer Fettsäure analog.

Titanoxyd, das unterhalb 300° Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser spaltet, ist nach SABATIER und MAILHE⁷ ein geeigneter Kontaktkörper. Sie erhielten bei 300° folgende Aldehydmengen: aus Essig-, Propion- und Buttersäure: 50%, 40% und 55%; aus Isobutter-, Isovalerian- und Isocaprönsäure: 65%, 75% und 80%; aus Capryl- und aus Pelargonsäure: 90% und 85% der berechneten Mengen.

Im allgemeinen nehmen also die Ausbeuten an Aldehyd mit zunehmendem Molekulargewicht der Fettsäure zu.

BISCHOFF und ADKINS⁸ konnten jedoch diese Angaben nicht bestätigen. Es gelang ihnen nicht, mit Essigsäure und Propionsäure die geringsten Ausbeuten an Aldehyd festzustellen. Oberhalb 340° wurde mit Essigsäure Aceton gebildet, unterhalb dieser Temperatur tritt nur Zersetzung der Essigsäure ein. Die Anwendung des Titanoxyds bringt einige Unbequemlichkeiten mit sich. Es ist nur das gefällte Oxyd geeignet, das unterhalb 350° getrocknet werden muß. Auch vermindert der Katalysator schnell seine Aktivität.

Mangan(II)-oxyd⁹ kann das Titanoxyd ersetzen und behält lange Zeit seine katalytische Wirkung bei. **Thoriumoxyd**¹⁰ ist wenig geeignet. Es zersetzt Ameisensäure bei höherer Temperatur als Titanoxyd in komplizierter Weise. Außerdem tritt hier leichter die Bildung symmetrischer Ketone ein. Die Ausbeuten liegen unter 30% der Theorie. Isobutylelessigsäure konnte jedoch zu 65% in den Aldehyd übergeführt werden.

¹ COZZI: Atti X. Congr. int. Chim., Roma **3**, 89 (1938).

² USCHAKOW, ROSENGART: Chem. Zbl. **1935 II**, 3010.

³ PLATONOW, PLATDINA, WELTISTOW: Chem. Zbl. **1935 II**, 502.

⁴ ZELINSKY, USCHAKOW, MISCHAILOW, ARBUSOW: Chem. Zbl. **1935 I**, 3919.

⁵ ZELINSKY, USCHAKOW, MISCHAILOW, ARBUSOW: Chem. Zbl. **1935 I**, 3919; Z. chem. Ind. (russ.) **10**, 63 (1933). — KAGAN, KLIMENKOW: Chem. Zbl. **1933 II**, 1636.

⁶ KAGAN, ROSSINSKAJA, TSCHERNISOW: Chem. Zbl. **1934 II**, 218.

⁷ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **154**, 561 (1912).

⁸ J. Amer. chem. Soc. **47**, 807 (1925).

⁹ SABATIER, MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **158**, 985 (1914).

¹⁰ SABATIER, MAILHE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **154**, 561 (1912).

Kondensation, III. Teil.

Polykondensationen.

Von

E. BARONI, Wien.

Mit 7 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	517
II. Polykondensationen einzelner Stoffe	519
1. Chinone	519
2. Halogenierte Kohlenwasserstoffe	520
III. Polykondensationen zweier Stoffe	520
1. Phenole und Formaldehyd	520
2. Phenole und andere Aldehyde	532
3. Harnstoff und Formaldehyd	533
4. Harnstoff und andere Aldehyde	539
5. Thioharnstoff und Formaldehyd	539
6. Anilin und Formaldehyd	539
7. Arylsulfamide und Formaldehyd	543
8. Weitere Kondensationen von Aminen oder Amidien	543
9. Makrocyclische Ester	544
10. Polyformale cyclischer Natur	544
11. Aromatische Kohlenwasserstoffe und Alkylenhalogenide	545

I. Einleitung.

Die in der organischen Chemie bekannten einfachen Kondensationen dienen als Hilfsmittel zur Synthese vieler wichtiger Stoffe und verlaufen meist ohne besondere Schwierigkeiten. Mit gewissen Einschränkungen kann man diesen Reaktionsvorgang als das Gegenteil von Verseifungsvorgängen ansehen.

Durch den Zusammentritt zweier verschieden gebauter oder auch gleich gebauter Moleküle entstehen unter Abspaltung einer Molekülgruppe, z. B. Wasser, Ammoniak, Chlorwasserstoff usw., Produkte mit einem höheren Molekulargewicht und vollkommen anderen Eigenschaften als die Ausgangsprodukte. Ihre Wiederaufspaltung in die Komponenten scheidet häufig an der Beständigkeit der neu entstandenen Bindungen. Die Moleküle, die somit für eine Kondensation zu höhermolekularen Produkten in Frage kommen, müssen die Fähigkeit zu einer vielgestaltigen Umsetzung besitzen.

Für das Entstehen großer Moleküle stehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten offen; entweder sind die miteinander in Reaktion tretenden Molekülreste sehr groß, oder das entstandene neue Molekül enthält wieder eine kondensations-

fähige Gruppe oder Anordnung, welche mit einer ebensolchen Gruppe eines zweiten Moleküls in der Reaktionsmischung erneut in Kondensation treten kann. Unter Umständen bildet sich dabei wieder ein mit einer kondensationsfähigen Gruppe ausgestatteter Stoff usf. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß die Zahl der kondensationsfähigen Stellen in einem kleinen Molekül ein solches Ausmaß erreicht, daß an verschiedenen Stellen Umsetzungen mit anderen reaktionsfähigen Molekülen eintreten und dadurch Gebilde entstehen, die ihrerseits wieder aktive Stellen aufweisen usf.

Allgemein kann aus diesen Tatsachen abgeleitet werden, daß monofunktionelle Monomere untereinander und bifunktionelle mit monofunktionellen Ausgangsprodukten bei der Reaktion immer nur zu niedermolekularen Produkten führen, während zwei- und mehrfach funktionelle Moleküle bei der Kondensation Polymere mit verhältnismäßig hohen Molekulargewichten liefern.

Unterschiedlich von der Polymerisation führen Polykondensationsprozesse, womit fortlaufende Kondensationsprozesse im soeben besprochenen Sinne zu verstehen sind, fast immer zu stark verzweigt gebauten Produkten, die in ihrem Molekulargewicht bei weitem nicht jene Grenzen nach oben erreichen, wie man sie bei den durch Polymerisation gewonnenen Produkten anzutreffen gewohnt ist.

Die Praxis wählt absichtlich für die Polykondensation häufig Ausgangsstoffe mit mehr als zwei reaktiven Gruppen, um die Voraussetzung für die Bildung möglichst hochmolekularer und stark vernetzter Verbindungen zu schaffen.

Als für Polykondensationsprozesse geeignet anzusehende Stoffe bezeichnet man jene, die neben beweglichen Wasserstoff-, Schwefel- oder Halogenatomen noch Hydroxyl-, Carbonyl- und Aminogruppen enthalten. Nach den vorliegenden Untersuchungen ist anzunehmen, daß zwischen diesen Gruppen oder Atomen bei Kondensationsprozessen keine direkte Umsetzung erfolgt, sondern vorerst nach Anregung der einzelnen Komponenten auf verschiedene Weise sich durch Primärreaktionen Zwischenprodukte labilen Charakters bilden, die nach Umlagerung oder Abspaltung von Molekülanteilen in stabile Endprodukte verwandelt werden. Mitunter wird auch die Isolierung der Zwischenprodukte in der Praxis gewünscht, um durch genaue Lenkung des weiteren Reaktionsverlaufes jeweils geeignete Produkte zu erhalten (Novolake, lösliche Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte).

Der Zerfall der Zwischenprodukte verläuft meist exotherm und liefert dadurch die für neue Primärreaktionen nötige Energie. Der stete Wechsel der einzelnen Vorgänge führt zu immer mehr wachsenden Molekülverkettungen und wird reaktionskinetisch durch die Geschwindigkeit des Entstehens und Zerfalls molekularer Spaltprodukte gesteuert. Somit wird sich durch das Wachsen der Moleküle die Zahl der reaktionsfähigen Stellen je Volumseinheit immer mehr verringern, wodurch die Polykondensation abgebremst oder zum Stillstand gebracht wird. Man kann daher von der Einstellung eines Kondensationsgleichgewichtes sprechen und die dafür gültigen Gesetze in Anwendung bringen. Der Grad der Kondensation hängt von der Gleichgewichtskonstante der Reaktion und der Menge der im System verbliebenen Abspaltungsprodukte ab.

Im gleichen Sinne wie die Kondensationsfähigkeit ist auch der Geschwindigkeitsfaktor durch den Aufbau der Grundmoleküle gegeben.

Durch äußere Einflüsse, wie Wärme, Licht und besonders Kondensationsmittel — abgesehen von der Verwendung von Lösungsmitteln oder Änderung der Kondensationsverhältnisse —, gelingt es, den Polykondensationsprozeß im gewünschten Sinne zu regeln, man kann aber dadurch — wie erwähnt — keinesfalls jene hochmolekularen Produkte (mit einigen Ausnahmen) wie bei Polymerisationen erzielen.

Die Verwendung von Kondensationsmitteln (meist Säuren oder Basen) selbst in geringen Mengen — ist bei den Kondensationsprozessen vielfach angezeigt.

Große Schwierigkeiten in der Bestimmung des Molekulargewichtes von Polykondensaten bereitet die ausgeprägte Unlöslichkeit der Endprodukte, wodurch ein genaues Studium der Reaktion nicht möglich ist. Man beschränkt sich daher auf die eingehende Untersuchung der mehr oder weniger stabilen Zwischenprodukte, um auf diese Weise Aufklärung über den Reaktionsverlauf, vor allem in struktureller Hinsicht zu erhalten.

In Betracht zu ziehen ist noch der in vielen Fällen auftretende Härtungsvorgang, der in einer Molekülvergrößerung (Vernetzung der Molekülketten) besteht und gleichfalls sehr stark äußeren Einflüssen unterliegt.

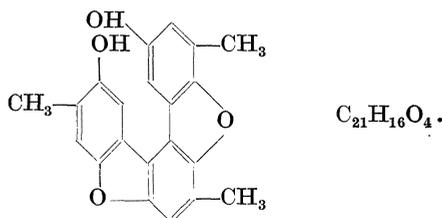
Zum Schluß muß noch der Hinweis gebracht werden, daß manchmal durch Kondensation ein niedermolekulares Produkt gebildet wird, das durch seinen Charakter dazu befähigt ist, reine Polymerisationsreaktionen einzugehen. Derartige Vorgänge lassen dann den Reaktionsverlauf sehr verwickelt erscheinen.

II. Polykondensationen einzelner Stoffe.

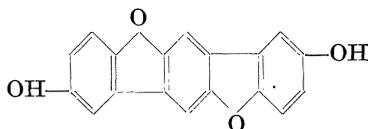
1. Chinone.

Neben Polymerisationsreaktionen sind auch Polykondensationsprozesse bei Chinonen bekannt.

Wird *Toluchinon*¹ 3 Tage lang mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, so erhält man in 30proz. Ausbeute ein trimolekulares Produkt von wahrscheinlich folgender Konstitution:



Unter ähnlichen Bedingungen ergibt *p-Benzochinon*¹ gleichfalls ein Produkt, welches sich aus drei Chinonresten zusammensetzt. Die Verbindung besitzt die Formel $C_{18}H_{10}O_4$ und wahrscheinlich folgende Struktur:



Die Ausbeute beträgt allerdings nur 4%.

Weitere Angaben über die Polykondensation von *2,6-Dimethoxy-p-chinon* (durch Alkali), *m-Xylochinon* (durch Säure), *2,5-Dimethylchinon* (durch Säure), *Methoxy-p-chinon* (durch Alkali), *2,3-Dimethoxychinon* (durch Säure) und α -*Naphthochinon* werden in der gleichen Arbeit gemacht.

Diese Art der Polykondensationsvorgänge steht in enger Beziehung zu den echten Polymerisationsprozessen (siehe Band VII/1), nur wird hier neben rein kondensierenden Einflüssen auch eine *komplexe Hydrierung* und Abspaltung von Wasser durch katalytische Faktoren praktisch studiert¹.

¹ ERDTMANN: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 143, 177, 228 (1933).

2. Halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Durch die katalytische Wirkung von AlCl_3 werden *Benzylhalogenide* unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in hochmolekulare Produkte übergeführt, was am Beispiel des Benzylchlorids¹ gezeigt werden soll:

51 g Benzylchlorid und 0,267 g gepulvertes AlCl_3 werden bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Es entwickelt sich plötzlich HCl , und nach 20 Minuten erhält man eine feste Masse. Das gelbgefärbte Produkt wird mit kochender verdünnter HCl 15 Minuten lang behandelt, mit heißem Wasser gewaschen und schließlich einige Male der Reihe nach mit Alkohol, Äther und Aceton abgespült. Die einzelnen Fraktionen sind:

1. Schwach gelb gefärbtes, amorphes Produkt, unschmelzbar, unlöslich in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, gegen oxydierende Agenzien sehr widerstandsfähig, Ausbeute 16,5 g. Es stellt wahrscheinlich ein vernetztes, dreidimensionales Phenylmethylen dar².

2. Hellbraunes, durchscheinendes Harz, Fp. $70 \div 80^\circ$, löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, CHCl_3 und CS_2 , unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Ketonen. Ausbeute 6,5 g. Das Molgewicht wurde zu 2250 bis 2300 (Benzol, ebull.) gefunden. Das Polykondensat enthält *kein* Chlor².

3. 10,5 g Benzylchlorid werden unverändert zurückerhalten.

Weitere Versuche mit FeCl_3 und SnCl_4 als Katalysatoren werden beschrieben. In diesen Fällen werden die Molgewichte der löslichen Polymeren (Produkt 2) etwas niedriger, die Fpp. höher gefunden.

Auch der Einfluß der Katalysatormenge auf die Ausbeuten an beiden Polykondensaten wird einer genaueren Untersuchung unterzogen, wie aus nachstehender Tabelle 1 ersichtlich ist.

Tabelle 1.

Benzylchlorid Mole	Kondensations- katalysator Mole	Lösungsmittel Mole	Polymeres		Fp. ° C
			Unlösliches	Lösliches	
			g	g	
0,4	0,02 AlCl_3	—	33,5	2,0	$70 \div 80$
0,4	0,002 AlCl_3	CS_2 0,83	12,0	6,5	$80 \div 85$
0,4	0,004 FeCl_3	CS_2 0,83	1,5	22,0	$84 \div 88$
0,4	0,0019 SnCl_4	—	0	28,0	$68 \div 75$

Am *p*-Brombenzylchlorid³ können die gleichen Beobachtungen gemacht werden. Auch hier werden sowohl lösliche als auch unlösliche Kondensate erhalten, wobei erstere Fpp. von $120 \div 135^\circ$ und Molgewichte von $1300 \div 1500$ aufweisen.

Wahrscheinlich wird im Aufbau der Polykondensate die weitere Verknüpfung stets in *o*-Stellung zur Methylengruppe erfolgen, da das in *p*-Stellung befindliche Bromatom auch im Polymeren aufscheint.

III. Polykondensationen zweier Stoffe.

1. Phenole und Formaldehyd.

Die Umwandlung von Phenolalkoholen in harzartige Produkte ist eine schon seit 1843⁴ bekannte Reaktion und wurde von BAEYER im Jahre 1872⁵ in die organische Chemie eingeführt und von diesem Zeitpunkte an einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

¹ JACOBSON: J. Amer. chem. Soc. **54**, 1515 (1932). — Vgl. auch FRIEDEL-CRAFTS: Bull. Soc. chim. France **43**, 53 (1885). — GATTERMANN, KOCH: Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 1622 (1897).

² GATTERMANN, KOCH: Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 1622 (1897). — LIMPRICHT: Liebigs Ann. Chem. **312**, 92 (1900).

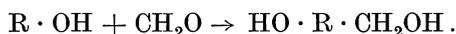
³ Siehe Anm. 1 und BÖESEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **23**, 100 (1904).

⁴ Liebigs Ann. Chem. **48**, 75 (1843). ⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. **5**, 256, 1094 (1872).

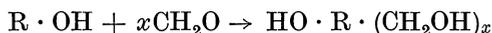
Durch MANASSE und LEDERER¹ wurde erstmals der Einfluß der Wasserstoffkonzentration auf die Bildung von Phenolalkoholen und harzartigen Produkten daraus in den Vordergrund der Betrachtungen gestellt. Eine Bildung von Phenolalkoholen selbst konnte vorher nie beobachtet werden, da stets in *saurer* Lösung gearbeitet worden war, wobei sich bekanntlich *sofort hochmolekulare* Produkte bilden. Erst die Verwendung verdünnter **Alkalien** ermöglichte es, ein genaues Studium der Phenolalkoholbildung als Zwischenreaktion bei der Bildung der Hochmolekularen durchzuführen². Strenggenommen ist nur die Bildung der *Phenolalkohole* und *Dioxyarylmethane* als eigentliche Kondensation anzusprechen, jedoch wird vielfach der Übergang dieser in harzartige Stoffe in den Begriff Polykondensation mit einbezogen.

Die erstmalige Zusammenstellung, aus der ein gewisses System der einzelnen Vorgänge zu ersehen ist, stammt von BAEKELAND und BENDER³. Aus der Aufstellung lassen sich folgende Reaktionsstufen ablesen:

1. Die Bildung von Phenolalkoholen, die im kristallisierten Zustand isoliert werden können:



Bei einem Überschuß von HCHO müßte noch die Bildung von Polyalkoholen nach dem Reaktionsschema



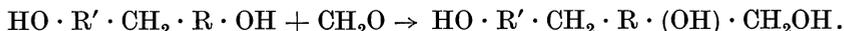
erklärlich sein, wofür aber die vorliegenden Beweise in experimenteller Hinsicht als nicht ausreichend (ausgenommen $x = 2$) angesprochen werden.

2. Die Entstehung von Dioxydiarylmethanen nach folgender Reaktion:



Für diesen Reaktionsverlauf liegen eine größere Anzahl von experimentellen Beweisen vor, denn es gelang die Isolierung von kristallisierten Dioxydiarylmethanderivaten bei der *saurer* Kondensation sowie die Kondensation von Phenolen mit Phenolalkoholen zu Dioxydiarylmethanen⁴.

3. Eine weitere mögliche Reaktion würde die Vereinigung von HCHO mit Dioxydiarylmethanen zu Alkoholen derselben sein:



Irgendwelche Beweise jedoch liegen nicht vor.

4. Eine weitere Stufe in der Gesamtreaktion ist die Ausbildung eines verzweigten Produktes:



5. Als Gesamtreaktion geschrieben, müßte sich folgendes Bild ergeben:



wofür die Untersuchungen über die Bildung vielkerniger Produkte, z. B. aus *p*-Kresol-Formaldehyd-Kondensationen nach KOEBNER⁵, die notwendigen Beweise zu liefern scheinen.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 2409 (1894); J. prakt. Chem. **50**, 223 (1894).

² Vgl. AUWERS und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2524 (1907); Liebigs Ann. Chem. **302**, 115 (1898).

³ Ind. Engng. Chem. **17**, 225 (1925).

⁴ Siehe MEGSON, DRUMMOND: J. Soc. chem. Ind., Trans. **49**, 251 (1930). — MORGAN, MEGSON: Ebenda **52**, 418 (1933). — TRAUBENBERG: Z. angew. Chem. **36**, 515 (1923). — VAN VORHOUT: Chem. Weekbl. **17**, 2 (1920). — KOEBNER: Angew. Chem. **46**, 251 (1933).

⁵ Angew. Chem. **46**, 251 (1933).

Die Molekulargewichtsbestimmungen, die übrigens sehr schwierig durchzuführen sind, da nur geringe Löslichkeit der Produkte vorhanden ist, haben ergeben, daß mit der Menge an HCHO auch die Werte hierfür zunehmen, wodurch die Ausbildung längerer Ketten wahrscheinlich gemacht wird. Eingehende experimentelle Versuche sowie wichtige Berechnungen in dieser Richtung liegen vor¹.

Auf Grund der substitutionsfähigen Wasserstoffatome im Benzolkern unterscheidet man verschiedene Typen von Phenolen, die nach den Regeln der Substitution HCHO in *o*- oder *p*-Stellung anlagern.

Typ 0: Sämtliche Wasserstoffatome in *o*- und *p*-Stellung sind besetzt, das Phenol reagiert mit HCHO nicht und ist daher zur Kondensation ungeeignet.

Typ 1: z. B. *2,4-Xylenol*. Dieses kondensiert mit nur einem Molekül HCHO und liefert Produkte mit den Eigenschaften eines Novolaks (siehe Tabelle 2).

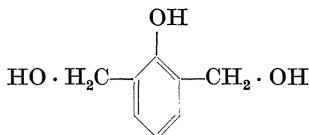
Typ 2: z. B. *o*- und *p*-Kresol. Beide nehmen je 2 Moleküle HCHO unter Bildung von Phenoldialkoholen auf, welche bei weiterer Kondensation in schwach härtbare Produkte übergehen. Sonderbarerweise zeigen Phenole, welche in diese Gruppe gehören, wie *Thymol*, *Carvacrol*, *Naphthole*, praktisch die gleichen Eigenschaften wie Phenole vom Typ 1.

Typ 3: *Phenol*, *m*-Kresol, *3,5-Xylenol*. Können theoretisch drei Moleküle HCHO anlagern, was jedoch nicht der Fall ist. Das dritte Molekül wird meist nicht oder nur sehr schwer aufgenommen, man erhält fast stets nur den Dialkohol als Zwischenprodukt.

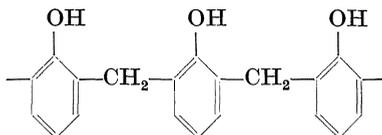
Die nachstehende Übersicht (Tabelle 2) vermittelt die Reaktionsverhältnisse und zeigt die mögliche Entstehung der einzelnen Produkte als Grenzfälle an. Als Grundlage hierfür wurden die Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten und die verschiedenen Kondensationsmittel genommen.

Es folgen anschließend die bei den einzelnen Phenolen bisher bekannt gewordenen Zwischenstufen in der Bildung von Phenolalkoholen, Dioxydiarylmethanen und ihre weiteren Umsetzungen bzw. Kondensationsprozesse unter weitgehender Berücksichtigung der dabei wirksamen H- und OH-Ionen.

Phenol. Mit *Formaldehyd* in Anwesenheit von MgO tritt eine *exotherme* Reaktion ein, und es bildet sich die Metalloxydverbindung des *o,o'*-Phenoldialkohols. Durch vorsichtige Zersetzung derselben gelingt es, den freien Dialkohol aus Wasser in reiner Form zu erhalten (Fp. 145°, Triacetat Fp. 87°.²



Bei Zusatz von Säure findet unter HCHO-Abspaltung *sofortiger* Übergang in ein Harz von wahrscheinlich folgender Bauart:

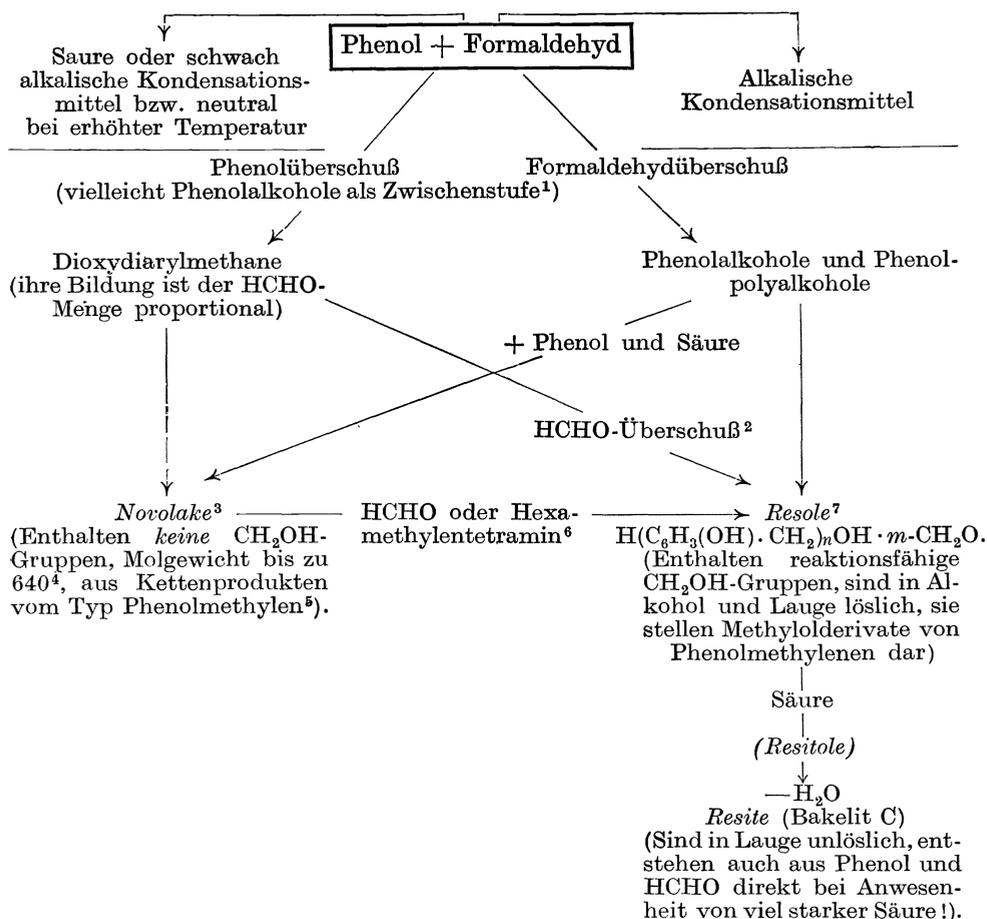


statt.

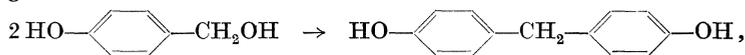
¹ Siehe Anm. 5, S. 521, und POLLAK, RIESENFELD: *Z. angew. Chem.* **43**, 1129 (1930). — WANSCHIEDT: *Chem. Zbl.* **1938 II**, 189. — DE BOËR, HOUWINK, CUSTERS: *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **52**, 709 (1933).

² SEEBACH: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **72**, 1635 (1939).

Tabelle 2.



Weiter gelingt es zu zeigen, daß mit *HCHO* in saurer Lösung eine *Novolakbildung* eintritt, bei der *p,p'*-Dioxydiphenylmethan als isolierbares Zwischenprodukt aufscheint, was man durch Destillation im Vakuum in reiner Form nachweisen kann. Ob dabei als Vorstufe die Bildung von *p*-Oxybenzylalkohol notwendig ist:



muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

¹ Zum Beispiel MEGSON: J. Soc. chem. Ind. **52**, 415, 418, 420 (1933).

² Siehe BURES, MASÁREK: Chem. Zbl. **1937 I**, 1291.

³ Sind bei gewöhnlicher Temperatur hart, in organischen Lösungsmitteln löslich, werden in der Wärme bildsam und auch flüssig, gehen jedoch dabei nicht in den Bakelit-C-Zustand über. ⁴ KOEBNER: Angew. Chem. **46**, 251 (1933).

⁵ MEGSON: Trans. Faraday Soc. **32**, 336 (1936).

⁶ Nach KOEBNER: Chemiker-Ztg. **54**, 619 (1930). — SEEBACH: Ebenda **63**, 69 (1939). — Nach SEEBACH soll beim weiteren Härtungsvorgang kein Wasser abgespalten werden.

⁷ Zähflüssige bis harte Massen, die durch weitere Wärmebehandlung oder einen Zusatz von *HCHO* in unschmelzbare und in organischen Lösungsmitteln unlösliche Produkte übergehen (Resite). Resole sind somit im Gegensatz zu den Novolaken „selbsthärtend“.

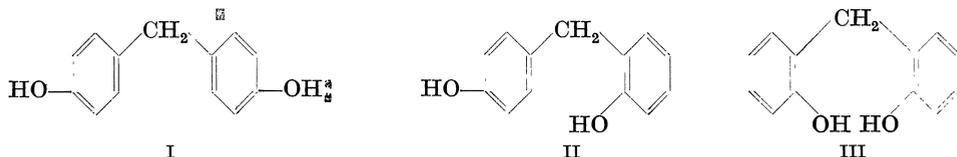
In **alkalischer Lösung** erhält man gleichfalls einen *Novolak*, aus dem sich im Vakuum durch Destillation ein *o,p*-Dioxydiphenylmethan isolieren läßt.

Beides sind nur *Grenzfälle*, d. h. daß in jedem Falle beide Produkte entstehen, jedoch eines davon der Menge nach überwiegt. Wird NH_4Cl oder NH_3 als Kondensationsmittel benützt, so beträgt das Verhältnis *p,p*-Dioxydiphenylmethan : *o,p*-Dioxydiphenylmethan 50 : 50¹.

Es ist aus dieser Darlegung ersichtlich, welchen Einfluß das Kondensationsmittel auf die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Wasserstoffatome im aromatischen Kern ausübt und wie dadurch auch der weitere Weg in der Kondensation in bestimmte Richtung gelenkt wird. Selbstverständlich spielen (siehe Tabelle 2) die *molaren* Verhältnisse der Reaktionspartner dabei eine wesentliche Rolle.

Bei Reaktion zweier Mole *Phenol* und zweier Mole *HCHO* in **alkalischer Lösung** unterhalb 60° bleibt 1 Mol Phenol *unverändert* zurück, während sich 1,3-Dimethylol-4-oxybenzol bildet², was im gewissen Sinne im Gegensatz zur Beobachtung von SEEBACH³ steht, der ein 1,3-Dimethylol-2-oxybenzol erhält.

Von den beim Phenol möglichen Dioxydiarylmethanen I, II und III konnten die Produkte I und II aus Novolaken isoliert und mit den synthetischen Pro-



dukten identifiziert werden, während das Diarylmethan III nur in der Xanthenform existiert und in den harzartigen Polymeren nie gefunden wurde⁴. Beim Produkt II konnte auf experimentellem Wege eine Beziehung zwischen Kondensationszeit und Ausbeute festgestellt werden⁵.

Ein näher studiertes Beispiel einer Novolakbildung soll an dieser Stelle angeführt werden⁶:

500 g *Phenol*, 323 g 32proz. *HCHO* werden mit 0,5 g **konzentrierter HCl** 10 Stunden am Wasserbad erhitzt. Nach 6 Stunden ist fast kein freier *HCHO* und nur mehr 9% freies Phenol vorhanden.

Durch Wasserdampfdestillation wird am Ende der Reaktion das freie Phenol entfernt und das entstandene Harz durch Trocknen (90 ÷ 150° bei 20 mm, 100 Stunden) vollkommen entwässert.

Das Endprodukt zeigt einen Fp. von 90 ÷ 125°, ist in Alkohol, Aceton und Pyridin löslich und besitzt ein Molekulargewicht von 645 bzw. 639 (Rast). Die fraktionierte Fällung in alkoholischer Lösung führt zu Produkten mit Molekulargewichten von etwa 210 ÷ 1290. Eine Fraktionierung durch Extraktion mit Lauge (Löslichkeit durch den Phenolcharakter und die Molekülgröße bedingt) führt zu Produkten, die ein Molgewicht von 200 ÷ 980 aufweisen.

¹ SEEBACH: Atti X Congr. int. Chim., Roma 4, 199 (1938); Kunststoffe 27, 287 (1937). — Darstellung siehe LOSSEW, ANDRIANOW, FEDOTOWA: Chem. Zbl. 1938 II, 1587. — Siehe auch STÄGER: Helv. chim. Acta 14, 285 (1931).

² KOEBNER: Angew. Chem. 46, 251 (1933).

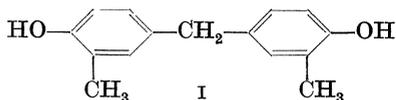
³ Siehe Anm. 1 und Anm. 6, S. 523.

⁴ MEGSON, DRUMMOND: J. Soc. chem. Ind., Trans. 49, 251 (1930). — Vgl. dazu ZINKE, ZIEGLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 541 (1941). — HANUS: J. prakt. Chem., N. F. 158, 245 (1941).

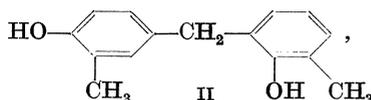
⁵ MEGSON: Trans. Faraday Soc. 32, 336 (1936).

⁶ WANSCHIEDT, ITENBERG, ANDREJEWA: Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1900 (1936).

o-Kresol (Typ 2). Von den drei möglichen Dioxydiarylmethanen sind zwei bekannt:



4, 4'-Dioxy-3, 3'-dimethyldiphenylmethan

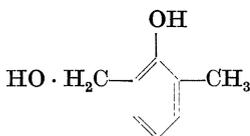
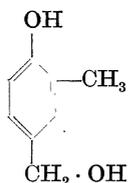


4, 2'-Dioxy-3, 3'-dimethyldiphenylmethan

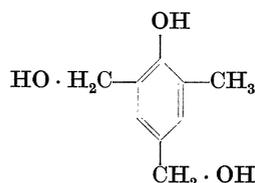
wobei das erstere *vorwiegend* in **saurer** Lösung gebildet wird¹. Das letztere Produkt konnte SEEBACH² bei der im **alkalischen** Medium durchgeführten Reaktion von *o*-Kresol mit HCHO beobachten.

Das von ZINKE³ aus *o*-Kresol und HCHO in Anwesenheit von **Alkali** erhaltene 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-5,5'-dimethylol-diphenylmethan stellt nichts anderes als den entsprechenden Dialkohol des Diphenylmethans I dar.

Bei der Reaktion *äquimolekularer* Mengen *o*-Kresol und HCHO in **alkalischer Lösung** entstehen die zwei theoretisch möglichen Monoalkohole



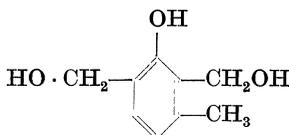
und ein Dialkohol



Ihre Struktur wurde über die synthetisch erhältlichen Aldehyde bewiesen⁴.

Die Diphenylmethanderivate z. B. Bis-(4,5'-dioxy-3,5-dimethylphenyl)-methan entstehen in guter Ausbeute aus 1 Mol Monoalkohol und 1 Mol Dialkohol durch längere Einwirkung aufeinander⁴.

m-Kresol (Typ 3). Bei Einwirkung von HCHO in Anwesenheit von **MgO** läßt sich die Bildung eines 2,6-Dimethylol-*m*-kresols vom Fp. 113 ÷ 118⁰ (in kristallisierter Form aus der MgO-Verbindung) beobachten, welches durch Erhitzen oder bei Einwirkung von Säure *sofort* zu einem Harz kondensiert⁵.



In **saurer** Lösung wird die Entstehung eines *Novolakes*, aus dem sich 4,4'-Dioxy-2,2'-dimethyldiphenylmethan isolieren läßt, beobachtet, während in schwach **alkalischer** Lösung sich ein 4,2'-Dioxy-2,4'-dimethyldiphenylmethan bildet, was im Einklang zu den bei Phenol und *o*-Kresol beobachteten Erscheinungen steht⁶.

Insgesamt wären sechs Dioxydiarylmethane möglich, wovon die oben angeführten sicher nachgewiesen wurden, während zwei weitere durch Abbaureaktionen — allerdings ohne genaue Aufklärung der Struktur — erhalten werden konnten⁷.

¹ MEGSON, DRUMMOND: J. Soc. chem. Ind., Trans. **49**, 251 (1930). — MEGSON: Trans. Faraday Soc. **32**, 336 (1936).

² Atti X Congr. int. Chim., Roma **4**, 199 (1938).

³ ZINKE, HANUS, ZIEGLER: J. prakt. Chem., N. F. **152**, 126 (1939); **153**, 327 (1939).

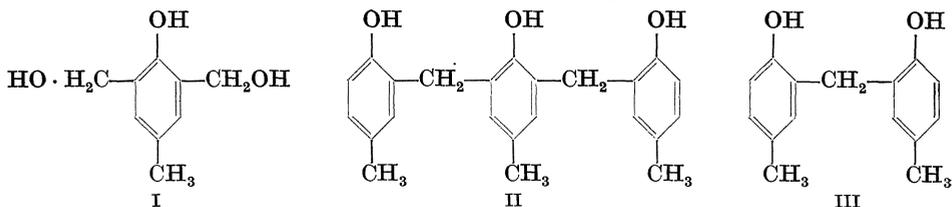
⁴ HANUS: J. prakt. Chem., N. F. **155**, 317 (1940).

⁵ SEEBACH: Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1635 (1939).

⁶ SEEBACH: Atti X Congr. Chim., Roma **4**, 199 (1938).

⁷ MEGSON, DRUMMOND: J. Soc. chem. Ind., Trans. **49**, 251 (1930). — Vgl. HARDEN, REITH: J. Amer. chem. Soc. **54**, 4325 (1932).

p-Kresol (Typ 2). Aus *p*-Kresol und *HCHO* erhält man in Anwesenheit von **Lauge**, **Aminen** oder **NH₃** den *p*-Kresoldialkohol vom Fp. 130°.¹ Bei Zusatz von **HCl** jedoch reagieren beide Komponenten unter Bildung von Dioxydiarylmethanen.



Zum Beispiel: 1000 g *p*-Kresol und 250 g 30proz. *HCHO* werden auf 50° erwärmt und 25 ccm konzentriertes **HCl** zugesetzt. Nach Abkühlen der heftig reagierenden Masse wird mit Benzin (1500 ccm) vermischt. Es kristallisiert (etwa 100 g) die Dreikernverbindung [4-Oxy-3,5-bis-(6-oxy-3-methylbenzyl)toluol] (II) aus. Das Filtrat liefert nach Entfernen des Benzins, Wassers und überschüssigen *p*-Kresols im Vakuum (etwa 150 g) die Zweikernverbindung (Fp. 126°, Kp. 240°/15 mm) 6,6'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenylmethan (III), während der im Kolben verbleibende Rest hochmolekulare Kondensationsprodukte enthält.

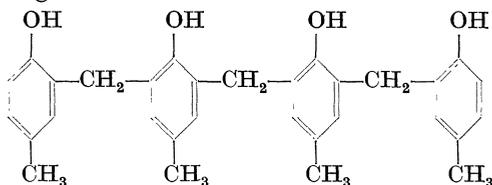
Das Produkt II kann auch auf folgende Weise dargestellt werden: 168 g *p*-Kresoldialkohol (1,2',6'-Trioxy-2,4,6-trimethylbenzol) werden in 1000 g *p*-Kresol gelöst und mit 20 ccm konzentrierter **HCl** versetzt. Unter starker Selbsterwärmung tritt Reaktion ein. Nach dem Abkühlen werden 1000 ccm Benzin zugesetzt und nach 24 Stunden der entstehende Niederschlag aus Eisessig umkristallisiert. Das Produkt ist die reine Dreikernverbindung II.

Hiermit ist der Beweis für die Entstehung von Phenolpolyalkoholen als Zwischenstufe bei der Novolakbildung beim *p*-Kresol erbracht (siehe Tabelle 2)².

Aus der Zweikernverbindung III kann bei Einwirkung von *HCHO* im alkalischen Medium der entsprechende Dialkohol 5,5'-(Dioxymethyl)-6,6'-dioxy-3,3'-dimethyldiphenylmethan vom Fp. 148,5° erhalten werden².

Weiter lassen sich noch folgende Verbindungen, die eine Bestätigung für die in Tabelle 2 festgelegten Reaktionsformen erbringen, isolieren:

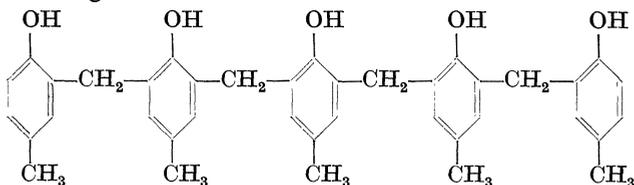
Vierkernverbindung:



Fp. 173°.

aus der Verbindung III und *HCHO* zu erhalten.

Fünfkernverbindung:



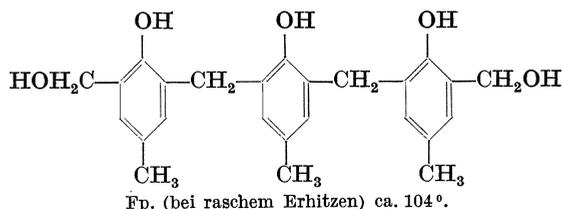
Fp. 202°-206°.

¹ AUWERS: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 2537 (1907). — ULLMANN, BRITNER: Ebenda 42, 2540 (1909). — KOEBNER: Chemiker-Ztg. 54, 619 (1930); Angew. Chem. 46, 251 (1933). — HOLMES, MEGSON: J. Soc. chem. Ind., Trans. 52, 415 (1933).

² KOEBNER: Angew. Chem. 46, 251 (1933).

aus dem Dialkohol der Verbindung II und *p*-Kresol mittels HCl oder aus *p*-Kresoldialkohol (I) und der doppelten Menge der Zweikernverbindung III mit HCl darzustellen.

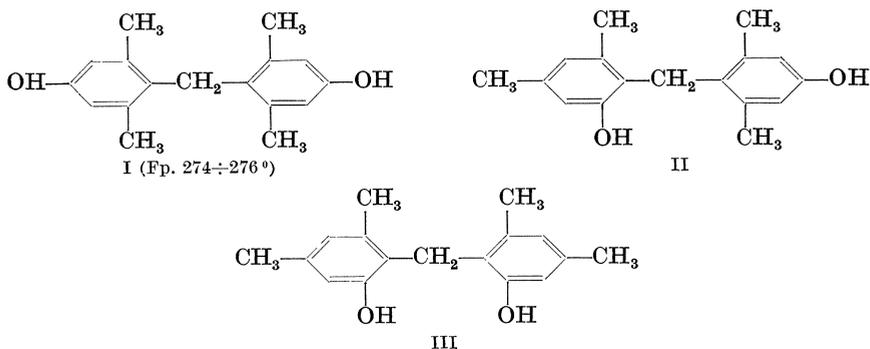
Dialkohol der Dreikernverbindung II:



aus Verbindung II mit HCHO und Lauge erhältlich.

Die *Novolakverbindungen* des *p*-Kresols, die nach KOEBNER¹ Molekulargewichte von 230–640 aufweisen, zeigen eine starke Tendenz zu *kristallisieren*, was für die technische Verwertung außerordentlich nachteilig ist, eine Tatsache, die durch Erfahrung schon lange bekannt war. SEEBACH² konnte aus den sowohl sauer als auch alkalisch kondensierten Novolaken nur ein Dioxydiarylmethan, und zwar die Verbindung III, isolieren, die auch MEGSON³ bei seinen Versuchen gefunden hatte.

1,3,5-Xylenol (Typ 3). Von den drei möglichen Dioxydiarylmethanderivaten



konnten sämtliche durch saure Kondensation erhalten und rein dargestellt werden⁴. Der dem Produkt I entsprechende Dialkohol wurde von AUWERS⁵ auf synthetischem Wege durch alkalische Kondensation mit HCHO erhalten.

1,3,4-Xylenol (Typ 2). Auch hier konnten die drei möglichen Dioxydiarylmethane auf synthetischem Wege erhalten werden⁶.

1,2,6-Xylenol (Typ 1). Dioxydiarylmethane sind hier nur einer Form bekannt und von GRANGER⁶ isoliert worden.

β-Naphthol (Typ 2). Gibt mit HCHO und Eisessig Methylene-di-*β*-naphthol vom Fp. 188⁰⁷.

Hydrochinon. Bei Einwirkung eines großen Überschusses von Lauge kondensieren sich 1 Mol *Hydrochinon* und 2 Mol HCHO zu 2,5-Dioxydimethylhydro-

¹ Angew. Chem. **46**, 251 (1933).

² Atti X Congr. int. Chim., Roma **4**, 199 (1938).

³ Trans. Faraday Soc. **32**, 336 (1936).

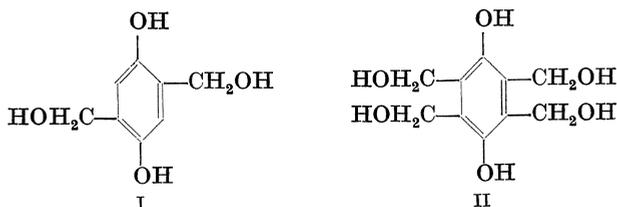
⁴ MORGAN, MEGSON: J. Soc. chem. Ind., Trans. **52**, 418 (1933).

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2537 (1907).

⁶ Ind. Engng. Chem. **29**, 1305 (1937).

⁷ HOSAEUS: Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 3213 (1892). — GRANGER: Ind. Engng. Chem. **29**, 1305 (1937).

chinon (I), während mit 4 Molen $HCHO$ der Tetraalkohol (2, 3, 5, 6-Tetraoxymethylhydrochinon, II) entsteht. Beide Produkte sind leicht härtbar¹.



Guajacol (Typ 2). Bei saurer Kondensation beobachtet man die Bildung eines Öles, aus dem sich 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethoxydiphenylmethan (Fp. $107 \div 108^0$) und 4,2'-Dioxy-3,3'-dimethoxydiphenylmethan (Fp. $119 \div 120^0$) (siehe beim Phenol usw.) isolieren lassen. Beide geben mit *Hexamethylentetramin* unschmelzbare, harzartige Produkte².

Durch Alkalien wird eine Bildung von Guajacolmono- und -dialkoholen bewirkt, daneben entsteht auch 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dioxy-5,5'-(dioxymethyl)diphenylmethan. Letzteres kann sich nur aus dem entsprechenden Dioxydiarylmethan, dem 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethoxydiphenylmethan mit $HCHO$ gebildet haben².

- Maßgebend für die Harzbildung bei Phenol-Aldehyd-Kondensationen sind:
1. die relative Geschwindigkeit der Anlagerung (von $HCHO$ an die Phenole),
 2. die nachfolgende Kondensation und
 3. das Ausmaß der Anlagerung.

Der letzte Punkt ist der wichtigste Faktor, denn er ist bestimmend für das Eintreten einer Harzbildung.

Die drei Teilvorgänge der Reaktion werden durch die *strukturellen* Verhältnisse, durch die *Konzentration*, durch die *Temperatur* und durch das *Kondensationsmittel* (Katalysator) gesteuert. Demgemäß wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion in Abhängigkeit zur Temperatur, zum Katalysator und zur Konzentration bzw. zum Verdünnungsmittel stehen.

Alkalische Kondensationsmittel. Bei Anwesenheit von Alkali verläuft die Verharzung³ der Phenolalkohole wesentlich langsamer als ihre Bildung, besonders in Fällen, wo äquimolekulare Mengen zum Einsatz kommen. In diesem Falle der direkten Kondensation greifen beide Reaktionen wenig ineinander und können daher leicht unterschieden werden, was für das Studium der Vorgänge auf experimentellem Wege besonders wichtig ist.

Mit größeren $HCHO$ -Mengen wird für die vollständige Anlagerung längere Zeit beansprucht (langsamere Phenolalkoholbildung), so daß durch den gleichmäßig rascheren Ablauf der Verharzung ein Ineinandergreifen beider Reaktionsstufen stattfindet, wodurch eine einwandfreie Unterscheidung unmöglich oder sehr erschwert wird.

Im Gegensatz zur Kondensation bzw. Anlagerung im sauren Medium steht das Ausmaß der Vereinigung von Phenol und $HCHO$; aus Reaktionslösungen mit gleichen molaren Mengenverhältnissen nimmt das Phenol mehr $HCHO$ auf als unter sauren Bedingungen, d. h. die Polyalkoholbildung ist weit stärker ausgeprägt. Dies sind jedoch nur allgemeine Richtlinien, da hier die strukturelle Beschaffenheit der einzelnen Phenole nicht in Betracht gezogen wird.

¹ v. EULER, ADLER, GIE: Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B. 14, Nr. 9, 1 (1940).

² v. EULER, ADLER, FRIEDMANN: Chem. Zbl. 1940 I, 3580.

³ HANUS: J. prakt. Chem., N. F. 158, 245 (1941).

In stark alkalischen Medien wirkt das Alkali *auch* als *Lösungsmittel* für alle Phenole (Phenolatbildung), was besonders bei den schwer löslichen Phenolen wichtig ist, und führt dadurch zu einer praktisch homogenen Reaktion, in der das Alkali gleichzeitig als Katalysator wirkt. Schwaches Alkali wirkt *nur* katalytisch.

In beiden Fällen werden *gleiche* Ergebnisse erhalten, jedoch ergeben sich bei der Phenolatmethode verschiedene Folgerungen in praktischer Hinsicht. Das

Harz wird in den ersten Stadien der Reaktion in Anwesenheit von starken Basen in Lösung gehalten (Lösungseffekt der gebildeten Phenolalkohole), eine Fällung tritt erst ein, wenn die wachsende Harzkonzentration den Lösungseffekt der abnehmenden Phenolalkoholkonzentration überschreitet.

Das Harz fällt in flüssiger Form an und enthält größere Mengen von Phenolalkoholen, deren Verharzung nunmehr sowohl in der wässrigen als auch in der Harzphase weiterschreitet (vgl. Abb. 1).

GRANGER hat die Verharzungsgeschwindigkeit einzelner Phenole mit HCHO, äquimolekulare Mengen mit $\frac{1}{2}$ Äquivalent n-NaOH bei 100° untersucht und dabei folgende Zeiten (in Minuten) festgestellt¹:

Phenol	}	360,	3,4-Xylenol 120,	}	60,	<i>m</i> -Kresol 35,
<i>p</i> -Kresol						
2,5-Xylenol	}	4.				
Carvacrol						
α -Naphthol						
3,5-Xylenol						

Mit der *wertmäßigen Wirksamkeit* der einzelnen Katalysatoren im Zusammenhang mit der Struktur des betreffenden Phenols haben sich eingehend HOLMES und MEGSON² beschäftigt.

Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit benutzten die genannten Verfasser die Verharzungszeit, worunter sie die Zeit bis zum Auftreten einer bleibenden Trübung unter bestimmten Bedingungen (0,4 g Mole Phenol, 40 proz. HCHO (0,6 g Mole) mit dem Katalysator mischen, im Kolben (175 ccm) am siedenden Wasserbad) verstehen.

In den nachfolgenden Abbildungen mögen die einzelnen Versuchsergebnisse veranschaulicht werden.

Bei Verwendung von **Aminen** als Katalysator der Kondensation sinkt — wie Abb. 2 und 3 zeigen — die Reaktionsfähigkeit vom 1,3,5-Xylenol über *o*- und

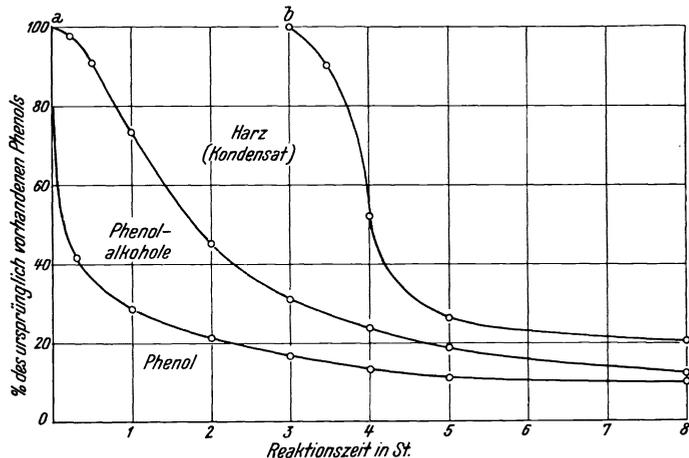


Abb. 1. Reaktionsbild bei der Reaktion äquimolekularer Mengen Phenol und HCHO mit $\frac{1}{20}$ seines Äquivalents an n-NaOH.

¹ Ind. Engng. Chem. **29**, 1305 (1937).

² J. Soc. chem. Ind., Trans. **52**, 415 (1933).

m-Kresol und Phenol bis zum *p*-Kresol ab. Daraus ersieht man deutlich die durch die Anzahl und verschiedene Stellung der Methylgruppen hervorgerufene Reaktionsfähigkeit hinsichtlich der Geschwindigkeit der HCHO-Anlagerung und anschließende Resol- bzw. Novolaktbildung.

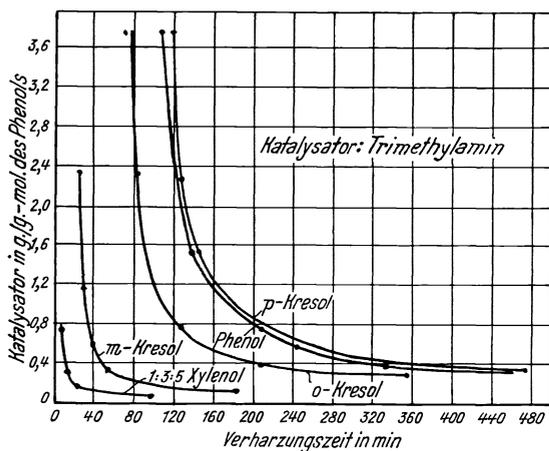


Abb. 2.

Die durch Pyridin bewirkte Kondensation zeigt ein ähnliches Bild, jedoch fällt das *o*-Kresol in die gleiche Reihe wie das *p*-Kresol (Abb. 4).

Mit Ammoniak als Katalysator lassen sich die Verharzungszeiten der einzelnen Phenole sehr schön unterscheiden, wie aus Abb. 5 hervorgeht.

Bei *m*-Kresol-HCHO-Kondensationen wurden verschiedene Katalysatoren auf ihre Wirksamkeit (nach der Verharzungszeit ermittelt) untersucht und z. B. folgendes festgestellt:

Unter den oben erwähnten Versuchsbedingungen werden mit 0,75 g Katalysator folgende Werte für die Verharzungszeiten (in Minuten) erhalten:

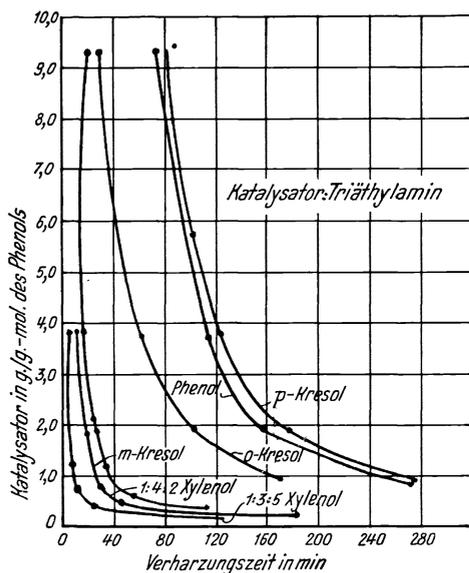


Abb. 3.

Ammoniak	34 ¹
Methylamin	26
Äthylamin	49
<i>n</i> -Propylamin	101
Benzylamin	300
Äthylendiamin	22
	(0,375 g)
Hexamethylentetramin	32
Dimethylamin	16,5
Diäthylamin	53
Di- <i>n</i> -propylamin	83
Dibenzylamin	270
Trimethylamin	36
Triäthylamin	43,5
Pyridin	250
NaOH	27,5
KOH	29
LiOH	24,5

Wie aus Abb. 6, wo die *m*-Kresol-HCHO-Kondensationen bzw. die einzelnen Verharzungszeiten für die verschiedenen Katalysatorkonzentrationen festgehalten sind, hervorgeht, kreuzen bei primären und sekundären Basen die Kurven jene mit tertiären Basen, eine Erscheinung, die man mit der Reaktionsfähigkeit der ersteren mit HCHO in Zusammenhang bringen kann².

¹ Vgl. KLAASSENS, HOUWINK: Messung der Kondensationsgeschwindigkeit von Phenolformaldehydharzen mit NH₃ als Kondensationsmittel. Kolloid-Z. 76, 217(1936). Auch die Verwendung von organischen Basen quaternärer Natur ist versucht worden, z. B. E. P. 521 799.

² Vgl. z. B. BRUSON: J. Amer. chem. Soc. 58, 1741 (1936).

Weitere genaue Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur — mit Ausnahme einer einzigen Arbeit¹ — liegen nicht vor.

Zusammenfassend lassen sich bei der Kondensation im **alkalischen** Medium nachstehende Tatsachen festhalten:

1. Die *Menge* von HCHO zu Phenol für die Phenolalkoholbildung ist

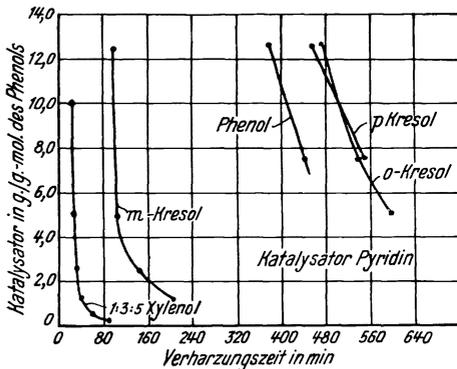


Abb. 4.

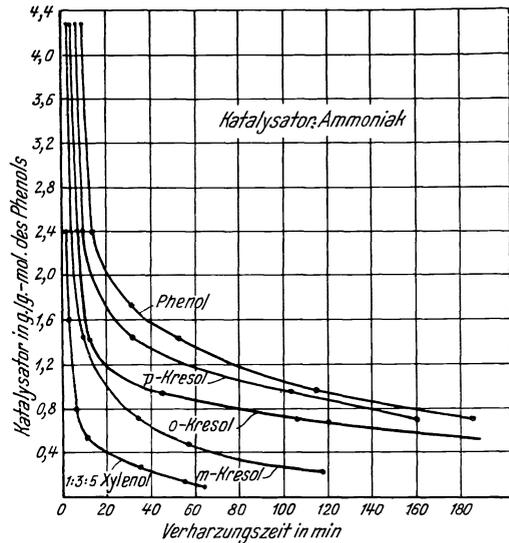


Abb. 5.

bedeutend höher als den äquimolekularen Verhältnissen entspricht,

2. der Eintritt des restlichen Phenols in die Harzbildung findet nur *allmählich* statt,

3. es besteht ein deutlicher *Unterschied* in der Geschwindigkeit der Phenolalkoholbildung und deren Verharzung (Kondensation)² und

4. die Verharzung mit Alkali oder Base als Katalysator allein erfolgt in derselben Zeit wie bei der Phenolatmethode, wo das Alkali außerdem als *Lösungsmittel* wirkt.

Saure Kondensationsmittel³. In saurer Lösung sind die beiden Reaktionsstufen der Anlagerung von HCHO an das Phenol und die Kondensation der gebildeten Phenolalkohole *nicht* so genau zu unterscheiden wie bei der durch Alkali oder Basen katalysierten Reaktion.

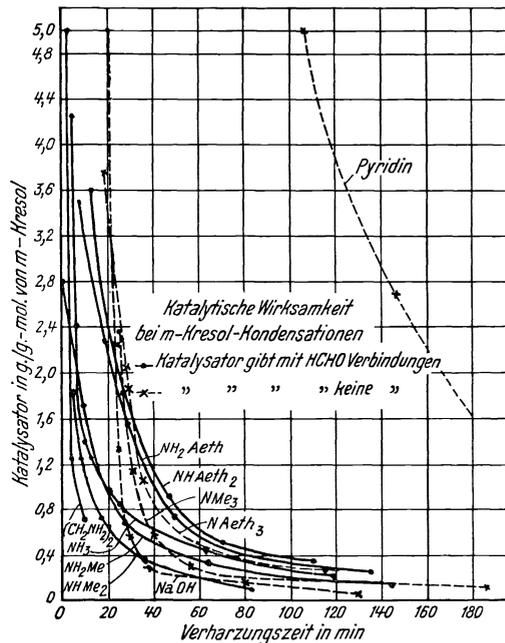


Abb. 6.

¹ SSOKOLOW, PLAUD: Chem. Zbl. 1934 II, 2752.

² Vgl. die neueren Untersuchungen über die erste Stufe des Verharzungsprozesses, wonach eine ätherartige Verknüpfung von Dialkohol-Molekülen eintritt. HANUS: J. prakt. Chem. N. F. 152, 126 (1939); 153, 327 (1939); 158, 245 (1941).

³ KLEEBERG: Liebigs Ann. Chem. 263, 283 (1891). — GRANGER: Ind. Engng. Chem. 29, 1305 (1937). — KLEEBERG: Ebenda 29, 860 (1937).

Bei der durch H-Ionen hervorgerufenen Verharzung ist die Geschwindigkeit der Reaktion proportional der Konzentration derselben, so daß man bei sehr hoher Säurekonzentration einen explosionsartigen Charakter der Reaktion beobachten kann. Bei der sauren Kondensation gehen größere Mengen HCHO verloren, was bei der durch Basen bedingten Reaktion nicht der Fall ist. Zum Beispiel werden aus einer äquimolekularen Reaktionsmischung bei Anwesenheit von Säure geringere Mengen als berechnet an HCHO aufgenommen, und das entstehende Produkt weist den Charakter eines Novolaks auf.

Genauere Untersuchungen über die Wirksamkeit saurer Kondensationskatalysatoren wurden von MEGSON¹ vorgenommen und bewiesen, daß sie qualitativ ihrer Stärke entsprechen. Die Reihenfolge der verschiedenen Phenole in ihrer Reaktionsfähigkeit mit HCHO und der anschließenden Harzbildung ist sowohl bei der sauren als auch alkalisch katalysierten Reaktion vollkommen gleich. Die Genauigkeit der Untersuchungen leidet sehr unter den Überlagerungen der einzelnen Reaktionsstufen, obwohl in letzter Zeit durchgeführte Leitfähigkeitsmessungen während der Reaktion von sauren bzw. alkalischen Phenol-Formaldehyd-Gemischen es möglich erscheinen lassen einen genaueren Einblick in den Reaktionsmechanismus zu gewinnen¹.

2. Phenole und andere Aldehyde.

Von weiteren Kondensationsreaktionen verschiedener Phenole und Aldehyde wird in der Literatur berichtet, jedoch in keinem Falle genaue Angaben über die verschiedenartige Wirksamkeit einzelner Kondensationsmittel gemacht.

Phenol und Butyraldehyd. Phenol und Butyraldehyd gibt mit 0,2 ÷ 1% HCl ein lösliches und schmelzbares Harz².

Phenol und Crotonaldehyd. Phenol und Crotonaldehyd im molaren Verhältnis 1 : 3 liefern sowohl in Anwesenheit von Säure als auch von Basen harzähnliche Produkte³.

Phenol und Benzaldehyd. 47 g (1 Mol) Phenol und 39,25 g (0,75 Mol) Benzaldehyd werden mit 1% HCl (auf Phenol bezogen) 30 Minuten lang gekocht und das entstehende harzartige Produkt bei 150° getrocknet. Das Endprodukt zeigt den Charakter eines Novolaks. Die Ausbeute beträgt 140% auf Phenol bezogen.

Der Novolak läßt sich bei 205° teilweise zersetzen und gibt 41,1 g Destillat, welches zu 38% aus Phenol und zu 31% aus Benzaldehyd besteht.

Der mit Wasserdampf gereinigte Novolak zeigt einen Fp. 110° und das Molekulargewicht 191 (Rast) bzw. 147 (kryoskopisch). Es scheint daher ein Gemisch von *o*- und *p*-Oxydiphenylcarbinol vorzuliegen, wofür auch die Elementaranalyse sprechen würde.

Bei gleichen molaren Mengen von Phenol und Benzaldehyd werden beim zweistündigen Kochen mit HCl die selben Ergebnisse erzielt.

Ammoniak als Kondensationsmittel wirkt *ähnlich* wie HCl, jedoch ist die Ausbeute viel geringer (Reaktion des Ammoniaks mit Benzaldehyd dürfte die Ursache sein)⁴.

Phenole und Furfurol. Durch saure oder basische Kondensationsmittel erhält man unter wechselnden Bedingungen meist dunkel gefärbte, harzartige Produkte, die unter Umständen für lacktechnische Zwecke Verwendung finden⁵.

¹ J. Soc. chem. Ind., Trans. **57**, 189 (1938). — MANEGOLD, PETZOLDT: Kolloid-Z. **95**, 59 (1941).

² LOSSEW, KOTRELEW, FEGINA: Chem. Zbl. **1938 II**, 604.

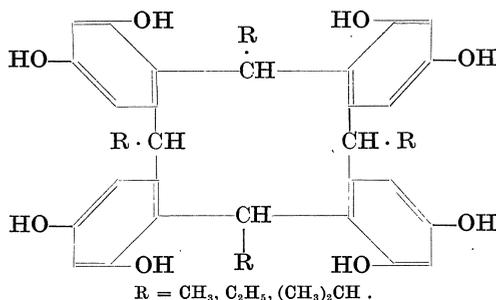
³ MAKSOROW, ANDRIANOW: Chem. Zbl. **1934 I**, 2361.

⁴ LOSSEW, PETROW, KOTRELEW: Chem. Zbl. **1938 I**, 2796.

⁵ CARRICK, SLABAUGH: Amer. Paint J. **23**, Nr. 23, 24, 56, Nr. 24, 24, 54 (1939). — ZONEW, JAWNEL: Chem. Zbl. **1933 I**, 2181; Kunststoffe **25**, 222 (1935).

Mit HCl in sehr verdünnter Lösung gelangt man in guter Ausbeute zum Oxyphenylfurylcarbinol¹.

Resorcin und aliphatische Aldehyde. Läßt man auf *Resorcin Acetaldehyd*, *Propionaldehyd* oder *Isovaleraldehyd* in schwefelsaurer Lösung einwirken, so soll sich folgendes Produkt bilden²:



Resorcin und Benzaldehyd. Aus 2 Molen Benzaldehyd und 1 Mol Resorcin bildet sich als erstes Reaktionsprodukt das Phenyl-(2,4-dioxyphenyl)-carbinol.

Dieses Carbinol ist in den üblichen Lösungsmitteln kaum löslich und gibt selbst durch Erhitzen auf 180° kein harzartiges Polykondensat. Erhitzt man jedoch das Carbinol (6 g) mit Benzaldehyd (3 g) und 0,01 g NaOH (10proz. alkoholische Lösung), so erreicht man nach 24 Stunden Harzbildung.

Das gleiche Harz gewinnt man durch zweistündiges Erhitzen der gleichen molaren Mengen Phenol und Aldehyd mit 0,5% alkoholischer NaOH in Stickstoffatmosphäre auf 100° oder in der Kälte durch Schütteln. Durch Ansäuern wird in beiden Fällen die Lösung zur Abscheidung des Harzes veranlaßt³.

Die Phenol-Aceton-Kondensationsprodukte scheiden in diesem Abschnitt aus, da keine katalytische Beeinflussung vorliegt⁴.

Als Abschluß sei noch auf die Unzahl der technisch wichtigen Patente zur Herstellung von Phenol-Aldehyd-Polykondensaten (Phenoplaste) hingewiesen, die im Rahmen dieses Abschnittes jedoch nicht Raum finden⁵.

3. Harnstoff und Formaldehyd.

Einblick in den Reaktionsablauf von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationen zu gewinnen, ist eine Frage der Kenntnis der Struktur der niedermolekularen Produkte. Harnstoff und Formaldehyd geben in den ersten Stufen der Kondensation unter verschiedenen Bedingungen und Konzentrationen sehr unterschiedliche Produkte, die meist instabiler Natur sind. Gerade hier spielen Wasserstoffionenkonzentrationen eine entscheidende Rolle, so daß die experimentellen Ausführungen stets mit besonderer Sorgfalt zu behandeln sind.

Im weiteren Verlauf der Reaktion unterliegen die Primärprodukte entweder weiteren Kondensationsreaktionen oder vermögen sich zu polymerisieren, was beides im praktischen Falle schwer zu unterscheiden ist.

Die einfachen Kondensations- bzw. Anlagerungsprodukte, die bisher in kristallisierter Form erhalten werden konnten, sind:

¹ Siehe Kunststoffe **23**, 97 (1933).

² NIEDERL, VOGEL: J. Amer. chem. Soc. **62**, 2512 (1940).

³ MERTENS, FONTEYN: Bull. Soc. chim. Belgique **45**, 186 (1936).

⁴ BAKER, BESLY: J. chem. Soc. [London] **1939**, 195, 1421. — DRP. 604406.

⁵ Eine ältere Zusammenstellung findet sich bei NOUVEL: Die Industrie der Phenol-Aldehyd-Harze. Halle 1931. — Restliche Literatur im Chem. Zbl.

Monomethylolharnstoff: $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}^1$. In eine auf 5° abgekühlte Lösung von 60 g *Harnstoff* (1 Mol) in 30 ccm Wasser mit 1,2 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ werden unter Rühren 75 ccm 39proz. *HCHO-Lösung* (1 Mol) innerhalb 5 Minuten eingetropfelt. Nach diesem Zusatz wird das Rühren noch einige Zeit fortgesetzt und hierauf CO_2 eingeleitet. Das abgeschiedene BaCO_3 wird abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingedunstet. Nach 48 Stunden bildet sich eine kristalline Masse, die aus viel Alkohol umkristallisiert werden kann. Fp. $109 \div 111^\circ$.

Man muß immer rechtzeitig neutralisieren, da sonst bei längerer Einwirkung der Reaktionsprodukte auch Dimethylolharnstoff entstehen kann.

Dimethylolharnstoff: $\text{HOH}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}^1$. 2,4 g kristallisiertes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ werden in 155,8 ccm 38,5proz. *HCHO-Lösung* (2 Mole) eingetragen und unter Rühren bei $25 \div 30^\circ$ 60 g *Harnstoff* (1 Mol) allmählich zugesetzt. Nun wird erwärmt, bis der überschüssige *HCHO* entfernt ist, was meist nach 15 Minuten der Fall ist. Zur Neutralisation wird CO_2 eingeleitet und ohne Filtration das Reaktionsgemisch im Exsiccator eingedunstet. Nach 24 Stunden wird der Brei in warmem 80proz. Alkohol aufgenommen, filtriert und das Filtrat abgekühlt. Es scheiden sich etwa 48 g kristallisierter Substanz ab. Diese wird durch mehrmaliges Umlösen in absolutem Alkohol gereinigt und liefert reinen Dimethylolharnstoff vom Fp. 128° .

Die alkoholische Mutterlauge der Rohsubstanz bildet beim Stehen nach einiger Zeit einen amorphen Körper (Fp. 268° , Zers.). Beim Erwärmen sintert Dimethylolharnstoff bei 121° , wird klar bei $126 \div 128^\circ$ geschmolzen und bei $137 \div 138^\circ$ wieder fest.

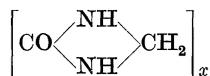
Die Produkte amorpher Charakter, die unter dem Sammelnamen „Methylenharnstoffe“ bekannt sind, dürften ein Gemisch verschiedener Polymerisationsstufen darstellen, was nach KADOWAKI² sehr wahrscheinlich erscheint.

Nach BOIS DE CHESNE³ läßt sich ein Methylenharnstoff folgendermaßen herstellen:

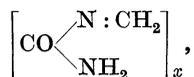
30 g *Harnstoff* (1 Mol) werden in 37,5 ccm 40proz. *HCHO* gelöst, wobei die Temperatur auf $+5^\circ$ sinkt. Durch Zusatz von 0,5 ccm HCl tritt nach wenigen Minuten eine exotherme Reaktion ein, und das Gemisch erhitzt sich bis zum Sieden. Der ausfallende weiße Brei wird abfiltriert und über P_2O_5 einige Tage lang im Vakuum getrocknet. Das Endprodukt ist ein weißes, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver vom Fp. $256 \div 260^\circ$.

Die Frage der Konstitution von Methylenharnstoff wurde von verschiedenen Verfassern zu beantworten versucht, und es ist bisher keine endgültige Entscheidung zu treffen, welche Ansicht den wirklichen Verhältnissen vollkommen entspricht.

Nach LÜDY und HEMMELMAYR⁴ soll Methylenharnstoff ein Polymeres folgender Struktur sein:



während THOMS⁵ diese Formulierung findet:



die auch von SCHEIBLER⁶ grundsätzlich vertreten wird. Nach WALTER⁷ können verschiedene Formen möglich sein, die mehr oder minder den genannten Bau-

¹ BOIS DE CHESNE: Kolloidchem. Beih. **36**, 387 (1932). — EINHORN, HAMBURGER: Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 27 (1908). — SCHEIBLER, TROSTLER, SCHOLZ: J. angew. Chem. **41**, 1305 (1928). ² Bull. chem. Soc. Japan **11**, 248 (1936).

³ Kolloidchem. Beih. **36**, 387 (1932).

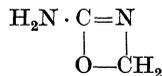
⁴ Mh. Chem. **10**, 297 (1889); **12**, 94 (1891). ⁵ Chem. Zbl. **1897 II**, 144.

⁶ SCHEIBLER, TROSTLER, SCHOLZ: Angew. Chem. **41**, 1305 (1928).

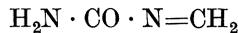
⁷ Trans. Faraday Soc. **32**, 377 (1936).

steinen entsprechen, jedoch geht daraus in keiner Weise eindeutig hervor, in welcher Weise die Polymerisation der an und für sich reaktionsfähigen monomeren Methylenharnstoffe erklärt werden könnte. Wohl wird der Nachweis erbracht, daß die H-Ionenkonzentration für die einfache Kondensation von ausschlaggebender Bedeutung ist und damit die Reaktionsfähigkeit der Produkte sich in bestimmten Grenzen bewegen muß, aber vollständig darauf verzichtet, durch Abbauprobieren die angenommenen Grundformen zu belegen.

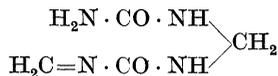
Bei einem p_H von 1 soll sich ein unlösliches Monomeres von nachstehendem Bau aus äquimolekularen Mengen der Ausgangsprodukte bilden, das nicht weiter



polymerisationsfähig ist. Wird die Wasserstoffionenkonzentration auf p_H 3 gebracht, so tritt eine Kondensation ein, bei der sowohl ein unlösliches Monomeres vom angegebenen Bau als auch ein lösliches Produkt



zu gleichen Teilen gebildet werden soll. Letzteres ist im Gegensatz zu ersterem polymerisationsfähig. Weiter wird in sauren Medien auch die Bildung eines Dimeren

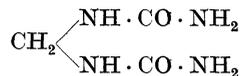


beschrieben.

Man muß daher Zweifel walten lassen, ob das durch Ansäuern oder Schmelzen von Monomethylolharnstoff erhaltene amorphe Produkt eines Methylenharnstoffs, dessen Zusammensetzung ungefähr der Summenformel $(\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2)_x$ entsprechen würde, sich in die soeben angeführten monomeren Produkte aufteilen läßt, da es unwahrscheinlich ist, daß derartige Produkte von verschiedener Löslichkeit und Polymerisationsfähigkeit im Verlaufe der Aufarbeitung rein erhalten werden können. Weitere Worte über die durchgeführte Molekulargewichtsbestimmung der einzelnen Fraktionen zu verlieren, erübrigt sich daher.

Einen wertvollen Einblick in den Reaktionsmechanismus der Harnstoff-HCHO-Kondensationsprodukte hat KADOWAKI¹ geliefert. Wie schon erwähnt, dürften die Methylenharnstoffe, die entweder aus den Methyloolverbindungen durch Erhitzen oder Säurezusatz oder aus den einzelnen Komponenten in saurer Lösung entstehen, ein Gemisch verschiedener homologer Polykondensate darstellen. Während bisher immer von der Unlöslichkeit der Methylenharnstoffe gesprochen wurde, gelang es KADOWAKI, wasserlösliche Methylenharnstoffe zu isolieren und für die einzelnen Produkte auch wahrscheinliche Strukturformeln² aufzustellen.

Methylendiharnstoff:



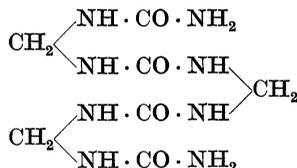
1540 g Harnstoff (8 Mole) werden in der gleichen Menge Wasser gelöst und 22 ccm konzentrierte HCl und 250 ccm 38,37proz. HCHO (1 Mol) zugesetzt, worauf nach wenigen Minuten eine weiße Trübung eintritt. Nach zweitägigem Stehen wird mit KOH neutralisiert und die Fällung abgetrennt. Durch Behandlung mit Alkohol wird der restliche Harnstoff entfernt und hierauf aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 280 g. Fp. 218°.

¹ Bull. chem. Soc. Japan **11**, 248 (1936).

² Unverzweigte Kettenpolymere, siehe MEYER: Trans. Faraday Soc. **32**, 407 (1936).

Wird der reine Methylendiharnstoff einer weiteren Säurebehandlung ausgesetzt, so kann man einen Trimethylentetraharnstoff und einen Pentamethylenhexaharnstoff isolieren.

Trimethylentetraharnstoff:

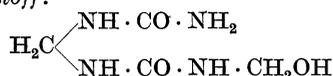


Man löst 10 g Methylendiharnstoff in 200 ccm Wasser und setzt einen Tropfen konzentrierte HCl zu. Nach wenigen Minuten tritt eine weiße Fällung auf. Nach 24 Stunden wird die Fällung abgetrennt, mit Wasser gut gewaschen, mit 1 l Wasser von 95° behandelt und sofort filtriert. Im Filtrat scheidet sich beim Abkühlen ein weißes Pulver ab. Ausbeute 2,97 g. Wird beim Erhitzen bei etwa 230° gelb.

Aus dem Rückstand gelingt es noch die Pentamethylenverbindung zu isolieren (Ausbeute 0,7 g). Diese beginnt bei 236° gelb zu werden (Zers.).

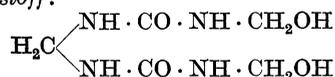
Weiter will KADOWAKI¹ Methylolmethylharnstoffe bei Kondensation von Methylendiharnstoff mit HCHO erhalten haben, was er durch genaue Analyse der erhaltenen Produkte belegt.

Methylolmethylendiharnstoff:



5 g Methylendiharnstoff werden in 150 ccm Wasser gelöst und 0,1 g Ba(OH)₂ sowie 2,96 g Formalin (38,4proz.) zugesetzt. Nach einstündigem Stehen wird durch Einleiten von CO₂ das Barium gefällt und hierauf filtriert. Das Filtrat ergibt nach dem Eindampfen zur Trockene und Extraktion mit 60proz. Alkohol beim Erkalten 0,58 g weißes Pulver von oben angegebener Zusammensetzung.

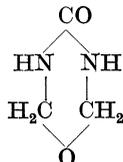
Methylenbismethylolharnstoff:



10 g Methylendiharnstoff werden in 200 ccm Wasser gelöst und 0,4 g Ba(OH)₂ mit 11,9 g Formalin (38,4proz.) zugesetzt. Nach 10 Minuten wird CO₂ eingeleitet und vom ausfallenden BaCO₃ sofort abfiltriert. Nach dem Abdampfen und Trocknen des Filtrates wird mit 60proz. Alkohol heiß ausgekocht, filtriert und abgekühlt. Man erhält 2,9 g Ausbeute.

Durch Erhitzen unter Druck verwandelt sich dieses Produkt in ein farbloses, durchsichtiges Harz von guter Wasserbeständigkeit.

Wird HCHO im *Überschuß* auf Harnstoff im **alkalischen** Medium einwirken gelassen, so erhält man einen Dimethylenätherharnstoff (Uron), für den folgende Formel aufgestellt wird:



Derivate dieses Produktes konnten aus substituierten Harnstoffen und HCHO hergestellt werden¹.

Zusammenfassend geht aus den Arbeiten KADOWAKIS¹ hervor, daß die Methylharnstoffe ein Gemisch polymerhomologer Kondensate aus HCHO und

¹ KADOWAKI: loc. cit. und Repts. Imp. Ind. Res. Laboratory, Osaka, Japan 7, Nr. 6 (1926); 13, Nr. 6 (1932); 14, Nr. 11 (1934); 16, Nr. 6 (1935).

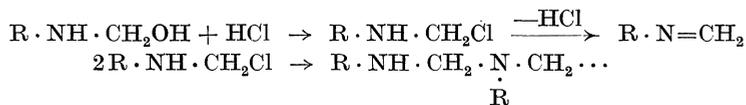
Harnstoff (auch bei wechselnd molaren Verhältnissen) darstellen, die hinsichtlich Struktur eine bestimmte Anordnung der einzelnen Bausteine enthalten und unterschiedliche Löslichkeit aufweisen. Der bisher als unlöslich beschriebene Methylenharnstoff, der nach WALTER monomere Natur sein soll und keine Polymerisationsfähigkeit aufweist, ist somit ein Gemisch von höhermolekularen, daher auch nicht polymerisationsfähigen Methylenharnstoffen.

Es ist nicht uninteressant, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß die Löslichkeit, die nach den hier angeführten Bedingungen ein gewisses Maß für das Molekulargewicht darstellt, von anderen Einflüssen abhängig gemacht werden muß. Zum Beispiel geben stark saure Lösungen viel mehr niedermolekulare Produkte, die im Reaktionsmedium ausfallen und in reinem Wasser fast vollkommen löslich sind. Elektrolytzusätze bedingen jedoch in der Reaktionslösung selbst, daß das ausgefallene Produkt leicht in Lösung geht¹. Welche Erscheinungen hier in Betracht zu ziehen sind, bedarf noch eingehender Untersuchungen.

Mit der eigentlichen Wirkungsweise der Kondensationsmittel, besonders von Säuren, hat man sich beschäftigt und daran einige Vermutungen — und nur als solche können sie gewertet werden — geknüpft.

Nach WALTER² werden z. B. die Säuren bei der Kondensations- bzw. Polymerisationsreaktion von Dimethylolharnstoff chemisch gebunden. Dadurch würde sich das anfängliche Absinken der Wasserstoffionenkonzentration in den ersten Stufen der Reaktion und das allmähliche Einstellen auf den ursprünglichen oder ähnlichen Wert nach Beendigung der Reaktion bzw. des Kondensationsgleichgewichts erklären lassen. In welchem Maße dabei die Bildung von Ameisensäure (bei Anwesenheit von Basen CANNIZZARO-Reaktion, in saurer Lösung durch Oxydation) eine Rolle spielt, kann hier nur Erwähnung finden, darf aber keinesfalls nach den bisher vorliegenden Beobachtungen außer acht gelassen werden³.

DIXON⁴ hat den Vorgang formelmäßig dargestellt:



(Vgl. den ähnlichen Vorgang beim Anilin mit HCHO.)

Würde die Säure *intramolekular* wirken, so erhielte man auf diese Weise das Monomere (nach WALTER lösliches und unlösliches Produkt), während eine *intermolekulare* Wirkungsweise in einer Polymerisation im Sinne der zweiten Reaktionsgleichung wahrscheinlich gemacht wäre.

Die beim Erhitzen von trockenen Methylenharnstoffprodukten beobachtete Polymerisation kann wahrscheinlich mit der katalytischen Wirksamkeit von in freier Form vorhandener Ameisensäure in Zusammenhang gebracht werden. Die durch bloßes Erhitzen von Monomethylol- und Dimethylolharnstoff herbeigeführte Harzbildung, die auch auf gleichem Wege durch Säureeinwirkung erreicht wird, steht mit der katalytischen Wirkung irgendeines Kondensationsmittels *nicht* in Zusammenhang, doch kann beim Schmelzvorgang die Wirkung von Kondensationsmitteln bzw. Polymerisationskatalysatoren in besserer Weise als in Lösung verfolgt werden, was für die Untersuchung der relativen Wirksamkeit der einzelnen Zusätze von Bedeutung ist.

¹ BARONI, unveröffentlicht.

² loc. cit.

³ Vgl. z. B. GARNISCH, SCHTSCHERBAKOW: Chem. Zbl. 1935 II, 3443; 1939 II, 2716.

⁴ J. chem. Soc. [London] 113, 233 (1918).

Mit der Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration im Verlaufe der Harnstoff-HCHO-Kondensation hat sich CHESNE¹ eingehender beschäftigt. Die bei einzelnen Prozessen gefundenen Änderungen im p_H -Wert sind in der Abb. 7 graphisch festgehalten.

Dabei läßt sich bei einem Anfangs- $p_H < 7$ stets eine starke Erhöhung des Wertes im Verlaufe der Reaktion beobachten, der am Ende derselben wieder abnimmt, um jedoch keineswegs auf den ursprünglichen Wert zurückzukehren. Welche Erscheinungen hier in Betracht zu ziehen sind, wurde bisher in keiner Weise näher erkannt. Vielleicht können Versuche in genau bekannten Pufferlösungen hierüber Klarheit verschaffen. Vgl. z. B. Formelbild S. 537.

Ein $p_H = 7$ erweist sich als die günstigste Bedingung, die man auch für die technische Durchführung von Polykondensationen des Harnstoffes mit Form-

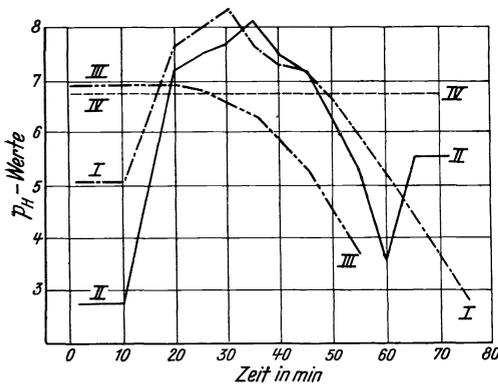


Abb. 7. Zeitliche Veränderung des p_H -Wertes bei Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationen.

aldehyd wählt². Da jedoch H-Ionen unbedingt für die Harzbildung notwendig sind, bemißt man diese so, daß keine irreversible Fällung (Methylmethylenharnstoffe oder Methylenharnstoffe) innerhalb einer bestimmten Reaktionszeit auftritt und neutralisiert kurz vor ihrem Eintreten.

Bei einem $p_H = 8$ z. B. läßt sich gleichfalls ein Absinken des Wertes beobachten, dies steht aber nicht im Gegensatz zu den vorhin gemachten Bemerkungen, denn — wie schon erwähnt — findet eine Wasserstoffdisproportionierung beim Formal-

dehyd statt, wodurch ein Teil der Basen mit gebildeter Ameisensäure in Reaktion tritt und eine Änderung des p_H -Wertes verursacht³.

Bezüglich der irreversiblen Gelatinierung des Kondensates zu Methylenharnstoffen muß gesagt werden, daß der kolloide Charakter der Fällung es nicht erlaubt, genaue Messungen der Wasserstoffionenkonzentration auszuführen, denn durch die adsorptiven Kräfte des Kolloids werden Änderungen im Reaktionsraum hervorgerufen, die selbst eine genaue Messung der Konzentration aller Reaktionsteilnehmer nicht gestatten.

Nach den bisherigen Versuchen scheint also folgendes festzustehen:

1. **H-Ionen** wirken sowohl *wasserabspaltend* (kettenbildend) als auch *HCHO-abspaltend*. Im Bereich des Optimums übertrifft die erstere Wirkung die letztere, es kommt also praktisch nur zu einer Kettenbildung (Optimum darf 10^{-3} nicht überschreiten).

2. In Gegenwart von freien **OH-Ionen**, vielleicht auch bloß in Abwesenheit von H-Ionen, kann eine Bildung von Methylenharnstoffen oder auch Methylmethylenharnstoffen *nicht* stattfinden, denn OH-Ionen wirken *nicht* HCHO-abspaltend, sondern *nur wasserabspaltend*. Es tritt auch Kettenbildung (niedere Glieder isoliert) ein. Weiter ist zu bemerken, daß OH-Ionen als Kettenbildner weniger wirksam sind als H-Ionen, somit allgemein ein $p_H \geq 7$ stets zu Mono- und Dimethylolharnstoffen, ein $p_H < 2$ nur zu Methylenharnstoffen führen wird.

¹ Kolloidchem. Beih. **36**, 387 (1932).

² Vgl. z. B. GARNISCH, SCHTSCHERBAKOW: Chem. Zbl. **1935 II**, 3443; **1939 II**, 2716.

³ Siehe z. B. PETROW u. a.: Chem. Zbl. **1937 I**, 732.

3. Die HCHO-Gruppe, bzw. in der Form CH_2OH , die man als *lyokratische* Gruppe bezeichnen könnte, stabilisiert nicht nur die gleichzeitig gebildeten Methylenverbindungen, sondern *steigert* andererseits auch die Polymerisationsfähigkeit im eigenen Molekülverband, was sich am besten an Mono- und Dimethylolharnstoff zeigen läßt. Zum Beispiel polymerisieren der Methylolmethylenharnstoff und die Methylenharnstoffe kaum, oder mit anderen Worten, je nach der H-Ionenkonzentration und der Reaktionszeit werden hydrophile oder hydrophobe Produkte erhalten.

Über die Konstitution der polymeren Harnstoff-HCHO-Produkte¹ herrschen etwas verschiedene Meinungen, auf die aber im Rahmen dieses Abschnittes nicht eingegangen werden kann. CHESNE hat zwar in grundsätzlich der gleichen Form wie WALTER² die Polykondensate als linear gebaute Produkte angenommen, verwendet jedoch für den Reaktionsmechanismus ein anderes Schema bzw. die Arbeiten anderer Autoren als Unterlagen³. Eine neuere Arbeit von TSURUTA⁴ berichtet über eine Möglichkeit, die *Verzweigung* aus dem Verhältnis $\text{N}:\text{CH}_2\text{O}$ analytisch zu ermitteln.

Von nicht zu unterschätzendem Wert ist die Feststellung von Methylamin beim thermischen Abbau und der Nachweis der Entstehung von Produkten peroxydischen Charakters beim oxydativen Eingriff in den Bau polymerer Produkte. Besonders hervorzuheben ist der synthetische Versuch, derartige Peroxyde aus Harnstoff-HCHO-Kondensationsprodukten zu gewinnen, was KADOWAKI⁵ gelungen ist. Leider sind entsprechende Vergleiche der gebildeten Peroxyde mit den durch Abbau erhaltenen bisher unterblieben.

Es muß am Ende dieses Abschnittes in gleicher Weise wie beim vorhergehenden beim bloßen Hinweis bleiben, die technische Verwirklichung der Harnstoff-HCHO-Kondensationen aus der zahlreichen Literatur im Zentralblatt zu entnehmen.

4. Harnstoff und andere Aldehyde.

In der Literatur scheint nur die untersuchte Kondensation von Harnstoff und Furfurol in Anwesenheit von Säure auf⁶. Für den Reaktionsverlauf wurden keine grundsätzlichen Änderungen gefunden. Es werden Difurylmethylolharnstoff und Difuryldimethylolharnstoff beschrieben.

5. Thioharnstoff und Formaldehyd.

Auch diese Kondensation kann in Analogie zu den entsprechenden Reaktionen des Harnstoffs mit HCHO gestellt werden⁷.

6. Anilin und Formaldehyd.

Im Gegensatz zu den Harnstoff-HCHO-Kondensationsprodukten, wo als Zwischenstufen die durch Anlagerung von HCHO-Molekeln entstehenden Methylolverbindungen aufscheinen, bilden sich bei der Reaktion zwischen Anilin und Formaldehyd direkte Kondensationsprodukte, deren Struktur wieder von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig ist.

¹ Darunter sind in diesem Falle die harzartigen härtbaren Polykondensate (Aminoplaste) zu verstehen.

² WALTER, GEWING: Kolloidchem. Beih. **34**, 163 (1932).

³ SCHEIBLER u. a.: Angew. Chem. **41**, 1305 (1928).

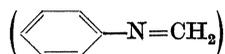
⁴ J. Soc. chem. Ind. Japan, Sect. B. **43**, 366 (1941).

⁵ Bull. Chem. Soc. Japan **11**, 248 (1936).

⁶ MANGINI: Boll. Sci. Fac. chim. Ind. Bologna **1940**, 29; Chem. Zbl. **1940 I**, 2074.

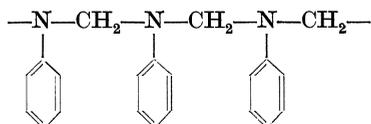
⁷ WALTER, OESTERREICH: Kolloidchem. Beih. **34**, 115 (1932). — Auch EINHORN, HAMBURGER: Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 24 (1908). — DRP. 615400.

Als erstes Zwischenprodukt dürfte sich in allen Fällen Methylenanilin

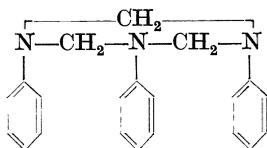


bilden, wie aus verschiedenen Arbeiten hervorgeht¹.

Bei Anwesenheit von geringen Säuremengen, aber auch im neutralen Medium, vermögen sich Anilin und HCHO sofort zu polymeren Azomethinen



zu vereinigen, wobei als Zwischenprodukt sich Anhydroformaldehydanilin

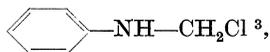


bilden soll². Die Azomethin-Polymeren besitzen kolophonumartige Konsistenz, sind bei höherer Temperatur unbeständig und zur Herstellung von plastischen Massen ungeeignet.

Wird hingegen bei der Kondensation ein größerer *Säureüberschuß* angewandt, so tritt Polykondensation unter Brückenbindung zwischen der CH₂-Gruppe und dem Benzolkern in *p*-Stellung ein.

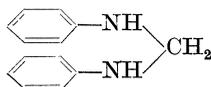


Primär entsteht aus dem Methylenanilin mit HCl z. B. das Exochlormethylanilin,



welches leicht wieder die Säure abspaltet und nicht mehr in Methylenanilin, sondern in Anhydro-*p*-aminobenzylalkohol bzw. in seine polymere Form übergeht.

Läßt man 1 Mol *Anilin* mit 1 Mol *Formaldehyd* in alkalischer Lösung miteinander reagieren, so lagert sich das sich bildende Methylenanilin sofort an überschüssiges Anilin an, und man erhält Methylendiphenyldiimid,



welches beim Erhitzen mit Anilinsalzen eine Umwandlung und Spaltung zu Diaminodiphenylmethanderivaten erleidet, die sich ihrerseits bei der Reaktion mit HCHO wie Anilin verhalten⁴.

Die nachfolgende Übersichtstabelle möge den Reaktionsverlauf in den verschiedenen Medien wiedergeben:

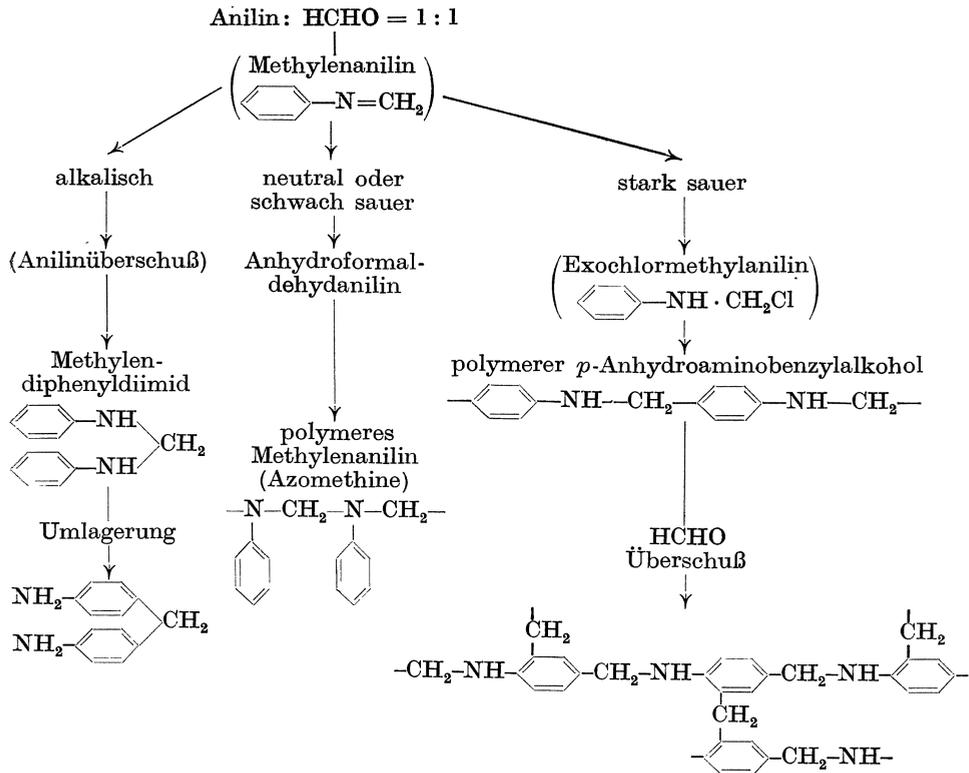
¹ Vgl. z. B. FREY: Helv. chim. Acta 18, 491 (1935).

² TOLLENS: Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 657 (1884). — MILLER, PLÖCKL: Ebenda 25, 2020 (1892).

³ Vgl. THIELE, WEIL: Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 1650 (1895) — BYTEBIER: Chem. Zbl. 1929 II, 2514.

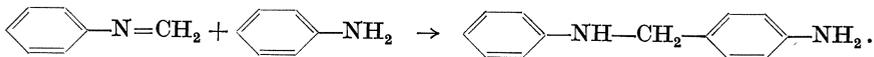
⁴ FREY: loc. cit. — PRATESI: Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 71 (1885), Referate.

Tabelle 3.

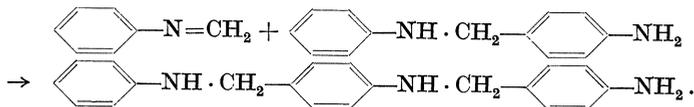


An einigen Beispielen sollen die einzelnen Reaktionen erläutert werden:

Läßt man auf 1 Mol *Anilin* in Gegenwart von 1 ÷ 2% Säure etwas mehr als 1/2 Mol (jedoch weniger als 1 Mol) *HCHO* einwirken, so erhält man ölige oder harzige Massen, die nach dem Neutralisieren mit Wasserdampf kein Anilin abgeben. Das erhaltene Produkt zeigt die Eigenschaften eines *p*-aminobenzylanilinderivates, ein Grenzfall, der durch folgende Formeln zum Ausdruck kommt:



Das gleiche Bild erhält man, wenn man Anhydroformaldehydanilin mit überschüssigem Anilin zur Reaktion bringt. Wird der Anilinüberschuß verringert, so wird das gebildete *p*-Aminobenzylanilin an das Methylenanilin, welches bei der Reaktion als Zwischenprodukt entsteht, angelagert, und es können sich drei- oder mehrkernige Basen mit immer länger werdenden Ketten bilden.



Man muß daher folgende Grenzfälle im *sauren* Medium unterscheiden:

a) Anilin und Formaldehyd im molaren Verhältnis 1 : 0,5 führt zur Bildung von Aminobenzylanilin,

b) Anilin und Formaldehyd im molaren Verhältnis 1 : 1 führt zur Bildung polymerhomologer Anhydro-*p*-aminobenzyl-alkohole¹.

¹ Vgl. DRP. 562440, 565634, 602684.

Für die Darstellung mehrkerniger Benzylaminbasen gibt FREY¹ eine Vorschrift:

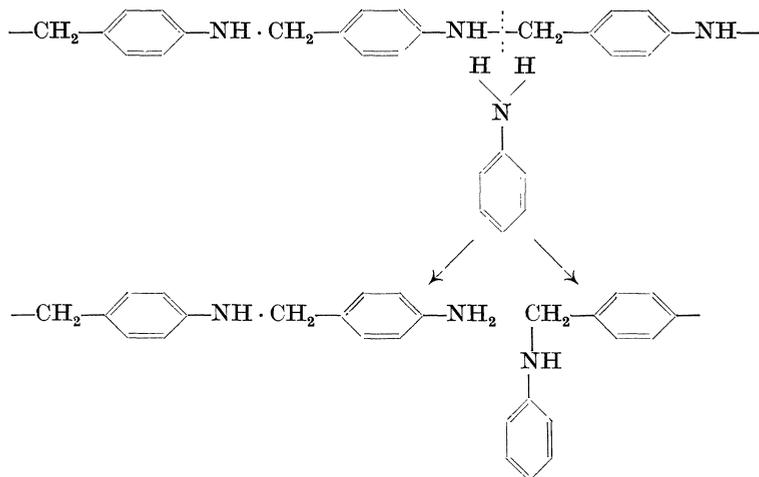
410 g 40proz. *HCHO* (5 Mol) werden bei 60° in 1023 g *Anilin* (11 Mol) eingetragen; dabei steigt die Temperatur auf 70°, und das bei der Kondensation frei werdende Wasser scheidet sich sofort ab. Das sich bildende Anhydroformaldehydanilin bleibt im überschüssigen Anilin gelöst. Nunmehr werden unter gutem Rühren 50 cm konzentrierte *HCl* zugesetzt und durch Kühlen die Temperatur auf 70° gehalten. Nach einer Stunde fügt man 500 cm n *Na₂CO₃*-Lösung zu und bläst mit Wasserdampf aus dem schwach alkalischen Reaktionsgemisch das überschüssige Anilin (252 g = 2,7 Mol) ab. Der Rückstand bildet ein braunes, dickes Öl, welches, ohne zu kristallisieren, beim Erkalten erstarrt. Es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Nachgewiesen konnten 5 *CH₂*-Gruppen und 8,3 Anilinreste werden, während das mittlere Molekulargewicht zu 375 gefunden wurde.

Erhitzt man wässrige *Anilinsalzlösungen* mit weniger als der äquimolekularen Menge *HCHO* auf 70 ÷ 80° und neutralisiert nach einer halben Stunde, so ist *kein* freies Anilin nachweisbar. Scheinbar haben sich Basen gebildet, die einen ähnlichen Aufbau wie die Aminobenzylanilinbasen aufweisen.

Erniedrigt man hingegen die Reaktionstemperatur und neutralisiert nach 30 Minuten, dann fällt Anhydro-*p*-aminobenzylalkohol aus, und *freies* Anilin entsteht. Läßt man jedoch 1 ÷ 2 Tage stehen oder erhitzt auf 80° und neutralisiert dann, so sind wieder Benzylaminbasen gebildet worden. Freies Anilin ist jetzt nicht mehr vorhanden.

Es kann, nach den Versuchen zu schließen, nur das Anilin im Überschuß in die Reaktion eingreifen, und zwar als abbauender Faktor:



Das Ausmaß des Abbaues ist der Menge des überschüssigen Anilins proportional; er kann auch mit anderen aromatischen Aminen durchgeführt werden. Sonderbarerweise wirken auch Phenole in diesem Sinne abbauend, nur entstehen dabei Oxybenzylaminbasen¹.

Für technische Prozesse wird stets ein *Überschuß* von *HCHO* (Vernetzung der Ketten) verwendet, um Preßharze thermoplastischer Natur zu erhalten².

Hinsichtlich der Beziehungen zwischen Struktur und Kondensationsverlauf bei weiteren aromatischen Aminen dürften ähnliche Verhältnisse zu erwarten

¹ Helv. chim. Acta 18, 491 (1935).

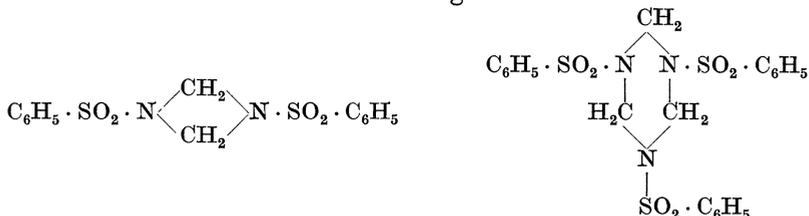
² Siehe DRP. 559324, 594926, 607977; F. P. 683914; Amer. P. 1999069; E. P. 415455.

sein, jedoch ist auf die durch die Substituenten in Benzolkern hervorgerufene andere Reaktionsfähigkeit Rücksicht zu nehmen. Diesbezügliche Arbeiten scheinen in der Literatur nicht auf. An dieser Stelle soll noch die Arbeit über die Kondensation von *Anilin* und *Butyraldehyd* zu einem Dimeren unter der Einwirkung von *Natriumcarbonat* Erwähnung finden¹.

7. Arylsulfamide und Formaldehyd.

Arylsulfamide, z. B. *Benzolsulfamid*, vermögen mit *HCHO* Kondensationsprodukte zu geben, wobei entweder zwei oder drei Moleküle jedes einzelnen Reaktionspartners darin vertreten sind. Die Kondensation erfolgt zwar unter dem Einfluß von Säuren bzw. H-Ionen², jedoch ist ihre Wirkung im Vergleich zu den bei den Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationen beobachteten um vieles geringer. Es scheint daher im vorliegenden Falle kein reiner Kondensationsprozeß vorzuliegen, sondern ein Mischprozeß, bei dem schrittweise Kondensation und eigentliche Polymerisation von primär entstandenen Methylenverbindungen abwechseln.

Die Strukturfragen können keineswegs als geklärt angesehen werden, auch wenn es gelungen ist, definierte Produkte zu isolieren. Zum Beispiel fand MAGNUS-LÉXY² beim Benzolsulfamid die Verbindungen:



wobei im ersteren Falle bezüglich der Struktur Zweifel auftauchen können. Eingehendere Untersuchungen, die aber eines genauen Strukturbeweises in allen Fällen entbehren, wurden von WALTER und Mitarbeitern unternommen³. Lediglich der Nachweis, daß die Verkettung der einzelnen Bausteine (Sulfamide) nur über die Aminogruppe und nicht über eine Methylenbrücke zwischen Benzolkernen erfolgt, darf als gesichert gelten.

Das Molekelgewicht der entstehenden Polykondensate ist in allen Fällen niedrig, und das Molekel enthält nur eine geringe Anzahl von Bausteinen.

Sulfamid-Formaldehyd-Polykondensate besitzen bisher beschränktes technisches Interesse, das sich bloß auf die Verarbeitung des Nebenproduktes der Saccharingewinnung (*p*-Toluolsulfamid) ausdehnt⁴.

8. Weitere Kondensationen von Aminen oder Amiden⁵.

Von weiteren nennenswerten Aminogruppen enthaltenden und mit Formaldehyd Polykondensationen eingehenden Stoffen wären zu nennen: *Melamin*, *Ammelin*, *Benzoguanamin*, *Guanidin*, *Diaminochinazolin*, *Cyanurtrihydrazid*, *Guanazol* usw., worüber jedoch in der Literatur keine Einzelheiten (ausgenommen Patente) zu finden sind.

¹ KHARASH, RICHLIN, MAYO: J. Amer. chem. Soc. **62**, 494 (1940).

² Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2148 (1893).

³ Kolloidchem. Beih. **40**, 1, 29 (1934); **37**, 343, 378, 385 (1933). — Vgl. auch McMASTER: J. Amer. chem. Soc. **56**, 204 (1934).

⁴ Zum Beispiel gibt Formaldehyd mit *p*-Toluolsulfamid ein cyclisch gebautes Trimeres (siehe obige Formel) vom Fp. 169,5°. — Vgl. E. P. 417798.

⁵ Zum Beispiel WUYTS, LACOURT: Bull. Soc. chim. Belgique **48**, 165 (1939) (Thioarylhvdraside und HCHO). — E. P. 420524.

9. Makrocyclische Ester¹.

Durch Kondensation von *Hydrochinondiessigsäure* mit verschiedenen *Glykolen* gelangt man nicht zu den erwarteten monomeren Estern cyclischer oder linearer Form, sondern zu polymeren Produkten.

Werden äquivalente Mengen von Hydrochinondiessigsäurediäthylester und einem Glykol und einem Kristall von $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf 190° 3 Stunden lang erhitzt, so erhält man Polymere von z. B. Tetramethylenhydrochinondiäacetat (Fp. $45 \div 50^\circ$), Hexamethylenhydrochinondiäacetat (Fp. $50 \div 55^\circ$), Dekamethylenhydrochinondiäacetat (Fp. $60 \div 65^\circ$).

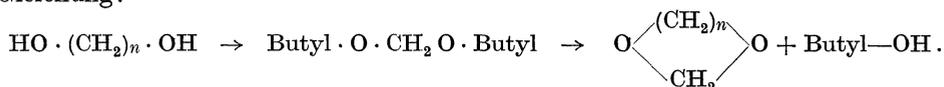
Es entstehen hochmolekulare Ringsysteme, die man auch bei *Resorcindiessigsäure* beobachten kann.

Auf gleiche Weise wie eine Polykondensation erreicht man mit $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine Depolymerisation (Erhitzen auf 270° bei 1 mm).

Über den eigentlichen Reaktionsmechanismus besteht noch keine Klarheit.

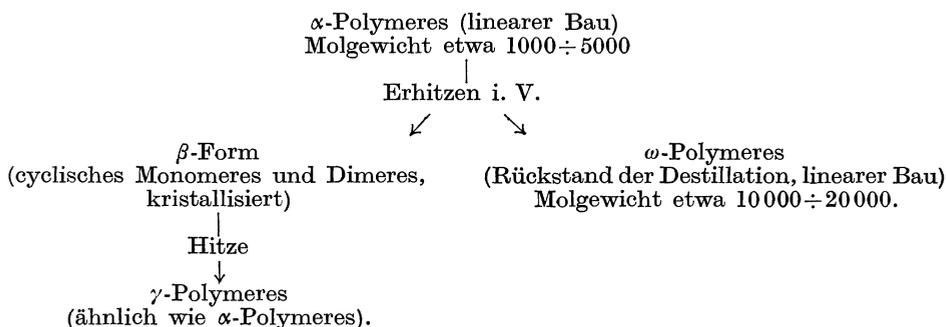
10. Polyformale cyclischer Natur².

Dibutylformal und *Glykole* liefern in Anwesenheit eines Katalysators (FeCl_3 , **Camphersulfosäure**) beim Erhitzen cyclische bzw. polymere Formale nach der Gleichung:



Aus Tri- und Tetramethylen glykol entstehen so die cyclischen Monomeren, während Pentamethylen glykol und höhere Glykole sich zu polymeren Produkten, den sogenannten α -Polyformalen, umsetzen. Diese lassen sich bei 230° im Vakuum teils in cyclische Monomere oder Dimere (β -Formen), teils in ω -Polymere umwandeln, was zum besseren Verständnis in nachstehender Tabelle 4 erklärt werden soll.

Tabelle 4.



An Hand eines Beispielen möge der Reaktionsverlauf praktisch vor Augen geführt werden:

Äquivalente Mengen von *Dibutylformal* und *Dekamethylen glykol* (letzteres mit 5% Überschuß) werden nach Zusatz von 0,1 g FeCl_3 bei $165 \div 200^\circ$ $3\frac{1}{2}$ Stunden, zuletzt im Vakuum erhitzt. Das entstehende α -Polymere stellt ein hellbraunes, hartes Wachs dar (Fp. $56 \div 57^\circ$, Molgewicht 2190), das in 98proz. Ausbeute erhalten wird. Es ist in Chloroform, Benzol und Xylol leicht löslich, in Alkohol, Äther und Kohlenwasserstoffen unlöslich.

¹ SPANAGEL, CAROTHERS: J. Amer. chem. Soc. **57**, 929, 935 (1935).

² HILL, CAROTHERS: J. Amer. chem. Soc. **57**, 925 (1935).

Das ω -Polymere (Rückstand) ist eine zähe, lederähnliche Masse. Das γ -Polymere entsteht aus dem cyclischen β -Produkt (cyclisches Dimeres, Fp. 93÷94°) durch Erhitzen auf 150° unter Zusatz einer Spur **Camphersulfosäure**. Nach einiger Zeit wird die Masse viscos und der Geruch des cyclischen Monomeren tritt auf. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet, das gebildete harte Wachs wird aus Benzol umkristallisiert und stellt hierauf ein mikrokristallines Pulver vom Fp. 58—59° und Molgewicht 2580 dar.

Die cyclischen Monomeren und Dimeren können leicht unterschieden werden; denn letztere sind stets geruchlos.

In der Literatur werden die Polyformale von *Pentamethylen-*, *Hexamethylen-*, *Nonamethylen-*, *Decamethylen-*, *Tetradecamethylen-* und *Octadecamethylenglykol* beschrieben¹.

11. Aromatische Kohlenwasserstoffe und Alkylenhalogenide.

Äthylenhalogenide (auch Homologe und *Olefine*) und *Aromaten* reagieren unter der Einwirkung von AlCl_3 („polymere FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion“) zu technisch wichtigen Polykondensationsprodukten, die unter dem Namen „AXF“ bekannt sind². Genauere Untersuchungen über diese Reaktion liegen nicht vor, doch ist bekannt, daß der Kunststoff eine reine Paraverbindung darstellt.

¹ Siehe HILL, CAROTHERS: loc. cit.

² Vgl. SHINKLE, BROOKS, CADY: Ind. Engng. Chem. **28**, 275 (1936). — Amer. P. 2016027.

Kondensation unter Bildung anderer als C—C-Bindungen.

Von

W. KRABBE, Berlin.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	546
II. Darstellung von Blausäure und Formamid.....	547
III. Darstellung von Harnstoff	551
IV. Darstellung von Nitrilen	551
V. Darstellung von Ketimiden	554
VI. Darstellung von SCHIFFSchen Basen	554
VII. Darstellung von Diazoverbindungen	556
VIII. Darstellung von O-Heterocyclen	557
IX. Darstellung von N-Heterocyclen	559
1. Pyrrole, Indole	559
2. Benzimidazole	560
3. Osotriazole	561
4. Tetrazole	561
5. Pyridine, Chinoline	561
6. Hydrierte N-Heterocyclen	566
7. Flavine	567
8. Hexamethylentetramin.....	567
X. Darstellung von heterocyclischen S-Verbindungen	567

I. Einleitung.

Die hierher gehörigen, bisher bekanntgewordenen Synthesen führen der Zahl nach überwiegend zu C—N-Verbindungen acyclischer oder cyclischer Natur. Daneben können auch eine Anzahl cyclischer C—O- und C—S-Verbindungen erhalten werden. Bei der Darstellung der C—N-Verbindungen dienen sehr oft als Ausgangsmaterialien Ammoniak einerseits und Kohlenwasserstoffe gesättigter oder ungesättigter Art sowie auch Kohlenoxyd bzw. reaktionsfähige Carbonylverbindungen andererseits. Es werden dabei manchmal Reaktionsgemische erhalten, deren Zusammensetzung bei Verwendung gleicher Ausgangsmaterialien abhängt von der Reaktionstemperatur und der Art des benutzten Katalysators. So können z. B. aus Acetylen und Ammoniak nebeneinander erhalten werden: Blausäure, Nitrile, Pyridinbasen und Pyrrol. Ihr Mengenverhältnis wird bestimmt durch Katalysator und Reaktionstemperatur. Unter diesen Umständen ist eine strenge und vollständige Stoffabgrenzung in den einzelnen Abschnitten nur teilweise möglich.

II. Darstellung von Blausäure und Formamid.

Die Methoden zur Darstellung von Blausäure bestehen einerseits aus solchen, in denen eine C-haltige Komponente verknüpft wird mit einer N-haltigen unter Bildung der C—N-Bindung und andererseits aus solchen, in denen aus Substanzen mit schon vorhandener C—N-Bindung intramolekular Wasser abgespalten wird.

Zu den ersteren gehören die Blausäurebildung aus Kohlenoxyd und Ammoniak bzw. Stickstoff und Wasserstoff sowie solche Synthesen, die als C-Komponente Kohlenwasserstoffe gesättigter oder ungesättigter Art verwenden, wie Acetylen, Methan u. a. Die Verwendung gesättigter Kohlenwasserstoffe setzt voraus, daß durch Zugabe von Sauerstoff oder Verwendung von Stickoxyd der überschüssige Wasserstoff verbraucht werden kann. Bei einer Anzahl dieser Reaktionen, die im Endergebnis Blausäure liefern, entsteht möglicherweise intermediär Formamid. Dieses würde dann in weiterer Reaktion 1 Mol Wasser abspalten. Damit wäre ein Übergang gegeben zu den Blausäuresynthesen, die sich direkt des Formamids oder des Ammoniumformiats als Ausgangsmaterial bedienen.

A. MAILHE und F. DE GODON¹ leiteten wiederholt ein Gemenge von CO und NH₃ bei 430 ÷ 450° über einen Thoriumoxydkatalysator. Sie erhielten HCN bzw. NH₄CN in fast quantitativer Ausbeute. Auch Aluminium- und Zirkonoxyd beschleunigen die Reaktion, die ohne Katalysator erst bei 600° beginnt.

Die *Badische Anilin- u. Soda-Fabrik*² benutzt für den gleichen Umsatz einen Katalysator aus glasartigem Al₂O₃, welcher aus gefälltem Aluminiumhydroxyd durch rasches Erhitzen dargestellt wird. Die Reaktion erfolgt erst bei 500 ÷ 600°.

W. A. PLOTNIKOW und W. K. RASUMOW³ verwenden ein Gemisch von MgO und UO₂ oder MgO und Al₂O₃ als Katalysator. Auch aktive Kohle wirkt auf die Reaktion zwischen CO und NH₃ beschleunigend. Sie kann zu diesem Zweck auch mit Überzügen von Metallen oder Metalloxyden versehen werden bzw. mittels Hydraten, Carbonaten, Silicaten, Boraten der Alkali- oder Erdalkalimetalle und dergleichen alkalisiert werden⁴. G. BREDIG und E. ELÖN⁵ verwenden Verbindungen des Ce, Ti, Mo, U und V, Siliciumcarbid u. ä. einzeln oder im Gemisch als Katalysator. Als besonders zweckmäßig geben sie Mischungen von Ce₂O₃ mit La₂O₃ oder Al₂O₃ an⁶. Für wesentlich halten diese Forscher auch, daß bei Verwendung eines indifferenten Trägers das Katalysatorgewicht wenigstens ein Zehntel des Gesamtgewichts von Träger und Katalysator beträgt⁷. Gearbeitet wird bei 500 ÷ 600° unter Verwendung eines Überschusses von CO oder eines Zusatzes von Wasserstoff oder Stickstoff, um eine Spaltung des Ammoniaks zu unterdrücken. *Du Pont de Nemours & Co.* leiten CO und NH₃ unter Druck über einen Thoriumoxyd-Katalysator mit Zusatz einer geringen Menge Stickoxyd bei 400 ÷ 500°⁸.

Nach C. BEINDL⁹ kann die Synthese der Blausäure statt direkt mit NH₃ in einem Gemisch von Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff erfolgen.

¹ Ann. Chimie (9) **13**, 183 (1920); Chem. Zbl. **1920 III**, 184.

² F. P. 568 423, Chem. Zbl. **1924 II**, 545.

³ Russ. P. 28 902, 28 903, Chem. Zbl. **1933 II**, 3049.

⁴ Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt: E. P. 207 830, Chem. Zbl. **1924 I**, 1592; E. P. 574 055, ebenda **1925 I**, 898; E. P. 242 685, ebenda **1926 I**, 2150.

⁵ F. P. 574 220, Chem. Zbl. **1925 I**, 898.

⁶ Schwz. P. 116 151, Chem. Zbl. **1926 II**, 2848.

⁷ DRP. 550 909, Chem. Zbl. **1932 II**, 615.

⁸ E. P. 397 852, Chem. Zbl. **1933 II**, 3737.

⁹ Amer. P. 1 492 193, 1 492 194, Chem. Zbl. **1924 II**, 1402.

W. FUCHS und H. VERBEEK¹ untersuchten die besten Bedingungen für die Herstellung von Tonerdekatalysatoren zur Blausäuresynthese aus CO und NH₃.

Eine Reihe von Verfahren zur Darstellung der Blausäure benutzt als C-haltige Komponente statt des Kohlenoxyds Kohlenwasserstoffe gesättigter oder ungesättigter Art. Der große Wasserstoffgehalt der gesättigten Kohlenwasserstoffe macht den Zusatz von Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Stickstoffverbindungen wie NO notwendig. L. ANDRUSSOW² hat die katalytische Oxydation von Ammoniak-Methan-Gemischen durchgeführt. Die Reaktion verläuft nach der summarischen Gleichung:



Bei 1000° konnten über Platin als Katalysator rund 60% des Ammoniaks zu Blausäure umgesetzt werden.

E. ELÖD und H. NEDELMANN³ untersuchten ausführlich die Einwirkung von Stickoxyd auf Methan, Äthylen und Acetylen mit verschiedenen Katalysatoren bei 600÷1100°. Mit Acetylen konnten bei 970÷1070° Ausbeuten bis zu 75% erhalten werden. Die Blausäurebildung beim Methan setzt erst bei höherer Temperatur ein und liefert nur Ausbeuten bis zu 48,5%. Die Bildung aus Äthylen wurde systematisch an einem Aluminiumoxyd-Quarz-Katalysator untersucht. Als Höchstausbeute wurden 66,2% (bezogen auf NO) erzielt. Äthylen und Acetylen können auch mit NH₃ statt mit NO umgesetzt werden. Die Reaktion verläuft bei 800÷1100° über Quarz oder Tonerde⁴.

Als Katalysatoren für den Umsatz von Kohlenwasserstoffen mit NO werden ferner Mehrfachzeolithe⁵ benutzt sowie nichtporiger Quarz, dessen Oberfläche Platin oder Rhodium trägt⁶. Platin-Rhodium- und Platin-Palladium-Legierungen werden angewendet, um Kohlenwasserstoffe, auch Kokereigas und dergleichen mit NO bei 1200÷1400° umzusetzen⁷. Um die Kohlenstoffausscheidung zu unterdrücken, werden Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure oder Wasserdampf als Hilfs-gase zugesetzt. Nach C. BEINDL⁸ eignen sich als Katalysator für den Umsatz von Kohlenwasserstoffen, Stickstoff und Sauerstoff Metalle, wie W, Ti, U, Mg, Al, Fe und Legierungen. Es ist zweckmäßig, ihnen etwas Alkalicarbonat zuzusetzen.

Nicht nur aliphatische, sondern auch cycloaliphatische und aromatische KW-Stoffe können zur katalytischen Blausäuregewinnung benutzt werden. Man leitet sie zu dem Zweck zusammen mit Ammoniak und Luft bei Temperaturen von 500÷1300° über Katalysatoren wie Pt, Ir, Au, Ag, Oxyde und Phosphate der seltenen Erden sowie des Al, Fe u. ä.⁹.

Bei der Verwendung von Benzol, Teeren und Mineralölen zur Blausäuresynthese werden diese Körper mit Ammoniak bei 500÷1200° über Katalysatoren aus Aluminium- oder Thoriumoxyd geleitet. Der benutzte Katalysator kann durch Glühen im Sauerstoff- oder sauerstoffhaltigen Gasstrom regeneriert werden¹⁰. Als Kontakte werden weiter Gemische von körnigem Al₂O₃ und

¹ Ind. Engng. Chem. **27**, 410 (1935); Chem. Zbl. **1935 II**, 278.

² Angew. Chem. **48**, 593 (1935).

³ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **33**, 217 (1927).

⁴ G. BREDIG, E. ELÖD: DRP. 548 798, Chem. Zbl. **1932 I**, 3498.

⁵ Selden Co.: Amer. P. 1920 795, Chem. Zbl. **1933 II**, 2327.

⁶ Canadian Ind. Ltd.: Can. P. 373 662, Chem. Zbl. **1939 I**, 250; Can. P. 377 143, ebenda **1939 I**, 1254.

⁷ Du Pont de Nemours: F. P. 781 239, Chem. Zbl. **1935 II**, 2581.

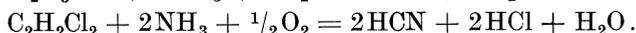
⁸ Ö. P. 116 253, Chem. Zbl. **1930 I**, 2968.

⁹ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 715 052, Chem. Zbl. **1932 I**, 1439; F. P. 40 993, ebenda **1932 II**, 3473.

¹⁰ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 555 056, Chem. Zbl. **1933 I**, 3366; DRP. 561 484, ebenda **1933 I**, 4036.

körnigem geschmolzenen Quarz sowie mit Al_2O_3 überzogener Bimsstein oder Koks empfohlen¹.

An Stelle der Kohlenwasserstoffe oder neben diesen können auch Derivate benutzt werden, die Sauerstoff oder Halogen enthalten, so z. B. Methanol, Äthanol, Aldehyde, Phenole, Carbonsäuren, Dichloräthan, Dichloräthylen u. a.² Man leitet z. B. 50 Vol. bei 27° mit Methanol gesättigte Luft und 10 Vol. NH_3 bei 820 ÷ 850° mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 25 cm/sek durch feinmaschige Netze aus **Pt mit 10% Rh**. Man erhält über 50% Ausbeute, berechnet auf NH_3 . Äthanol ist ebenso verwendungsfähig. Die Umsätze vollziehen sich nach den Gleichungen:



Für die Bildung von Blausäure aus Formamid bzw. Ammoniumformiat³ kann kleinporiges Aluminiumoxyd von glasiger Oberfläche dienen, ferner **ZrO₂** und **Th₂O₃**⁴. Formamid und Ammoniumformiat bzw. ein Gemisch beider können, rasch auf 400 ÷ 900° erhitzt, über **Quarz** oder **Bimsstein** praktisch vollständige Ausbeuten an Blausäure⁵ ergeben. Die Formamid- oder Formiatdämpfe können auch über metallische Katalysatoren bzw. durch Röhren aus solchen Metallen geleitet werden, die eine entsprechende katalytische Wirksamkeit aufweisen, wie z. B. **Eisen**, **Nickel** oder **Aluminium**⁶.

Mit engen Röhren, welche nichtporige Katalysatoren enthalten oder aus ihnen bestehen, können bei Verwendung von **Phosphorbronze** oder besonders **Messing** bei Temperaturen zwischen 450 und 650° aus Formamiddämpfen Ausbeuten bis zu 92% Blausäure erzielt werden⁷. Eine starke Verdünnung der Formamid- oder Formiatdämpfe mit NH_3 oder indifferenten Gasen scheint sich günstig auszuwirken⁸. Der Zerfall von Formamid in CO und NH_3 bei erhöhten Temperaturen über Katalysatoren kann zurückgedrängt werden, wenn als Katalysatoren **Zeolithe**, **Permutite**, **Chlorcalcium**, **Aktivkohle** u. ä. benutzt werden⁹. Die Darstellung der Blausäure kann auch so vorgenommen werden, daß Formamiddämpfe über erhitzte Metallflächen geleitet werden, welche eine dünne anhaftende Haut eines katalytisch wirksamen Metalloxyds tragen¹⁰. Als vorteilhaft haben sich ferner geschmolzene Metalloxyde wie **Manganoxyd** zur Begünstigung der Wasserabspaltung erwiesen¹¹.

Formamid- und Formiatdämpfe können auch in Verdünnung mit NH_3 , N_2 oder CO in feiner Verteilung durch Schmelzen von **Blei** oder **Zinn** oder deren Legierungen bei 300 ÷ 600° geleitet werden. Die entstandene Blausäure wird durch Ausfrieren oder Absorption in Alkalilauge gewonnen¹².

¹ Koppers Co. of Delaware: Amer. P. 1872923, Chem. Zbl. 1932 II, 2727.

² I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 577339, Chem. Zbl. 1933 II, 781; F. P. 42610, ebenda 1933 II, 2748.

³ BASF: E. P. 220771, Chem. Zbl. 1925 I, 575; F. P. 576392, ebenda 1925 I, 1242; E. P. 233080, ebenda 1926 I, 492. — I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 485989, ebenda 1930 I, 435; DRP. 510407, ebenda 1930 II, 3849.

⁴ Imp. Chem. Ind. Ltd.: E. P. 305816, Chem. Zbl. 1929 II, 218.

⁵ BASF: F. P. 606843, Chem. Zbl. 1926 II, 2222.

⁶ BASF: F. P. 33225, Chem. Zbl. 1929 I, 143.

⁷ Roeßler & Haßlacher Chem. Co.: Amer. P. 1675366, Chem. Zbl. 1928 II, 1151.

⁸ Roeßler & Haßlacher Chem. Co.: Amer. P. 1608700, Chem. Zbl. 1927 I, 1066. — I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 269166, ebenda 1927 II, 740.

⁹ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 617953, Chem. Zbl. 1927 II, 168; E. P. 279530, ebenda 1928 I, 975.

¹⁰ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2042451, Chem. Zbl. 1936 II, 1614.

¹¹ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2086507, Chem. Zbl. 1937 II, 2750; E. P. 469563, ebenda 1937 II, 3381; E. P. 470406, ebenda 1937 II, 3813.

¹² I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 368437, Chem. Zbl. 1932 II, 1236.

An Stelle des Formamids können Gemische von Ameisensäureestern und Ammoniak benutzt werden¹. Die Reaktion führt je nach der Geschwindigkeit des Gasstromes sowie der Reaktionstemperatur zu verschiedenen Ergebnissen. Bei großer Geschwindigkeit des Gasstromes, bei Temperaturen unter 200° etwa sowie einem Gasmischungsverhältnis von 4 Vol. NH₃ auf 2 Vol. Methylformiat wird Formamid als Hauptprodukt gebildet. Leitet man dagegen ein Gemisch von 2 Vol. Methylformiatdampf und 80 Vol. NH₃ pro Stunde über auf 260° erhitztes Al₂O₃, so entsteht in 95proz. Ausbeute Ammoniumcyanid². Methylformiat kann auch durch Äthylformiat ersetzt werden³. Außer Al₂O₃ können ThO₂, Aluminiumphosphat, Zeolithe und Silicagel verwendet werden.

Die Theorie der Blausäurebildung aus den verschiedenen Komponenten ist von mehreren Forschern in einer Reihe von Arbeiten behandelt worden⁴.

Wie aus dem letzten Beispiel bereits hervorgeht, hängen die katalytische Bildung von Blausäure und von Formamid eng zusammen. Man hat es in einer Reihe von Fällen in der Hand, allein durch Änderung der Gasgeschwindigkeit oder der Reaktionstemperatur bei sonst gleichen Ausgangsmaterialien und gleichen Katalysatoren die Reaktion im Sinne einer überwiegenden Blausäure- oder einer überwiegenden Formamid- bzw. Ammoniumformiatbildung zu lenken. Liefert die Reaktion zwischen CO und NH₃ bei Temperaturen oberhalb 400° gute Ausbeuten an Blausäure, so erhält man bei Temperaturen unterhalb 200° bei sonst sehr ähnlichen Verhältnissen Formamid oder Ammoniumformiat. Nach K. H. MEYER⁵ läßt man CO und NH₃ oberhalb 100° unter hohem Druck und in Gegenwart von Katalysatoren, wie Bimsstein, Tonerde, Kupfer u. a., aufeinander einwirken. Wenn bei der Reaktion Wasser zugegen ist, so entsteht ein Gemisch von Formamid und Ammoniumformiat bzw. letzteres allein.

Die Bildung von Formamid aus CO und NH₃ kann auch in alkoholischer Lösung unter Druck und in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt werden. Die Katalysatoren werden hergestellt durch Einwirkung von BaO auf Alkohole, wie Methanol, Äthanol u. ä. Feuchtigkeit und Kohlensäure müssen ausgeschlossen werden⁶.

(Über Technik des Verdampfens von Formamid für die Blausäuresynthese sowie dessen nichtkatalytische Darstellung siehe Anm.⁷.)

Am Stickstoff substituierte Formamid-Derivate können durch Umsetzung von CO, NH₃ sowie einem Alkohol bei 150 ÷ 350° unter Drucken von 300 ÷ 1000 at erhalten werden⁸. Als Katalysatoren werden schwache Säuren oder starke Basen verwendet. Methanol als Alkohol und Kaliumacetat als Katalysator liefern unter solchen Bedingungen Mono- und Dimethylformamid.

¹ I. G. Farbenindustrie AG.: Schwz. P. 115702, Chem. Zbl. 1926 II, 2849.

² BASF: E. P. 254787, F. P. 597516, Chem. Zbl. 1926 II, 2849.

³ I. G. Farbenindustrie AG.: Schwz. P. 118151, Chem. Zbl. 1927 I, 2688.

⁴ L. ANDRUSSOW: Angew. Chem. 48, 593 (1935). — I. J. ADADUROW: Ukrainisch. chem. J. 11, 237 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 3946. — P. W. SIMAKOW: J. russ. physik.-chem. Ges. 61, 997 (1929); Chem. Zbl. 1930 I, 1890. — E. ELÖD, H. NEDELMANN: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 217 (1927). — G. BREDIG, E. ELÖD: Ebenda 36, 991 (1930).

⁵ DRP. 390798, Chem. Zbl. 1924 I, 1868. — BASF: F. P. 553619, ebenda 1924 I, 1868.

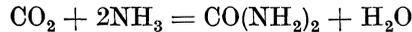
⁶ Bergwerksverband z. Verw. v. Schutzr. der Kohlentechnik: DRP. 674149, Chem. Zbl. 1939 I 5044; DRP. 674966, ebenda 1939 II, 526.

⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 475366, Chem. Zbl. 1929 I, 3142. — E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1934433 1934485 ebenda 1934 I 943—944.

⁸ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2204371, Chem. Zbl. 1941 I, 278.

III. Darstellung von Harnstoff.

Die Synthese des Harnstoffes läßt sich in einfacher Weise aus Kohlensäure und Ammoniak durchführen¹. Letzteres wird auf katalytischem Wege aus Wasserstoff und Stickstoff gewonnen. Die aus dem Katalyseraum tretenden Gase vermischt man — unter Aufrechterhaltung ihres Druckes — mit Kohlensäure derart, daß sich eine Temperatur von $150 \div 250^{\circ}$ einstellt. Nach erfolgter Bildung und Abscheidung des Harnstoffes werden die Restgase nach Kühlung und Reinigung erneut in den Katalyseraum zur Erzeugung von Ammoniak geleitet. Die Menge der zugegebenen Kohlensäure wird zweckmäßig geringer gewählt, als der Gleichung



entspricht, da so die abziehenden Gase leichter für die erneute NH_3 -Darstellung dienen können. Den Umsatz zwischen dem Ammoniak und der Kohlensäure läßt man zweckmäßigerweise in Gegenwart von **Tonerde** oder **Kaolin** vor sich gehen. Der gebildete Harnstoff kann dann nach der Kondensation zusammen mit dem gebildeten Wasser abgelassen werden.

Der Umsatz zwischen Kohlensäure und Ammoniak ist auch ohne Gegenwart besonderer Katalysatoren durchgeführt worden².

IV. Darstellung von Nitrilen.

Die katalytische Darstellung von Nitrilen kann aus den verschiedensten Ausgangsmaterialien mit Erfolg durchgeführt werden. Als C-Komponente sind benutzt worden Aldehyde, Ester, Äther, Säuren, Säureamide, Säurechloride, Acetylen und ähnliche Kohlenwasserstoffe. Als N-Komponente finden Ammoniak, Amine und Blausäure Anwendung.

A. MAILHE³ leitete die Dämpfe von Estern organischer Säuren mit NH_3 über Al_2O_3 bei $480 \div 500^{\circ}$ oder über ThO_2 bei $470 \div 480^{\circ}$. Dabei wurden in guter Ausbeute Nitrile erhalten nach der allgemeinen Reaktionsgleichung:



Es konnten auf diese Weise dargestellt werden: Acetonitril aus z. B. Essigsäuremethylester, Propionitril aus Propionsäureäthylester, ferner Butyronitril, Isovaleronitril, Nonylnitril, Capronitril, Benzonnitril, Benzylcyanid, Tolunitrile, Phenylacetonitril sowie α - und β -Naphthonitril. Das Verfahren ist allgemein anwendbar und eignet sich sowohl für aliphatische wie auch aromatische Substanzen. Die Ausbeuten sind manchmal sehr gut. Auch ungesättigte Nitrile können erhalten werden. Crotonsäureäthylester liefert bei $490 \div 500^{\circ}$ mit NH_3 über Al_2O_3 oder ThO_2 Crotonsäurenitril. Entsprechend werden dargestellt: Ölsäure-, Elaidinsäure-, Zimtsäure-⁴, Palmitin- und Stearinsäure-nitril⁵.

Aldehyde hat A. MAILHE⁶ in Nitrile übergeführt durch Leiten ihrer Dämpfe mit NH_3 über ThO_2 bei $420 \div 440^{\circ}$. Als Nebenprodukt entstehen reichliche

¹ LUIGI CASALE: Can. P. 259 273, E. P. 241 123, F. P. 599 404, Schwz. P. 118 716, Chem. Zbl. 1927 II, 168.

² BASF: F. P. 538 804, Chem. Zbl. 1923 II, 744; Amer. P. 1 453 069, ebenda 1924 I, 1868.

³ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 166, 36 (1918); Chem. Zbl. 1918 I, 1152; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 166, 121 (1918); Chem. Zbl. 1918 II, 110; Bull. Soc. chim. France (4) 23 232 (1918); Chem. Zbl. 1918 II, 701; Caoutchouc et Guttapercha 15, 9545 (1918); Chem. Zbl. 1920 I, 114.

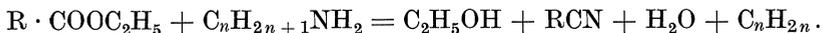
⁴ A. MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4) 27, 226 (1920); Chem. Zbl. 1920 III, 85.

⁵ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2 205 076, Chem. Zbl. 1941 I, 278.

⁶ Chem. Zbl. 1920 I, 114.

Mengen von Wasserstoff. Ebenso konnte er Nitrile erhalten, indem er Säurechloriddämpfe mit NH_3 über Al_2O_3 bei $490 \div 500^\circ$ führte. Es sind so mit Leichtigkeit dargestellt worden: Benzotrinitril, Isovaleronitril, Isobutyl- und Propionitril. K. F. SCHMIDT¹ hat Acetonitril und Benzotrinitril aus den zugehörigen Aldehyden in benzolischer Lösung hergestellt mittels Stickstoffwasserstoffsäure in Gegenwart saurer Kondensationsmittel, wie konzentrierter H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl -Gas, PCl_5 , POCl_3 , SbCl_3 u. a. Die Ausbeuten betragen beim Acetonitril (aus Acetaldehyd) 64%, neben 20% N-Methylformamid, beim Benzotrinitril (aus Benzaldehyd) 70% neben 13% Formanilid.

Auch primäre Amine können mit Säureestern zu Nitrilen kondensiert werden²:



Aus Benzoessäuremethylester und Äthylamin wurden bei 500° über Al_2O_3 Benzotrinitril neben Methanol und einem Gasgemisch aus 1 Vol. H_2 und 4 Vol. C_2H_4 erhalten. Ebenso wurden dargestellt: *p*-Tolunitril, Isovaleronitril, Benzotrinitril und Isobutyronitril.

Sämtliche bisher zitierten Arbeiten von A. MAILHE auf dem Gebiet der Nitrilsynthese sind in einer zusammenfassenden Arbeit behandelt worden³.

Nach einem Patent der I. G. Farbenindustrie AG.⁴ lassen sich Nitrile erhalten, indem man die Dämpfe ameisensaurer primärer Amine bzw. deren Derivate bei Temperaturen von $400 \div 450^\circ$ über hochporöse Kontakte wie aktive Kohle oder Silicagel leitet. Die ameisensauren Amine können dabei ersetzt werden durch Gemische von Ameisensäureestern und Aminen oder auch durch die entsprechenden Formamide. *m*-Toluidinformat gibt bei 450° über Silicagel *m*-Tolunitril. Formyl-*o*-toluidin liefert *o*-Tolunitril. Anilin gibt zusammen mit Ameisensäuremethylester über aktiver Kohle bei $420 \div 430^\circ$ Benzotrinitril. Benzylaminformat gibt bei $430 \div 450^\circ$ über Silicagel Benzylcyanid. Die Ausbeuten in den genannten Beispielen sind durchweg gut.

Mit der Frage der größten Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren bei der Herstellung von Nitrilen aus Säuren bzw. Estern und NH_3 haben sich J. A. MITCHELL und E. E. REID⁵ umfassend beschäftigt. Sie fanden, daß Kieselsäuregel den Oxyden des Aluminiums und Thoriums vorzuziehen ist. Alle aliphatischen Säuren bis zur Heptylsäure sowie Phenyllessigsäure und Hydrozimtsäure konnten leicht umgesetzt werden. Die Ausbeuten aus Säuren und Estern sind gleich gut, jedoch wird in letzterem Falle der Katalysator schneller unwirksam. Die Ausbeuten in den einzelnen Fällen betragen: Acetonitril aus Essigsäure 97%, Propionitril 88%, Butyronitril aus Buttersäure 94%, *n*-Valeronitril 81%, Isovaleronitril 94%, *n*-Capronitril 90%, *n*-Heptylsäurenitril 94%, Lauronitril 55%, Phenylacetonitril 87%, β -Phenylpropionitril 81%, Benzotrinitril aus Benzoessäureäthylester 77%.

Aliphatische Dinitrile sind darstellbar⁶ aus entsprechenden Diamiden von Säuren mit mindestens 3-C-Atomen, indem man diese allein oder in wässrigem Ammoniak mit überschüssigem NH_3 behandelt in Gegenwart von Katalysatoren, die aus einer Sauerstoffsäure eines Metalls der 5. oder 6. Gruppe des periodischen Systems oder einem entsprechenden Salz, wie z. B. Ammoniummolybdat, bestehen. Man leitet bei $150 \div 200^\circ$ so lange einen NH_3 -Strom durch, bis kein

¹ Amer. P. 1564631, Chem. Zbl. 1926 I, 2511; E. P. 250897, ebenda 1927 I, 1368.

² A. MAILHE: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 170, 813 (1920); Chem. Zbl. 1920 I, 889.

³ Ann. Chimie (9) 13, 183 (1920); Chem. Zbl. 1920 III, 184.

⁴ DRP. 482943, Chem. Zbl. 1929 II, 3186.

⁵ J. Amer. chem. Soc. 53, 321 (1931).

⁶ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2132849, Chem. Zbl. 1939 I, 1061.

Wasser mehr entweicht. Im Vakuum bei 1—4 mm wird dann das Reaktionsgemisch fraktioniert.

In ähnlicher Weise können Dinitrile von ringförmigen *o*- oder *peri*-Dicarbonsäuren erhalten werden¹. Als Ausgangsmaterialien dienen deren Anhydride, Imide, Mono- oder Diamide. In Gegenwart von NH_3 läßt man sie bei Temperaturen von $450 \div 550^\circ$ am Katalysator in Reaktion treten. Katalytisch wirksam sind hier: **Al-Phosphat**, **Al-Silicat**, **Al-Borat**, **Al-Arseniat**, ferner entsprechende Salze des **Cr**, **W**, **Mo** und **U**.

Aus aliphatischen Äthern können mit Blausäure ebenfalls Nitrile hergestellt werden². Als Katalysator werden Aluminiumoxyd und -hydroxyd bestimmter Zubereitung benutzt. Eine Mischung aus 1 g-Mol HCN und 2,5 g-Mol Dimethyläther ergibt, bei 290° über peptisiertes **Aluminiumoxyd** geleitet, eine Ausbeute von etwa 90% Acetonitril (berechnet auf die angewandte Menge Blausäure). Diäthyläther ergibt bei 320° mit granuliertem Aluminiumhydroxyd Propionitril.

In reichlicher Anzahl sind Verfahren ausgearbeitet worden, welche die katalytische Gewinnung von Nitrilen aus Acetylen und Ammoniak mit oder ohne weitere Zusätze bezwecken. Acetylen und Ammoniak, in äquimolekularen Mengen bei $350 \div 380^\circ$ über **Bauxit** geleitet³, liefern 50% des angewendeten Acetylens an Acetonitril. Als Nebenprodukte entstehen Pyridinbasen und dergleichen.

Von Bedeutung für die Nitrilausbeute ist der Feuchtigkeitsgehalt des Gasgemisches bzw. des Katalysators. Es muß deswegen eine vollständige Entwässerung des Katalysators während der Reaktion vermieden werden. Andererseits kann dem Gasgemisch von vornherein Wasserdampf zugesetzt werden⁴. Eine noch günstigere Wirkung gegenüber Bauxit haben Katalysatoren aus natürlich vorkommenden hydratischen Eisenoxyden, wie **Brauneisenerz** oder **Limonit**⁵. Die Ausbeuten sind hier — bei sonst gleichen Bedingungen — größer als bei Verwendung von Bauxit.

Ein Gemisch aus 4 Teilen C_2H_2 und 3 Teilen NH_3 liefert, bei 450° über einen aus aktiver **Kieselsäure** und **Zinknitrat** sowie **Thoriumnitrat** bei 500° dargestellten Katalysator geleitet, ein Kondensat, welches etwa 75% Acetonitril enthält⁶. Für die Gewinnung von Acetonitril eignen sich besonders Zinkkatalysatoren, die entweder für sich allein oder auf Träger niedergeschlagen verwendet werden können. Bei Verwendung eines **Zinksulfat-Silicagel**-Katalysators läßt sich die Ausbeute an Acetonitril bis auf 95% erhöhen⁷. Die Verwendung von **Pyrit** als Katalysator ergibt neben anderen stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen geringe Mengen Acetonitril⁸. Die Ausbeute an Nitril wird auch dadurch in günstigem Sinne beeinflußt, daß solche Katalysatoren verwendet werden, welche Metalle enthalten, die die Kohlenstoffbildung aus dem Acetylen möglichst unterdrücken. Hierzu ist z. B. ein **Zn-Au**-Katalysator geeignet. Bei 450° liefert er aus C_2H_2 und NH_3 etwa 80% Nitrile⁹.

¹ Gesellschaft für chemische Industrie in Basel: Schwz. P. 205 159, Chem. Zbl. 1940 I, 290; F. P. 847 296, ebenda 1940 I, 3851.

² I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 799 091, Chem. Zbl. 1936 II, 2228.

³ Chem. Fabr. Rhenania: F. P. 524 958, Chem. Zbl. 1922 II, 203. — Schwz. P. 953 71, Ö. P. 88 669, ebenda 1923 II, 191; DRP. 365 432, ebenda 1923 II, 408; DRP. 387 962, ebenda 1924 I, 2399.

⁴ Rhenania Verein chem. Fabr. AG.: DRP. 382 091, Chem. Zbl. 1924 I, 2398.

⁵ Rhenania Verein chem. Fabr. AG.: DRP. 415 684, Chem. Zbl. 1925 II, 1563.

⁶ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 477 049, Chem. Zbl. 1929 II, 797. — F. P. 658 614, ebenda 1929 II, 1592.

⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 558 565, Chem. Zbl. 1932 II, 3786.

⁸ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 326 795, Chem. Zbl. 1930 II, 625.

⁹ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 503 133, Chem. Zbl. 1930 II, 2056.

Von besonderer Bedeutung für die Nitrilausbeute sowie für die Unterdrückung der Entstehung heterocyclischer Basen ist die Geschwindigkeit des Gasstroms über dem Katalysator. Große Strömungsgeschwindigkeit und damit kurze Berührungszeit mit dem Katalysator bedingen bevorzugte Bildung heterocyclischer N-Basen, geringe Strömungsgeschwindigkeit läßt überwiegend Nitril entstehen. Dabei ist auch ein Zusatz von Wasserdampf, Wasserstoff oder Stickstoff zu dem Reaktionsgemisch günstig. So wird z. B. eine Mischung von je 10 Vol. NH_3 und C_2H_2 , 30 Vol. H_2 und 5 Vol. N_2 bei 450° mit 70 l Geschwindigkeit je Stunde und Liter Katalysator über Silicagel-Zinksulfat geleitet. Das Reaktionsprodukt enthält 95% Acetonitril¹. Ähnlich läßt sich aus C_2H_2 und Methylamin über Silicagel-Zinkchlorid bei $360 \div 380^\circ$ ein Produkt mit 70% Propionitril darstellen.

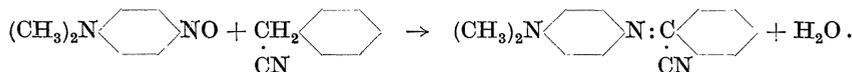
Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn man mit Silicagel-ZnO-ThO₂- oder Wo-Oxyd-Cr-Oxyd-Katalysatoren arbeitet². Die Verwendung von primären oder sekundären aliphatischen Aminen an Stelle von NH_3 führt zu höheren Nitrilen. So ergibt ein Gemisch von 10 l N_2 , 15 l C_2H_2 und 10 l feuchtem Diäthylamin je Liter Kontakt und Stunde, über einen Kontakt aus $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 +$ wenig MgCl_2 bei 400° geleitet, ein Produkt, das etwa 25% Propio- und Butyronitril enthält³.

V. Darstellung von Ketimiden.

Ketone lassen sich nach G. MIGNONAC⁴ in verschiedenen Fällen leicht in die zugehörigen Ketimide verwandeln, indem man ihre Dämpfe im Gemisch mit NH_3 bei $300 \div 400^\circ$ über Thoriumoxyd leitet. Aus dem Reaktionsprodukt, das am besten in einer stark gekühlten Vorlage aufgefangen wird, wird das Ketimid durch Überführung in das Chlorhydrat mittels HCl-Gas von dem unveränderten Keton getrennt. Es können so dargestellt werden: Methylphenylketimid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus Acetophenon und NH_3 bei $380 \div 390^\circ$; Äthylphenylketimid, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in entsprechender Weise; Cyclohexylketimid, $(\text{CH}_2)_5\text{C}:\text{NH}$, aus Cyclohexanon bei $300 \div 330^\circ$; Diphenylketimid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{NH}$ aus Benzophenon bei $380 \div 390^\circ$ in annähernd quantitativer Ausbeute. Rein aliphatische Ketimide konnten nach dieser Methode nicht gewonnen werden.

VI. Darstellung von Schiffischen Basen.

Aromatische Nitroverbindungen lassen sich mit geeigneten Methylen-derivaten nach P. EHRLICH und F. SACHS⁵ leicht in Gegenwart von Alkali kondensieren. Einige Tropfen Natronlauge genügen, um die Kondensation zwischen Nitrosodimethylanilin und Benzylecyanid augenblicklich auszulösen:



Nach K. W. ROSENMUND⁶ kann Benzalanilin aus Benzylalkohol und Anilin in 100proz. Ausbeute hergestellt werden, indem man die beiden Komponenten in Nitrobenzol in Gegenwart von eisenhaltigem Al_2O_3 erhitzt. Intermediär wandelt sich dabei der Alkohol in den Aldehyd um:



¹ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 332 258, Chem. Zbl. 1930 II, 2575. — F. P. 38 072, ebenda 1931 II, 312; vgl. auch Belg. P. 366 696, ebenda 1933 I, 3004.

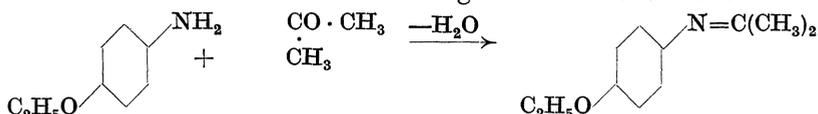
² I. G. Farbenindustrie AG.: DR.P. 526 798, Chem. Zbl. 1931 II, 905.

³ I. G. Farbenindustrie AG.: DR.P. 528 897, Chem. Zbl. 1931 II, 1490.

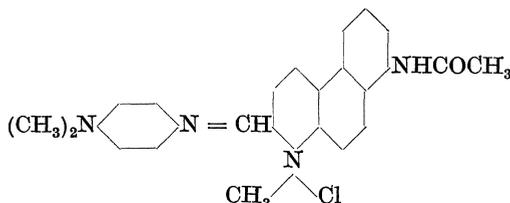
⁴ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 169, 237; Chem. Zbl. 1919 III, 1005.

⁵ Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 2341 (1899). ⁶ Z. angew. Chem. 38, 145 (1925).

p-Phenetidin läßt sich mit Aceton in Gegenwart von Jod¹ kondensieren:

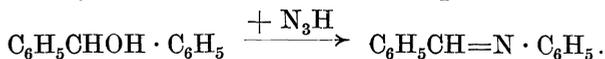


C. H. BROWNING und Mitarbeiter² stellten SCHIFFSche Basen vom folgenden Typ her:

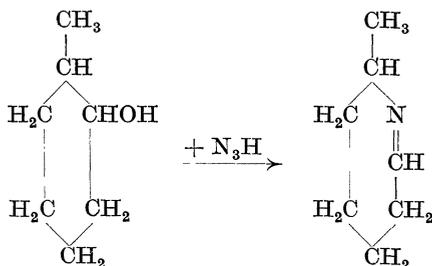


Gewonnen wurden derartige Verbindungen durch Kondensation der entsprechenden Nitrosoverbindungen mit den quaternären Salzen der Chinaldin-derivate in alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Piperidin; im vorliegenden Falle also aus *p*-Nitrosodimethylanilin und 8-Acetyl-amino- β -naphthochinaldinmethochlorid.

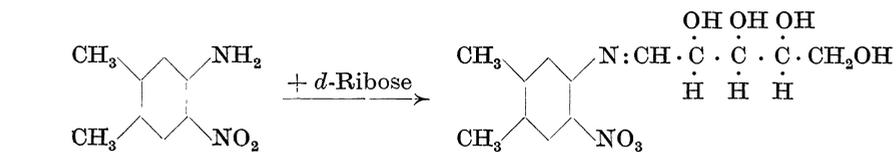
SCHIFFSche Basen lassen sich ferner nach einer eigentümlichen Reaktion von K. F. SCHMIDT und W. KLAVEHN³ erhalten. Sie besteht darin, daß man Stickstoffwasserstoffsäure in Gegenwart von Katalysatoren, wie konzentrierter H_2SO_4 , SOCl_2 , SnCl_4 u. a., auf solche Verbindungen einwirken läßt, die eine Doppelbindung, ein Hydroxyl oder ein Halogenatom tragen. Je nach der Art dieser Verbindungen erhält man direkt SCHIFFSche Basen oder auch nur deren Spalt- oder Umwandlungsprodukte. Benzhydrol, in benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure gelöst und mit Thionylchlorid versetzt, liefert in 90 proz. Ausbeute Benzalanilin:



o-Methylcyclohexanol liefert N-Dehydro-2-methylhexamethylen-imin:



R. KUHN und R. STRÖBELE⁴ haben gefunden, daß *o*-Nitranilinglucoside leicht dargestellt werden können, wenn Katalysatoren wie Salmiak, Methylammoniumchlorid u. ä. zugegen sind. Fehlen diese, so findet praktisch keine Reaktion statt. So kann Nitroxyldin mit *d*-Ribose leicht zur SCHIFFSchen Base kondensiert werden:



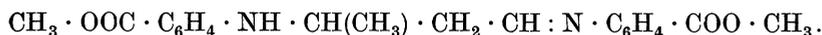
¹ Eastman Kodak Co.: Amer. P. 1701144, Chem. Zbl. 1929 I, 2587.

² Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 103, 404 (1928); Chem. Zbl. 1929 I, 1827.

³ DRP. 583 565, Chem. Zbl. 1934 I, 946.

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1767 (1935); Chemiker-Ztg. 61, 18 (1937).

In Gegenwart von **Sublimat** kann Acetylen mit Aminobenzoesäureestern kondensiert werden unter Bildung **SCHIFFScher Basen**¹. So entsteht aus Anthranilsäuremethylester und Acetylen 2-Carbomethoxyanilinobutyraldehyd-2-carbomethoxyanil:



K. C. PANDYA, T. S. SODHI und R. K. MEHRA² haben die Kondensation von Aldehyden mit Säureamiden untersucht und gefunden, daß die dabei entstehenden Kondensationsprodukte in Gegenwart von Basen wie **Pyridin**, **Piperidin** und **Lutidin** viel leichter gebildet werden und daß ferner reinere Produkte als ohne diese Katalysatoren entstehen.

VII. Darstellung von Diazoverbindungen.

H. SCHMID³ fand bei einer Untersuchung des Mechanismus der Diazotierung, daß **Cl'-** und besonders **Br'-Ionen** die Diazotierung wesentlich beschleunigen. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde in der Weise vorgenommen, daß der chemische Vorgang in geeigneten Zeitabschnitten nach Reaktionsbeginn mittels phenolhaltiger Kalilauge unterbrochen und das entstandene Oxyazobenzol photometrisch bestimmt wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Schwefelsäure- bzw. Salzsäure-Konzentration (in niederen Konzentrationsbereichen) ab. Hervorgerufen wird dieser Umstand dadurch, daß die Wasserstoffionen eine negativ katalysierende Rolle spielen. Höhere Schwefelsäurekonzentrationen wirken gleichsinnig. Dagegen findet bei höheren Salzsäurekonzentrationen allmählich eine Beschleunigung des Diazotierungsvorganges statt, die hervorgerufen wird durch eine positive Chlorionenkatalyse. Die Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung setzt sich ab etwa 0,14 Mol pro Liter zusammen aus der Geschwindigkeit, die in schwefelsaurer Lösung gleicher Wasserstoffionenkonzentration beobachtet wird, und aus der Geschwindigkeit der Chlorionenkatalyse. Es geht aus diesen Tatsachen der „katalytisch-polare“ Charakter der Salzsäure hervor, bei welchem dem H-Ion der negative, dem Cl-Ion der positive Einfluß zukommt. Für die Diazotierung in salzsaurer Lösung wird eine Geschwindigkeitsgleichung aufgestellt, welche die beschleunigende Wirkung des Cl-Ions und die verzögernde Wirkung des H-Ions erkennen läßt:

$$v = k'[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] \frac{[\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}]} + k''[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{HNO}_2][\text{Cl}'].$$

Bei der entsprechenden Untersuchung mit Bromwasserstoffsäure konnte festgestellt werden, daß der Geschwindigkeitskoeffizient mehr als 100mal so groß ist als der der Chlorionenkatalyse. Deswegen wird durch die Bromionen der verzögernde Einfluß der Wasserstoffionen bei weitem kompensiert.

N. S. KOSLOW⁴ hat die Diazotierung von Aminen in Gegenwart von Stanno-verbindungen untersucht. Er fand dabei, daß normalerweise schwer diazotierbare *o*- und *p*-Aminophenole, wie z. B. 1-Amino-2-oxynaphthalin-8-sulfosäure und 1-Amino-2-oxy-4-cyannaphthalin, ohne Schwierigkeit diazotiert werden können, wenn geringe Mengen **Stannochlorid** zugegen sind. Diazoniumlösungen,

¹ N. KOSLOW, P. FEDOSSEJEW: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) **7** (69), 51 (1937); Chem. Zbl. **1937 II**, 2528.

² Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **7**, 361, 376 (1938); Chem. Zbl. **1938 II**, 2734.

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 421 (1937); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 626 (1937).

⁴ Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) **7** (69), 1635 (1937); Chem. Zbl. **1937 II**, 3597.

die in dieser Weise hergestellt worden sind, zeigen außerdem eine erhöhte Beständigkeit. Es wurde weiterhin beobachtet, daß die Gegenwart geringer Mengen Stannosalz die Kupplungsfähigkeit der Diazoniumverbindungen steigert und die Entstehung reiner und einheitlicher Produkte begünstigt. Stannisalze zeigen die beschriebenen Wirkungen nicht.

VIII. Darstellung von O-Heterocyclen.

Furanderivate können aus vielen natürlich vorkommenden Substanzen dargestellt werden. Es hat sich herausgestellt, daß z. B. die Gewinnung von Furfurol durch Hydrolyse von Pentosen oder pentosehaltigen Produkten sehr erleichtert wird, wenn Zusätze verdünnter Säuren erfolgen. So erhielten W. E. STONE und B. TOLLENS¹ aus Arabinose und ähnlichen Ausgangsmaterialien mit heißer verdünnter Schwefelsäure Furfurol.

Furfurol kann auch aus pentosanhaltigen Rohstoffen in kontinuierlichem Betriebe durch Destillation mit 0,5 n-H₂SO₄ erhalten werden². Die Bildungsgeschwindigkeit des Furfurols wird nach B. S. GROTH und G. H. BLOMQUIST durch die H-Ionenkonzentration der Reaktionsflüssigkeit wesentlich beeinflußt³. P. A. ASCHMARIN und T. A. WASSILKOWA⁴ haben den katalysierenden Einfluß quantitativ untersucht und gefunden, daß die katalytische Wirkung der Anionen schwacher Säuren in saurem Medium in erster Annäherung der Konzentration der Anionen proportional ist, und daß das stärkere Anionalkali auch die stärkere katalytische Wirkung ausübt.

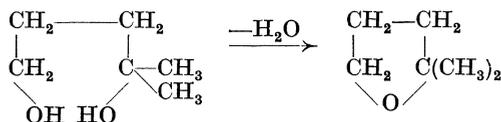
F. ZUMSTIEN⁵ empfiehlt als Katalysator für die Furfurolgewinnung aus pentosehaltigen Stoffen ein Gemisch von Schwefelsäure und Aluminiumsulfat oder auch ein Gemisch von Schwefelsäure und Al₂O₃.

Zur Beschleunigung der Furfurolbildung kann auch Salzsäure in Gegenwart von Kochsalz und Toluol benutzt werden. Das Furfurol geht in die Toluolschicht, die dann abgetrennt und fraktioniert wird⁶.

R. E. LUTZ und Mitarbeiter⁷ haben das 2,5-Di-*p*-brom-phenyl-3-phenylfuran dargestellt, indem sie das entsprechende Äthan mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wenig konzentrierter H₂SO₄ behandelten.

Eine Totalsynthese des Furans hat A. TSCHITSCHIBABIN⁸ durchgeführt. Er leitete ein Gemisch von Acetylen und Wasserdampf über Al₂O₃ bei 400 ÷ 425⁰. Das Kondensat enthielt Furan.

Hydrierte Furane werden erhalten, wenn geeignete 1,4-Diole mit wasserabspaltenden Mitteln behandelt werden. 2-Methylpentandiol-(2, 5) läßt sich nach A. FRANKE und M. KOHN⁹ durch kurzes Kochen mit 10proz. Schwefelsäure in 2,2-Dimethyltetrahydrofuran überführen:



¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2150 (1888); Liebigs Ann. Chem. **249**, 227 (1888).

² Kemiska Kontrollbyran Aktiebolag: DRP. 583 324, Chem. Zbl. **1933 II**, 3050.
— Ferner: Henkel & Cie. G.m.b.H.: DRP. 699 944, ebenda **1941 I**, 1740.

³ Schwed. P. 78 309, Chem. Zbl. **1934 II**, 2749.

⁴ Bull. Biol. Méd. exp. USSR **4**, 363 (1937); Chem. Zbl. **1939 II**, 415.

⁵ DRP. 642 246, Chem. Zbl. **1937 I**, 4865.

⁶ Chemical Foundation Inc.: Amer. P. 2 078 241, Chem. Zbl. **1937 II**, 859.

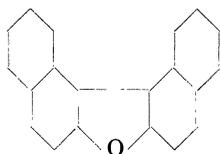
⁷ J. Amer. chem. Soc. **56**, 2679 (1934).

⁸ J. russ. physik.-chem. Ges. **47**, 703 (1915); Chem. Zbl. **1916 I**, 920.

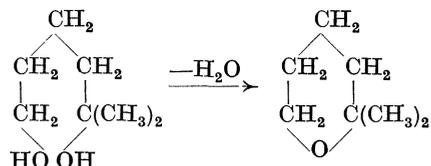
⁹ Mh. Chem. **28**, 1007 (1907).

Buten-(2)-diol-(1,4) liefert sowohl mit kleinen Mengen starker Säuren¹ beim Erhitzen auf $125 \div 130^\circ$ unter Vakuum sowie in dampfförmigem Zustand zusammen mit Stickstoff beim Leiten über Al_2O_3 ² bei $240 \div 250^\circ$ 2,5-Dihydrofuran. Tetrahydrofuran entsteht in fast 100proz. Ausbeute, wenn 1,4-Butylenglykoldämpfe bei $220 \div 450^\circ$ über Cr_2O_3 , Al_2O_3 u. a. Katalysatoren geleitet werden³.

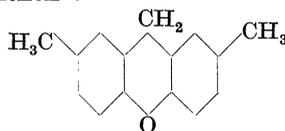
Kondensierte Furanringsysteme beschreiben G. R. CLEMO und R. SPENCE⁴. Sie erhielten z. B. aus β -Dinaphthol mittels V_2O_5 1,1'-Dinaphthylen-2,2'-oxyd:



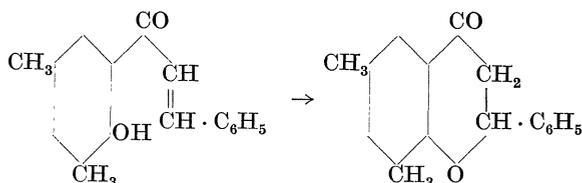
Nach A. FRANKE und M. KOHN⁵ läßt sich 2-Methylhexandiol-2,6 durch kurzes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure überführen in Dimethylpentamethylenoxyd:



Wenn *p*-Kresoldämpfe bei etwa 500° über Thoriumoxyd geleitet werden, so bildet sich 2,7-Dimethylxanthen⁶:

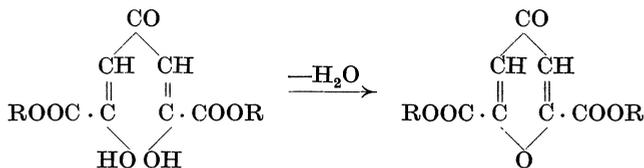


H. SIMONIS und S. DANISCHEWSKI⁷ erhielten bei der Behandlung von 3,5-Dimethyl-2-oxy-chalkon mit verdünnter Natronlauge glatt 6,8-Dimethylflavanon:

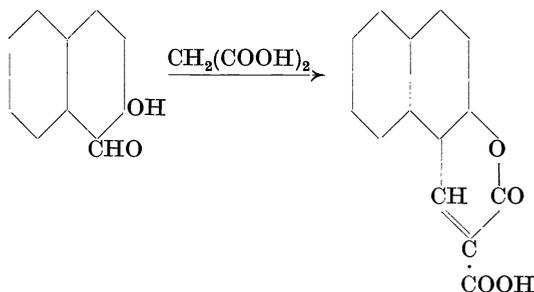


Zur Umwandlung von Acetondiolester in Chelidonsäureester sind dehydratisierende Bedingungen nicht erforderlich. Vielmehr genügen Spuren von Salzsäure, um die Reaktion schnell verlaufen zu lassen⁸:

¹ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 849 565, Chem. Zbl. 1940 I, 2067.
² I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 510 949, F. P. 849 566, Chem. Zbl. 1940 I, 2067.
³ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 506 674 (siehe auch E. P. 508 548 ebenda), Chem. Zbl. 1939 II, 3346; F. P. 865 065, ebenda 1941 II, 1681.
⁴ J. chem. Soc. [London] 1928, 2811; 1931, 1265.
⁵ Mh. Chem. 28, 1013 (1907).
⁶ T. SENGOKU: J. pharmac. Soc. Japan 53, 177 (1933); Chem. Zbl. 1934 I, 47.
⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2914 (1926).
⁸ S. S. DESHPANDE, W. V. BHAGWAT, C. W. SUBNIS: J. Indian chem. Soc. 17, 60 (1940); Chem. Zbl. 1940 II, 2142.



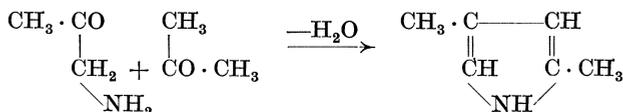
Obwohl die Cumarine nicht zu den eigentlichen heterocyclischen Verbindungen gehören, soll hier kurz ein Darstellungsverfahren von K. C. PANDYA und T. A. VAHIDY¹ erwähnt werden. Die Kondensation von Aldehyden mit Malonsäure führt nur in Gegenwart von organischen Basen als Katalysator zu guten Ausbeuten. Sie stellten so 5,6-Benzocumarin-3-carbonsäure dar durch Kondensation von β -Oxynaphthaldehyd mit Malonsäure:



IX. Darstellung von N-Heterocyclen.

1. Pyrrole, Indole.

Pyrrollderivate lassen sich nach O. PILOTY und P. HIRSCH² durch Kondensation von Aminoketonen mit Ketonen in Gegenwart von Alkali leicht gewinnen. Aminoacetonchlorhydrat und Aceton geben in Gegenwart von Natronlauge nach 10-tägigem Stehen α, β' -Dimethylpyrrol in einer Ausbeute von 30% d. Th.



Das gleiche Aminoketon, unter analogen Bedingungen mit Acetophenon kondensiert, gibt α -Phenyl- β' -methylpyrrol, mit Methyläthylketon α, β, β' -Trimethylpyrrol. Weitere Pyrrollderivate sind in entsprechender Weise darstellbar.

Durch Kondensation von C_2H_2 mit NH_3 über Al_2O_3 , Fe_2O_3 oder Cr_2O_3 bei etwas oberhalb 300° erhielt A. TSCHITSCHIBABIN³ neben Pyridinbasen, die den Hauptanteil der Reaktionsprodukte bildeten, auch einige Prozent Pyrrol. Fe_2O_3 scheint die Pyrrolausbeute am günstigsten zu beeinflussen. Auch Acetaldehyd an Stelle des C_2H_2 liefert etwas Pyrrol.

Acetylen, mit Überdruck in flüssiges wasserfreies Methylamin gepreßt, unter Zusatz von ZnCl_2 als Katalysator, liefert durch Erhitzen auf $170 \div 180^\circ$ und nachfolgende Destillation ein Produkt, das neben methylierten Pyridinen Pyrrol enthält. Mit *n*-Butylamin wird zur Hauptsache *n*-Butylpyrrolin erhalten⁴.

Bei Ersatz des Acetylens durch Butadien oder Vinylacetylen und Überleiten eines Gemisches mit NH_3 bei einer Temperatur von 600° über Silicagel kann die

¹ Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **6**, 181 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 1356.

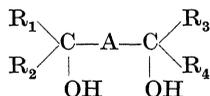
² Liebigs Ann. Chem. **395**, 65 (1913).

³ J. russ. physik.-chem. Ges. **47**, 703 (1915); Chem. Zbl. **1916 I**, 920.

⁴ I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 451794, F. P. 800499, Chem. Zbl. **1937 I**, 723.

Pyrrolausbeute auf 6% erhöht werden¹. (Über den Verlauf der Reaktion zwischen C₂H₂ und NH₃ siehe ebenda.)

Für die Synthese von Pyrrolen sowie hydrierten Pyrrolen können auch 1,4-Butan- (bzw. Buten- oder Butin-) diole in freiem oder substituiertem Zustand benutzt worden². Es kommen also Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung



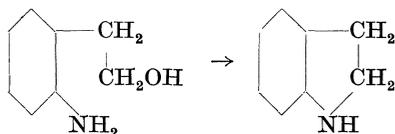
zur Anwendung, in denen



und R₁ bis R₄ gleich H, Alkyl, Aryl, Atralkyl oder Cycloalkyl sind. Derartige 1,4-Diole werden mit Ammoniak oder geeigneten Aminen im Stickstoffstrom bei 300° über einen Katalysator aus 95% Aluminiumoxyd und 5% Thoriumoxyd geleitet. So werden gewonnen aus 2-Butin-1,4-diol und NH₃: Pyrrol; aus 2-Buten-1,4-diol und Anilin: N-Phenylpyrrolin; aus 1,4-Butandiol und NH₃: Pyrrolidin; aus 2,5-Dioxy-*n*-hexan und Anilin: N-Phenyl-2,5-dimethylpyrrolidin.

Wird an Stelle des NH₃ Anilin mit C₂H₂ bei 360 ÷ 420° über Al₂O₃ geleitet, so entstehen Indol sowie Chinolinhomologe, hauptsächlich γ -Methylchinolin³. R. MAGIMA, T. UNNO und K. ONO⁴ haben für die gleiche Reaktion unter verschiedenen Katalysatoren Ni als besonders günstig herausgefunden; jedoch geht seine Wirksamkeit schnell verloren. Die Autoren haben weiterhin gefunden, daß die gleiche Reaktion auch ohne besondere Katalysatoren durchgeführt werden kann und unter diesen Umständen sogar bessere Ergebnisse liefert. Die Reaktionstemperatur liegt dann allerdings etwa 250° höher.

In einer Menge von 2—3% bildet sich Indol auch bei der Darstellung von *o*-Tolunitril aus Formyl-*o*-toluidin beim Leiten der Dämpfe über Silicagel bei 450°⁵. Als hauptsächliches Reaktionsprodukt wird Indol erhalten durch eine innere Kondensation des *o*-Aminophenyläthylalkohols⁶. Der zu diesem Verfahren erforderliche Katalysator wird hergestellt, indem man Bauxit mit Wasser-glas anfeuchtet, mit Kupfercarbonat verrührt und mit Wasserstoff bei 300° reduziert. Hierüber wird dann der Alkohol, mit Wasserstoff und Stickstoff gemischt, bei 300° geleitet. Außer Indol wird etwas unverändertes Ausgangsmaterial sowie etwas Indolin gefunden:



2. Benzimidazole.

Alkyl- oder Aroylessigester können in Gegenwart einer geringen Menge basischer Verbindungen, wie Soda, Ätznatron, Piperidin, mit *o*-Phenylendiaminen bzw. deren Homologen umgesetzt werden, wobei die entsprechenden Benzimidazole entstehen⁷. Aus *o*-Phenylendiamin und Acetessigester in Gegenwart

¹ G. G. SCHNEIDER, H. BOCK, H. HÄUSSER: Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 425 (1937); Chem. Zbl. **1937 I**, 4933.

² I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 852 169, Chem. Zbl. **1940 I**, 3707.

³ A. TSCHITSCHIBABIN: J. russ. physik.-chem. Ges. **47**, 703 (1915); Chem. Zbl. **1916 I**, 921. ⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3854 (1922).

⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 482 943, Chem. Zbl. **1929 II**, 3186.

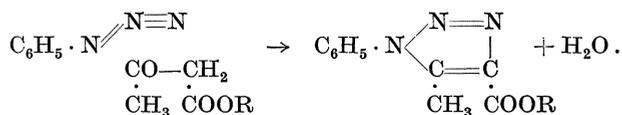
⁶ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 606 027, Chem. Zbl. **1935 I**, 3047.

⁷ Imperial Chemical Industries Ltd.: Amer. P. 2 166 198, Chem. Zbl. **1940 I**, 939.

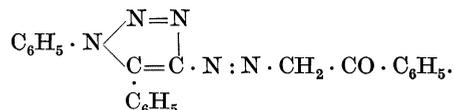
von alkoholischem NaOH werden so 2-Acetylbenzimidazol, aus 1,3,4-Toluylen-diamin und Benzoylessigester 2-Phenacyl-5-methylbenzimidazol gebildet.

3. Osotriazole.

Acetessigester läßt sich¹ in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natrium-äthylat leicht mit Diazobenzolimid kondensieren:

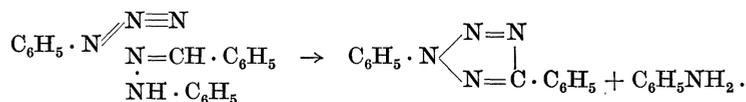


Es entsteht dabei 1-Phenyl-5-methyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (bzw. -ester) in etwa 80% Ausbeute d. Th. Ganz analog verhält sich bei der gleichen Kondensation der Benzoylessigester. Malonester liefert unter Alkoholabspaltung sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Triazols. Die Kondensation zwischen Diazobenzolimid und Ketonen nimmt einen komplizierteren Verlauf², indem von jeder Komponente 2 Mol reagieren. Bei Verwendung von Acetophenon entsteht 1,5-Diphenyl-1,2,3-triazol-4-azoacetophenon:



4. Tetrazole.

O. DIMROTH und S. MERZBACHER³ haben durch Kondensation von Diazobenzolimid mit Benzalphenylhydrazon in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat das 1,3-Diphenyltetrazol in 75proz. Ausbeute erhalten.



Tetrazole lassen sich aus cyclischen oder acyclischen Ketonen darstellen, indem man Stickstoffwasserstoffsäure im Überschuß auf diese einwirken läßt in Gegenwart von Mineralsäuren oder ähnlicher katalytisch wirkenden Stoffen wie P_2O_5 , FeCl_2 , POCl_3 , SnCl_4 , AlCl_3 u. a.⁴ So erhält man aus Cyclohexanon und N_3H in Gegenwart von konzentrierter H_2SO_4 α, β -Cyclopentamethyltetrazol in 70proz. Ausbeute. Aceton und N_3H liefern das 1,5-Dimethyltetrazol mit 80% Ausbeute, Benzophenon und N_3H das 5-Phenylimino-1-phenyl-1,2-dihydro-tetrazol.

5. Pyridine, Chinoline.

Schon bei den ältesten Verfahren zur Darstellung von Pyridinderivaten, speziell der Chinoline, ist der für das Zustandekommen der Reaktion bedeutende Einfluß von Säuren bzw. Basen festgestellt worden. Bei der Synthese nach ZD. H. SKRAUP⁵ werden aromatische Amine mit Glycerin und Schwefel-

¹ O. DIMROTH: Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1029, 4041 (1902).

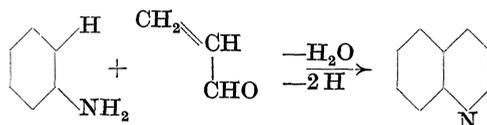
² O. DIMROTH und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 3920 (1906).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2402 (1907).

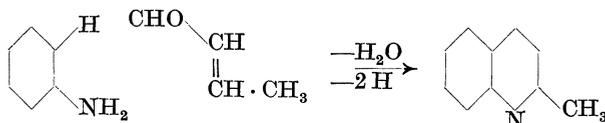
⁴ Knoll & Co.: Amer. P. 1599493, Chem. Zbl. **1926 II**, 2850. — DRP. 439041, ebenda **1927 I**, 1369.

⁵ Mh. Chem. **1**, 316 (1880); **2**, 139 (1881).

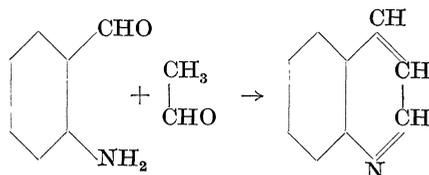
säure in Gegenwart eines Oxydationsmittels umgesetzt. Die Schwefelsäure braucht nicht konzentriert zu sein. Ein Gehalt von 50 ÷ 75 % genügt.



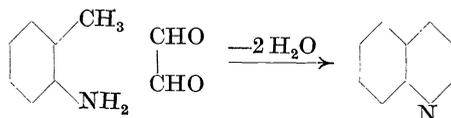
Nach O. DOEBNER und W. v. MILLER¹ werden aromatische Basen mit geeigneten Aldehyden in Gegenwart von Salzsäure kondensiert. Anilin und Paraldehyd liefern Chinaldin:



Beim Verfahren von P. FRIEDLAENDER und C. F. GOHRING² werden *o*-Aminobenzaldehyde mit Aldehyden oder Ketonen kondensiert. Dieser Vorgang spielt sich mit Leichtigkeit ab, sofern einige Tropfen wässriger Natronlauge zugegen sind:



Bei der Synthese der Chinoline nach V. KULISCH³ hat sich wässrige Natronlauge vor vielen anderen Kondensationsmitteln bewährt.



Es existieren weiterhin zahlreiche Verfahren, um in heterogenen Systemen die Bildung von Pyridinderivaten katalytisch zu beeinflussen. A. TSCHITSCHIBABIN und seine Mitarbeiter⁴ haben in einer Reihe von Untersuchungen die Kondensation von Aldehyden mit Ammoniak in Gegenwart von Aluminiumhydroxyd studiert.

Der Katalysator wird hergestellt durch Fällung von Aluminiumsalzen mit Ammoniak, Abfiltrieren des Niederschlages mit anschließendem Waschen, Trocknen und Körnen. Das gasförmige Reaktionsprodukt wird in Wasser aufgenommen und mit Äther extrahiert. Dabei verbleibt unveränderter Aldehyd als Aldehydammoniak in der wässrigen Lösung. Der Ätherextrakt wird eingedampft, der Rückstand mit Nitrit und Salzsäure behandelt und wieder mit Äther extrahiert. Die neutralen Verbindungen sowie die nitrosierten sekundären Basen gehen in die Ätherlösung. Die in der wässrigen Lösung zurückbleibenden tertiären Basen werden mit Pottasche in Freiheit gesetzt. Das Zerlegen des Basengemisches kann durch Destillation sowie fraktionierte Krystallisation der Pikrate erreicht werden.

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2464 (1883).

² Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 1833 (1883).

³ Mh. Chem. **15**, 276 (1894).

⁴ J. russ. physik.-chem. Ges. **54**, 411 (1922/23); Chem. Zbl. **1923** III, 1025—1026; J. prakt. Chem. **107**, 122 (1923); Chem. Zbl. **1924** I, 2605.

Durch Umsatz von Acetaldehyd mit NH_3 konnten so erhalten werden: α -Picolin, γ -Picolin, Aldehydkollidin, β -Kollidin und weitere Basen. Propionaldehyd, bei $250 \div 260^\circ$ in entsprechender Weise umgesetzt, liefert folgendes Ergebnis: 440 g Aldehyd geben 97 g an tertiären Basen, 40 g Nitrosoverbindungen und 135 g neutrale Körper. Das Basengemisch setzt sich zusammen aus: α -Äthyl- β, β_1 -dimethylpyridin, β, β_1 -Dimethylpyridin, β, β_1 -Dimethyl- γ -äthylpyridin. Allgemein läßt sich erkennen, daß gesättigte Aldehyde sich vorzugsweise zu je drei kondensieren und demzufolge α, β, β_1 - und β, β_1, γ -substituierte Pyridine liefern. Ungesättigte Aldehyde geben dagegen hauptsächlich zweimolekulare Kondensationsprodukte. Aus einem Gemisch von 80 g Acrolein und 50 g Acetaldehyd werden bei 370° nach oben beschriebenen Aufarbeitungsverfahren erhalten 9,3 g tertiäre Basen, die insbesondere aus Pyridin und β -Picolin bestehen. Ein Gemisch von 100 g Formaldehyd und 90 g Acetaldehyd liefert unter den gleichen Bedingungen 25 g Pyridinbasen, die sich zusammensetzen aus: Pyridin, α -Picolin, β -Picolin, γ -Picolin und β, β -Dimethylpyridin¹.

Crotonaldehyd, mit NH_3 über Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 und ähnliche Oxyde bei $300\text{--}450^\circ$ geleitet, liefert 3-Äthyl-4-methylpyridin (β -Kollidin)². Aus 580 g Crotonaldehyd können, mit Ammoniak über Al_2O_3 im Kupferrohr bei $330 \div 340^\circ$ geleitet, 250 g Rohbasen erhalten werden, die nach der Aufarbeitung als Hauptbestandteil 108 g β -Kollidinpikrat liefern.

An höheren Aldehyden der aliphatischen Reihe ist von M. OPARINA³ der *i*-Valeraldehyd auf seine Kondensationsfähigkeit mit NH_3 untersucht worden. Er liefert bei $360 \div 370^\circ$ mit NH_3 über Al_2O_3 vor allem Valeritrin (β, β_1 -Diisopropyl- α -isobutyl-pyridin), β, β_1 -Diisopropyl- γ -isobutyl-pyridin und β, β_1 -Diisopropylpyridin.

Phenylierte Pyridine haben A. E. TSCHITSCHIBABIN und D. I. OROTSCHKO⁴ aus bestimmten Aldehyden und Ketonen mit NH_3 dargestellt. Bei der Reaktion zwischen Acetaldehyd, Benzaldehyd und NH_3 entsteht als Hauptprodukt in einer Menge von $11 \div 19\%$ γ -Phenylpyridin. α -Phenylpyridin wird nur in sehr geringer Menge gebildet. Benzaldehyd mit Aceton und NH_3 liefert in 15proz. Ausbeute α, α' -Dimethyl- γ -phenylpyridin.

Aldehyde können außer mit Ammoniak auch mit aliphatischen oder aromatischen Aminen kondensiert werden. Leitet man über einen Katalysator aus Silicagel und Zinkchlorid bei 350° ein Gemisch gleicher Teile Acetaldehyd und Methylamin, so erhält man ein Kondensat, das zu 75% aus Pyridinbasen, hauptsächlich γ -Picolin und Kollidinen, besteht⁵. Wenn man den Aldehyd durch Äthylen ersetzt und mit einem $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei 350° unter etwa 90 Atm. arbeitet, so erhält man eine ähnliche Ausbeute an Pyridinbasen wie zuvor, doch sind überwiegend β, β' -Lutidin und Kollidine entstanden. Von Bedeutung bei dieser und anderen katalytisch beschleunigten Reaktionen zur Gewinnung cyclischer N-Basen ist die Geschwindigkeit des benutzten Gasstromes. Wie schon bei den Nitrilen ausgeführt wurde, ruft eine große Gasgeschwindigkeit im allgemeinen gute Ausbeute an cyclischen Basen auf Kosten der Nitrilausbeute hervor.

Es gibt weiterhin zahlreiche Reaktionen, in denen an Stelle der Aldehyde ungesättigte KW-Stoffe allein oder auch im Gemisch mit Aldehyden mit NH_3

¹ A. TSCHITSCHIBABIN, M. P. OPARINA: J. russ. physik.-chem. Ges. **54**, 601 (1922/23); Chem. Zbl. **1924 I**, 912.

² A. TSCHITSCHIBABIN, M. OPARINA: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1877 (1927); Chem. Zbl. **1927 II**, 2305. — DRP. 463 530, Chem. Zbl. **1928 II**, 1387.

³ J. russ. physik.-chem. Ges. **57**, 319 (1925); Chem. Zbl. **1926 I**, 3336.

⁴ J. russ. physik.-chem. Ges. **62**, 1201 (1930); Chem. Zbl. **1930 II**, 3768.

⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 527 960, Chem. Zbl. **1931 II**, 1195.

kondensiert werden. A. E. TSCHITSCHIBABIN und P. A. MOSCHKIN¹ haben die katalytische Kondensation von Acetylen mit NH₃ ohne weiteren Zusatz untersucht. Bei 400 ÷ 425° über Aluminiumoxyd können so an tertiären Basen erhalten werden: α -Picolin, γ -Picolin, Aldehyd-Kollidin, β -Kollidin u. a.

Ein Katalysator für die Kondensation von C₂H₂ und NH₃, der tagelang seine unveränderte Wirksamkeit behält, kann erhalten werden, indem man Silicagel mit Aluminium- und Cadmiumnitrat tränkt und anschließend mit Wasserstoff bei 400° 12 Stunden reduziert. Bei Verwendung eines Silicagel-Cadmium-Katalysators kann ein aus gleichen Volumina Acetylen und Ammoniak zusammengesetztes Gasgemisch bei 300 ÷ 350° in ein zu 80% aus Pyridinbasen, hauptsächlich Picolin, bestehendes Produkt verwandelt werden².

Bei erhöhtem Druck kann die Reaktionstemperatur zwischen C₂H₂ und NH₃ entsprechend niedrig gehalten werden. Das Gemisch wird unter Zusatz von Wasserdampf bei 250° und 50 Atm. über Oxyde oder Carbide des Fe, Al, Cr, W, U geleitet. Man erhält hauptsächlich Picoline³.

Leitet man ein C₂H₂-NH₃-Gemisch bei 280 ÷ 350° über Katalysatoren aus Bimsstein, Asbest oder Koks, auf denen solche Salze niedergeschlagen sind, die mit NH₃ Additionsverbindungen zu bilden vermögen, also z. B. ZnCl₂, ZnCl₂ + FeCl₃ oder CdCl₂ + CuCl₂, so erhält man ein flüssiges Kondensat mit 60 ÷ 65% α - und β -Methylpyridin sowie 10 ÷ 12% höheren Methylpyridinen und mehrkernigen Basen⁴.

Ein Gemisch aus gleichen Teilen Paraldehyd, C₂H₂ und NH₃ liefert, bei 290 bis 310° über Bimsstein-ZnCl₂ geleitet, vor allem 2- und 4-Methylpyridin, daneben auch 3-Methylpyridin, 1,4-Dimethylpyridin und Kollidine. Crotonaldehyd gibt mit C₂H₂ und NH₃ über Al₂O₃-ZnCl₂ bei 300 ÷ 320° hauptsächlich Methylpyridine⁵. Bei diesen Reaktionen können als Katalysatoren mit Erfolg auch Ammoniakate bestimmter Salze organischer Säuren dienen⁶. Hierbei wird z. B. Bimsstein mit dem Zinksalz der Trichloressigsäure beladen. Man trocknet im Stickstoffstrom und verwandelt durch Überleiten von Ammoniak in das Ammoniakat.

Ein Gemisch gleicher Volumina C₂H₂, NH₃ und Wasserdampf, über mit Zinksulfat beladenes Silicagel bei 350° geleitet, gibt ein Kondensat, das etwa zur Hälfte Pyridinbasen enthält, sofern die Gasströmungsgeschwindigkeit genügend groß ist; andernfalls verringert sich die Ausbeute erheblich zugunsten der Nitrilbildung⁷.

Aus Äthylamin und C₂H₂ im Verhältnis 1 : 2 erhält man über Bimsstein-ZnBr₂-Katalysator bei 290 ÷ 300° ein 35 ÷ 40% Picoline und 20 ÷ 25% Kollidine enthaltendes Rohprodukt. Methylamin und C₂H₂ (1 : 2) über Diatomit-ZnCl₂ bei 310 ÷ 325° liefern ein Kondensat mit 25 ÷ 30% Pyridin und 50 ÷ 60% Pyridin-homologen⁸.

Vinyl- und Divinylacetylen reagieren mit Ammoniak und Aminen leichter als Acetylen selbst⁹. Mit Hilfe eines Pb-Cd-Katalysators kann aus einem Reak-

¹ J. russ. physik.-chem. Ges. 54, 611 (1922/23); Chem. Zbl. 1924 I, 912.

² I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 658 614, Chem. Zbl. 1929 II, 1592.

³ H. Th. Böhme AG.: F. P. 642 391, Chem. Zbl. 1929 I, 439.

⁴ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 283 163, Chem. Zbl. 1929 I, 1509.

⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 497 502, Chem. Zbl. 1930 II, 2575.

⁶ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 504 238, Chem. Zbl. 1930 II, 2575.

⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 685 566, Chem. Zbl. 1930 II, 2575; DRP. 523 602, Chem. Zbl. 1931 I, 3722.

⁸ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 516 765, Chem. Zbl. 1931 I, 2266.

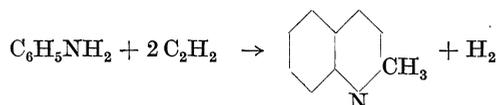
⁹ E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2 175 339, Chem. Zbl. 1940 I, 3450; E. P. 516 586, ebenda 1941 I, 119.

tionsgemisch, von dem stündlich 2,5÷3,0 Mol NH_3 und 0,8 Mol Divinylacetylen bei 325÷370° überströmen, ein Kondensat erhalten werden, das im wesentlichen aus α -Picolin besteht.

Werden statt aliphatischer Basen aromatische wie Anilin benutzt, so entstehen bei der Reaktion kondensierte Pyridine. Ein Gemisch von 10 Teilen C_2H_2 , 6 Teilen Anilin und 40 Teilen Wasserdampf, bei 350° über Silicagel-ZnO geleitet, gibt ein Kondensat, das 75% der theoretisch möglichen Menge Chinolinbasen enthält, vor allem Chinaldin¹. Ein Gemisch von gleichen Teilen Butadien und Dimethylanilin unter Zusatz von 4 Teilen Wasserdampf liefert eine ähnlich gute Ausbeute an Chinolin und seinen Homologen, vor allem Lepidin.

Anilin, im Gemisch mit C_2H_2 über einen Katalysator aus Bimsstein mit ZnCl_2 -Niederschlag bei 300÷320° geleitet, liefert etwa 52% der in Reaktion getretenen Base an Chinaldin. *m*-Xylidin gibt entsprechend 2,6,8-Trimethylchinolin, Monoäthylanilin liefert ein Gemisch von Chinaldin und N-Äthylindol. *o*-Chloranilin liefert mit 40% Ausbeute 2-Methyl-8-chlorchinolin².

Die Kondensation zwischen Acetylen und aromatischen Aminen ist dann weiterhin von N. S. KOSLOW und Mitarbeitern³ in einer größeren Zahl von Untersuchungen bearbeitet worden. Ein Gemisch von 100 g Anilin, 30 g Cu_2Cl_2 und 50 g Nitrobenzol, durch welches bei 25÷30° Acetylen bis zur Sättigung geleitet wird, nimmt in 12÷15 Stunden etwa 45 g davon auf⁴. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich bei der Aufarbeitung isolieren: 35,5 g Chinaldin und 8 g Tetrahydrochinaldin. Da die Reaktion zwischen dem Anilin und dem C_2H_2 nach der Gleichung:



vor sich geht, ist ein Zusatz eines Oxydationsmittels wie Nitrobenzol nötig, um die Reduktion des Chinaldins zum Tetrahydroderivat wenigstens weitgehend zu verhindern. Wird im obigen Ansatz ohne Nitrobenzol gearbeitet, so entsteht die doppelte Menge an Tetrahydroderivat. Auch Quecksilber- und Silbersalze sind als Katalysatoren benutzt worden⁵. Die primären Reaktionsprodukte der Kondensation zwischen C_2H_2 und Anilin in Gegenwart von Quecksilbersalzen sind zur Hauptsache Diäthylidenbasen, die erst in sekundärer Reaktion in die heterocyclischen Stickstoffbasen übergehen^{5, 6}. Wenn bei der Kondensation von Anilin und C_2H_2 gleichzeitig Aceton anwesend ist, so wird mit Sublimat als Katalysator außer Chinaldin auch 2,4-Dimethylchinolin gebildet, aus den Toluidinen neben den Toluchinaldinen die entsprechenden 4-Methyltoluchinaldine⁷. Für die gleiche Reaktion können auch Kupfersalze als Katalysator benutzt werden, wodurch ein etwas anderer Reaktionsverlauf bedingt wird^{7, 8}.

Schließlich hat N. KOSLOW⁹ die katalytische Kondensation von α - und β -Naphthylaminen mit Acetylen in Gegenwart von Sublimat mit und ohne Aceton durchgeführt. Diese Reaktionen verlaufen entsprechend den obigen zwischen Anilin und Acetylen. Der Umsatz zwischen β -Naphthylamin und

¹ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 332 623, F. P. 685 569, Chem. Zbl. 1930 II, 2576.

² I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 646 711, Chem. Zbl. 1929 II, 798.

³ Chem. Zbl. 1936 II, 1926 und folgende Arbeiten.

⁴ Chem. Zbl. 1937 I, 868.

⁵ Chem. Zbl. 1937 I, 4100, 4101.

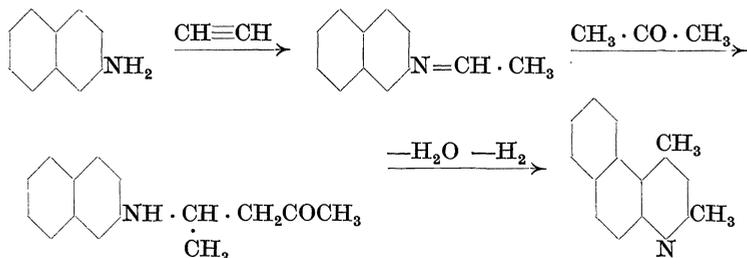
⁶ Chem. Zbl. 1937 II, 2528; 1939 I, 619.

⁷ Chem. Zbl. 1939 I, 620.

⁸ Chem. Zbl. 1939 I, 4929.

⁹ Chem. Zbl. 1940 I, 523/524.

Acetylen in Gegenwart von Aceton führt zum 2,4-Dimethyl-5,6-benzochinolin. Er wird durch folgendes Schema wiedergegeben:



Zur Darstellung heterocyclischer Basen können an Stelle ungesättigter KW-Stoffe auch aliphatische Alkohole (außer Methanol) benutzt werden. Man leitet die Alkoholdämpfe mit NH_3 unter Druck und bei höherer Temperatur über Katalysatoren, die ZnO im Gemisch mit Al_2O_3 , SiO_2 u. ä. enthalten¹.

6. Hydrierte N-Heterocyclen.

Werden Gasgemische, wie sie im vorhergehenden Abschnitt zur Kondensation benutzt wurden, zusätzlich mit Wasserstoff gemischt bzw. ohne Dehydrierungsmittel verarbeitet, so können hydrierte Heterocyclen entstehen. Um eine rationelle Arbeitsweise zu ermöglichen, wird praktisch wohl ausnahmslos zusätzlicher Wasserstoff angewendet. Der Zusatz der erforderlichen Wasserstoffmenge kann entweder von vornherein erfolgen oder auch erst nach vollzogener Kondensation. Es sind zur Durchführung des gesamten Prozesses zwei Katalysatoren nötig. Der erste hat die Kondensation, der zweite die Hydrierung zu bewirken.

Ein Gemisch von 7 Vol. C_2H_2 , 7 Vol. NH_3 und 20 Vol. H_2 , zuerst bei 350° über ZnO-ThO-Silicagel und dann bei 150° über auf Silicagel fein verteiltes Ni geleitet, ergibt ein flüssiges Kondensat, welches zur Hauptsache aus Piperidinen und Äthylamin besteht. Zusatz von Wasserdampf drängt die Ausbeute an aliphatischen Aminen zugunsten der Piperidinausbeute zurück². Wenn Anilin mit C_2H_2 und H_2 über Cr_2O_3 , Al_2O_3 und ZnO auf Silicagel bei 300° geleitet wird, dann das Gemisch bei 200° über Ni-Silicagel, so erhält man ein Produkt, das zur Hauptsache aus hydrierten Chinolinen besteht³. An Stelle von C_2H_2 sind auch entsprechende Aldehyde benutzt worden⁴.

Wenn Gemische von ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit NH_3 über schwefelhaltige Katalysatoren bei $250\div 600^\circ$ geleitet werden, so entstehen Reaktionsprodukte, die sowohl N- wie S-Verbindungen enthalten und gewisser technischer Anwendungen fähig sind⁵. Zum Beispiel gibt ein Gemisch aus gleichen Teilen C_2H_2 , NH_3 und Wasserdampf, bei 350° über stückigen Pyrit geleitet, ein Kondensat, welches Acetonitril, wasserlösliche Pyridinbasen, Ammoniak und S-Verbindungen in dem wässrigen Anteil und Thiophen und Pyridinbasen im Ölanteil enthält. Dem Produkt haftet ein bitterer Geschmack an, der es zur Verwendung als Denaturierungsmittel geeignet macht. In ähnlicher Weise kann ein Reaktionsprodukt erhalten werden, das 50% Mercaptane, Schwefelkohlenstoff und Thiophen, 10% Thiophenderivate, 30% Pyridinbasen und hoch-

¹ Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt vorm. Rößler: DRP. 565 798, Chem. Zbl. 1933 I, 1018.

² I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 681 839, Chem. Zbl. 1930 II, 1439.

³ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 334 193, Chem. Zbl. 1930 II, 3640.

⁴ I. G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 1 894 792, Chem. Zbl. 1933 II, 3050.

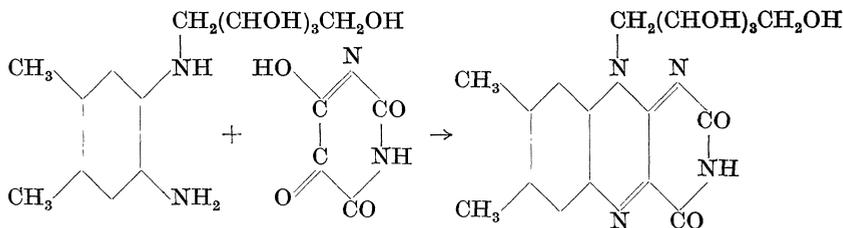
⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 326 795, Chem. Zbl. 1930 II, 625.

molekulare S-Verbindungen enthält, und das als Flotationsmasse verwendet werden kann.

L. N. BHARGAVA und N. R. DHAR¹ haben versucht, Formaldehyd und NH₃ auf photosynthetischem Wege in Gegenwart verschiedener Katalysatoren zur Reaktion zu bringen. Aus verdünnten, wässrigen Lösungen der Komponenten konnten sie nach 80 ÷ 130stündiger Einwirkung tropischen Sonnenlichtes und in Gegenwart von ZnO, TiO₂, Cu(CO₃)₂ usw. Hexamethylentetramin, Nicotin und Methylamin nachweisen. Ohne Belichtung konnte nur die Entstehung von Hexamethylentetramin nachgewiesen werden. Ersatz des Sonnenlichtes durch eine Hg-Lampe und Fortlassung des Katalysators ergab nach 25stündiger Belichtung Nicotin und Methylamin.

7. Flavine.

Die Kondensation von 2-Amino-4,5-dimethyl-*d*-ribitylanilin mit Alloxan² zum Lactoflavin liefert unter gewöhnlichen Umständen eine Ausbeute von nur 10 ÷ 15%. Eine annähernd 100proz. Ausbeute läßt sich erzielen, wenn eine äquimolekulare Menge Borsäure bei der Kondensation zugesetzt wird.



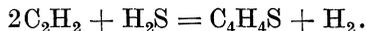
8. Hexamethylentetramin.

In kleiner Menge wird Hexamethylentetramin gebildet, wenn ein Gemisch von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Ammoniak bei 250 ÷ 280° über einen Katalysator aus Diatomeenerde und fein verteiltem Nickel geleitet wird. In größerer Menge entsteht Ammoniumcarbonat. Auch etwas Ammoniumcyanid wird gebildet³.

X. Darstellung von heterocyclischen S-Verbindungen.

Thiophen kann hergestellt werden durch Kondensation von Acetylen oder anderen geeigneten ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Schwefelwasserstoff.

A. TSCHITSCHIBABIN⁴ hat Acetylen mit H₂S über Al₂O₃ kondensiert und ein Kondensat erhalten, das als Hauptprodukt Thiophen enthielt. Es wurde dazu ein Gasgemisch aus 1 Vol. H₂S und 2 Vol. C₂H₂ bei 425 ÷ 450° über den Katalysator geleitet. Aus dem flüssigen Kondensat wurden 40% Thiophen erhalten, entstanden nach der Gleichung:



Aus dem höher siedenden Teil des Kondensats wurden höhere Thiophenhomologe isoliert.

¹ J. Indian chem. Soc. **10**, 453; Chem. Zbl. **1933 II**, 3393.

² R. KUHN, K. REINEMUND, F. WEYGAND, R. STRÖBELE: Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1765 (1935); Chemiker-Ztg. **1937**, 18. — Ferner H. LETTRÉ, M. FERNHOLZ: Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 436 (1940).

³ L. E. ROMBAUT, J. A. NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. **44**, 2061 (1922); Chem. Zbl. **1923 I**, 93.

⁴ J. russ. physik.-chem. Ges. **47**, 703 (1915); Chem. Zbl. **1916 I**, 920; J. prakt. Chem. **108**, 200 (1923); Chem. Zbl. **1924 II**, 2135.

M. G. TOMKINSON¹ konnte die von TSCHITSCHIBABIN erhaltenen experimentellen Ergebnisse bestätigen und feststellen, daß das katalysierende Metall-oxyd während der Reaktion unter Abspaltung von H₂O in das Sulfid übergeführt wird. Es kann zur Katalyse auch von vornherein an Stelle des Oxyds Sulfid genommen werden. Die Versuche wurden mit einer Reihe verschiedener Katalysatoren wie FeS, NiS, CuO, CuS, V₂O₅ u. a. vorgenommen.

Nach einem Patent der *Chem. Fabrik Rhenania*² geben Acetylen und Schwefelwasserstoff, bei 320° über einen Katalysator, welcher durch unvollständige Reduktion von Bauxit mittels Wasserstoff bei 380° hergestellt wird, geleitet, zur Hauptsache fast reines Thiophen.

A. S. BROUN und N. A. ORLOW³ stellen Thiophen dar, indem sie Acetylen und Schwefelwasserstoff bei 350° über Bimsstein leiten, auf dem ein Gemisch von Ni-, Co-, Mg-Carbonat und Al₂O₃ niedergeschlagen ist.

Zur Herstellung von cyclischen Schwefelverbindungen wie Thiophen lassen sich auch Mineralöle verwenden, sofern sie verhältnismäßig reich an ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und frei von Asphaltrückständen sind⁴. Diese werden mit Schwefel in Gegenwart von Metall-Sauerstoff-Verbindungen der Fe-Gruppe auf 200 ÷ 250° erhitzt und dann im indifferenten Gasstrom im Vakuum destilliert.

Leitet man nach A. MAILHE und M. RENAUDIE⁵ Äthylen, Propylen, α -Butylen oder Isoamylen zusammen mit H₂S bei 650 ÷ 725° über Silicagel, so erhält man als Reaktionsprodukt ein Gemisch von Gasen und flüssigen Bestandteilen. Unter den letzteren finden sich Schwefelkohlenstoff, Mercaptane, Alkylsulfide sowie Thiophen und Homologe. Wahrscheinlich bilden sich zunächst Mercaptane, die unter H₂S-Abspaltung in neutrale Sulfide übergehen. Diese wandeln sich dann in Thiophen und dessen Homologe um. Dieser Reaktionsverlauf wird wahrscheinlich gemacht durch die Tatsache, daß Dibutylsulfid oder auch Butylmercaptan bei 650 ÷ 700° über Silicagel in Thiophen übergehen.

G. G. SCHNEIDER, H. BOCK und H. HÄUSSER⁶ haben Butadien und H₂S als Ausgangssubstanzen genommen. Sie erhielten mit feingestückeltem Pyrit als Katalysator bei 600° eine Ausbeute von 32% Thiophen.

Leitet man ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit Ammoniak über Katalysatoren aus anorganischen S-Verbindungen (z. B. Pyrit) bei 250 bis 600°, so entstehen Kondensate, die je nach den Versuchsbedingungen aus verschieden zusammengesetzten Gemischen von S- und N-Verbindungen bestehen⁷. Unter den S-Verbindungen befindet sich jeweils eine größere oder kleinere Menge Thiophen. Aus einem Gemisch gleicher Teile C₂H₂ und NH₃ bei 350° über Pyrit erhält man z. B. ein Produkt, welches etwa 50% Mercaptane, Schwefelkohlenstoff und Thiophen, 10% Thiophenderivate, 30% Pyridinbasen und hochmolekulare S-Verbindungen enthält. Ein derartiges Substanzgemisch kann als Flotationsmasse Verwendung finden.

¹ J. chem. Soc. [London] 125, 2264 (1924).

² F. P. 524958, Chem. Zbl. 1922 II, 203; ferner: Schwz. P. 92 686, ebenda 1922 IV, 712; Ö. P. 88 626, ebenda 1923 II, 191.

³ Russ. P. 32494, Chem. Zbl. 1934 II, 2449.

⁴ Thiophene Products Co.: Amer. P. 1 877 478, Chem. Zbl. 1933 I, 508.

⁵ C. R. heb. Séances Acad. Sci. 195, 391 (1932); Chem. Zbl. 1932 II, 2952.

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 425 (1937).

⁷ I.G. Farbenindustrie AG.: E. P. 326 795, Chem. Zbl. 1930 II, 625.

Organische Vulkanisationsbeschleuniger.

Von

M. BÖGEMANN, Leverkusen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	569
II. Geschichtliche Entwicklung der organischen Vulkanisations- beschleuniger und ihre Anwendung	570
III. Theorien über die Beschleunigerwirkung	574

I. Einleitung.

Der Kautschuk, wie er aus den Milchsäften verschiedener tropischer Pflanzen gewonnen wird, stellt ein hochpolymeres Kolloid ungesättigter Natur dar, das als solches seiner Eigenschaften wegen nur geringe Verwendung gefunden hat. Er besitzt nur geringe Festigkeit und Elastizität, wird in der Kälte hart, in der Wärme weich und klebrig, auch wird er durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydiert. Diese Mängel verschwinden aber, wenn man den Kautschuk vulkanisiert. Infolge seiner ungesättigten Natur vermag der Kautschuk Sauerstoff, Schwefel usw. an die in ihm vorhandenen Doppelbindungen anzulagern. Unter Vulkanisation versteht man nun die Behandlung des Kautschuks mit verdünnten Lösungen von Schwefelchlorür (Kaltvulkanisation) oder mit Schwefel bei erhöhter Temperatur (Warmvulkanisation). Für die vorliegende Betrachtung kommt nur die sogenannte Warmvulkanisation in Frage¹.

Durch die Vulkanisation geht der Kautschuk aus dem plastischen in den elastischen Zustand über. Er wird gegen Temperaturunterschiede weniger empfindlich, reißfester und elastischer.

Erst die Entdeckung der Vulkanisation durch GOODYEAR 1839² hat den Kautschuk zu einem sehr wertvollen und wichtigen Werkstoff der modernen Technik gemacht.

Die Einführung und Anwendung organischer Verbindungen bei der Vulkanisation des Kautschuks, die vor etwas mehr als 30 Jahren begann, hat umwälzende Änderungen in der Herstellung von Gummiwaren gebracht und stellt wohl den größten Fortschritt dar, den diese Industrie seit ihren Anfängen gemacht hat.

Ehe die Theorien über die Wirkungsweise dieser Körper näher besprochen werden, ist es wohl zweckmäßig, einen kurzen Überblick über die geschichtliche Entwicklung und ihre Anwendung zu geben.

¹ Näheres siehe K. MEMMLER: Handbuch der Kautschukwissenschaft, S. 350. Leipzig 1930. — Ferner C. C. DAVIS, I. T. BLAKE: The Chemistry and Technology of Rubber, S. 305. New York 1937.

² Amer. P. 3633 (1844). — GOODYEAR: Gum elastic and its Varieties, with a detailed Account of its Application and Uses and the Discovery of Vulcanisation. New Haven 1855; India Rubber J. 91, 433 (1936).

II. Geschichtliche Entwicklung der organischen Vulkanisationsbeschleuniger und ihre Anwendung¹.

Der natürliche Kautschuk enthält als Verunreinigung gewisse Körper (natürliche Beschleuniger, Alterungsschutzmittel und Harzsäuren), die für seine Verarbeitung von großer Bedeutung sind. Ohne sie wäre GOODYEAR die Vulkanisation des Kautschuks nicht gelungen, denn hochgereinigter Kautschuk vulkanisiert sehr schlecht. Dieses unterschiedliche Verhalten ist vor allen Dingen diesen natürlichen Verunreinigungen zuzuschreiben, welche erst eine befriedigende Vulkanisation ermöglichen. Man nennt daher solche Körper, die die Vulkanisation fördern, *Vulkanisationsbeschleuniger*. Eine weit größere technische Bedeutung hat nun die große Zahl jener organischen Verbindungen erlangt, die sehr viel wirksamer sind, und deren Wirkung genau kontrollierbar ist. So versteht man denn heute unter einem organischen Beschleuniger einen Körper, der, absichtlich einer Kautschuk-Schwefel-Mischung zugefügt, die zur Vulkanisation erforderliche Zeit vermindert und gleichzeitig Vulkanisate mit verbesserten physikalischen Eigenschaften liefert².

Die ersten Körper, die man zur Abkürzung der ziemlich langen und unwirtschaftlichen Vulkanisationszeit verwendete, waren anorganischer Natur, in der Hauptsache Oxyde der Metalle Calcium, Magnesium und Blei. Die erste, als künstlicher Beschleuniger benutzte Verbindung war basisches Bleicarbonat³. Bis etwa zum Jahre 1920 blieben diese Substanzen die wichtigsten Hilfsmittel der Gummiindustrie, um eine schnellere Vulkanisation zu erzielen. Heute sind sie fast ganz durch organische Verbindungen aus dem Felde geschlagen worden.

Bei den Arbeiten über *synthetischen* Kautschuk, die in den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co.⁴ in Elberfeld durchgeführt wurden, beobachteten Dr. FRITZ HOFMANN und seine Mitarbeiter, daß dieses synthetische Material kaum oder nur sehr schlecht vulkanisieren wollte und außerdem durch Oxydation leicht zerstört wurde. Kurze Zeit vorher hatten Wo. und Wa. OSTWALD⁵ zwei Patente genommen, worin sie ein Verfahren beanspruchten, natürlichen Kautschuk gegen Verderben durch Oxydation zu schützen. Es bestand in der Anwendung aromatischer oder heterocyclischer Basen wie Dimethylanilin, Chinolin usw.

Auf der Suche nach geeigneten Mitteln, den synthetischen Kautschuk beständiger gegen Oxydation zu machen, prüfte man nun in Elberfeld eine große Reihe Basen, darunter Piperidin, auf ihre Eignung für diesen Zweck. Hierbei fanden nun HOFMANN und GOTTLÖB⁶ neben der oxydationshemmenden Wirkung, daß Proben, die Piperidin enthielten, sich überraschend gut vulkanisieren ließen. In richtiger Erkenntnis der Wichtigkeit dieser Beobachtung übertrugen sie ihre Versuche auf natürlichen Kautschuk, wobei sie feststellen konnten, daß auch hier die Zugabe kleiner Mengen starker Basen, wie Piperidin, eine viel schnellere Vulkanisation ermöglichte. Die erworbene Erkenntnis wurde weiter verfolgt, ausgebaut und führte zu den ersten Patenten auf dem Gebiete der

¹ Siehe auch E. KINDSCHER in MEMMLER: Handbuch der Kautschukwissenschaft, S. 342. — DAVIS, BLAKE: Chemistry and Technology of Rubber, S. 288. — BEDFORD, WINKELMANN: Systematic Survey of Rubber Chemistry, S. 23. New York 1923.

² BEDFORD, WINKELMANN: loc. cit. S. 23. ³ GOODYEAR: loc. cit.

⁴ M. BÖGEMANN: Angew. Chem. 51, 113 (1938). — Siehe auch KINDSCHER, DAVIS, BLAKE, BEDFORD, WINKELMANN; ferner R. L. SIBLEY: Rubber Age [New York] Bd. 47, 22 (1940).

⁵ DRP. 221310, 243346. — Siehe auch Wo. OSTWALD: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 5. u. 6. Aufl., S. 187/188, 235.

⁶ GOTTLÖB: Gummi-Ztg. 30, 303, 326 (1916); 33, 87 (1918).

organischen Vulkanisationsbeschleuniger überhaupt¹. Unter die Ansprüche dieser Patente fallen starke Basen, wie Piperidin, Ammoniumsalze disubstituierter Dithiocarbaminsäuren, z. B. **pentamethyldithiocarbaminsaures Piperidin**, Kondensationsprodukte aliphatischer Aldehyde mit Ammoniak, wie **Acetaldehydammoniak** und **Hexamethylenetetramin**. Einige dieser Verbindungen finden auch heute noch in der Gummiindustrie Verwendung.

Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß zwar HOFMANN und GOTTLOB als erste Dithiocarbamate benutzten, doch war ihnen der Einfluß von Zinkoxyd bei der Vulkanisation mit diesen Verbindungen nicht bekannt. Erst später wurde gefunden, daß **Zinkoxyd** die Wirkung vieler Beschleuniger beeinflusst und verstärkt². Dies ist von großer Bedeutung, denn heute wird wohl kaum ein Beschleuniger ohne Zugabe von Zinkoxyd verwendet.

Unabhängig von den Arbeiten der deutschen Chemiker hatte schon im Jahre 1906 OENSLAGER³ im Verlauf seiner Arbeiten bei der Diamond Rubber Co. organische Vulkanisationsbeschleuniger aufgefunden und benutzt. Die ihm dort gestellte Aufgabe führte ihn zu diesen Körpern. Sie bestand darin, aus schlecht vulkanisierenden, billigen Wildkautschuksorten ebenso gute Vulkanisate herzustellen wie aus bestem Parakautschuk. Dies gelang ihm zuerst mit **Anilin**, das aber bald seiner Giftigkeit wegen aufgegeben wurde. An seine Stelle traten Derivate des Anilins, in erster Linie **Thiocarbanilid** und andere Verbindungen. Seine Arbeiten wurden nicht veröffentlicht und wurden erst nach dem Weltkriege allgemein bekannt. Als nächster folgte in England PEACHEY, der sich die Verwendung von **p-Nitrosodimethylanilin**⁴ und von Kondensationsprodukten aromatischer Amine mit Formaldehyd⁵ schützen ließ. Wenn auch schon vor dem Weltkriege die ersten Vulkanisationsbeschleuniger auf den Markt kamen, dauerte es doch bis etwa 1920, ehe sie sich allgemein durchsetzen konnten und ehe man ihren wahren Wert erkannte. Bald setzte auf der ganzen Welt eine rege Erfindertätigkeit ein, unzählige Patente und Arbeiten erschienen, ein Beschleuniger nach dem anderen tauchte auf. Die ersten Beschleuniger, die in den Handel kamen, waren **Dithiocarbamate**, **Aldehydammoniak**, **Hexamethylenetetramin**, **p-Nitrosodimethylanilin** und **Diphenylthioharnstoff**.

Die Reihe der Aldehydamin-Kondensationsprodukte wurde bald durch wirksamere Verbindungen erweitert. Es sind dies die Kondensationsprodukte gesättigter und ungesättigter aliphatischer Aldehyde mit Ammoniak und aromatischen Aminen. Aus der großen Fülle der Produkte seien nur einige typische Beispiele angeführt: **Tricrotonylidentetramin**⁶, **Äthylidenanilin**, **Butylidenanilin**, **Heptylidenanilin**⁷, **Crotonylidenanilin**, **Äthylpropylacrolein-anilin**⁸. Von ihnen haben sich manche sehr gut bewährt und werden heute noch in größerem Umfange verwendet.

Um 1922 wurde eine neue Klasse von Beschleunigern bekannt, die Diarylguanidine⁹, z. B. **Diphenylguanidin**, denen bald die Arylbiguanide¹⁰, wie **o-Tolylybiguanid**, folgten. Sie waren eine Zeitlang die am meisten gebrauchten Beschleuniger,

¹ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.: DRP. 265221, 266619, 269512, 280198.

² D. F. CRANOR: India Rubber J. 58, 1199 (1919). — MAXIMOFF: Caoutchouc et Gutta-percha 18, 10944, 10956 (1921). ³ Ind. Engng. Chem. 25, 232 (1933).

⁴ E. P. 4263 (1914). ⁵ E. P. 7370 (1914).

⁶ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 551805.

⁷ CADWELL: Amer. P. 1417970. — CRASELLI: Amer. P. 1780326, 1780334.

⁸ NORTH-CHRISTENSEN: Amer. P. 1670312. — I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 444441 und zahllose andere.

⁹ The Dovan Chem. Co.: Amer. P. 1411231. — SCOTT: Amer. P. 1721057. — Imperial Chem. Ind.: E. P. 253197. ¹⁰ BRUNI: E. P. 201885.

sind aber auch heute noch von großer Bedeutung als Zweitbeschleuniger, in Verbindung mit Körpern der Mercaptoarylenthiazolreihe und deren Derivaten.

Für die weitere Entwicklung der organischen Beschleuniger war das Jahr 1921 von erheblicher Bedeutung. Damals fanden gleichzeitig und unabhängig voneinander BEDFORD und SEBRELL¹ in Amerika und BRUNI² in Italien, daß **Mercaptobenzothiazol**, seine Homologen, die Disulfide und die Metallsalze kräftige Beschleuniger von besonders wertvollen Eigenschaften sind. Mit ihnen ist die Entwicklung auf dem Gebiete der Vulkanisationsbeschleuniger zu einem gewissen Abschluß gelangt. Eine ganz neue Klasse von Beschleunigern ist seitdem noch nicht aufgefunden worden.

Zu den zuerst aufgefundenen Beschleunigern gehören die Reaktionsprodukte aliphatischer und aromatischer Amine mit Schwefelkohlenstoff. Von ihnen fanden anfangs die **Diarylthioharnstoffe**³ weitgehende Verwendung, sind aber heute fast ganz aus der Gummitechnik verschwunden. Die Additionsprodukte starker sekundärer Basen an Schwefelkohlenstoff, die **Dithiocarbamate**, haben sich bis heute eine gewisse Bedeutung erhalten. Ihrer zu energischen Wirkung, besonders in zinkoxydhaltigen Mischungen, wegen ging man bald daran, diese Körper abzuwandeln, um sicherer zu handhabende Stoffe zu erhalten. So gelangte man zu den Thiuramdisulfiden⁴, z. B. **Tetramethylthiuramdisulfid**, den Thiurammonosulfiden⁵, z. B. **Tetramethylthiurammonosulfid** und den Metallsalzen der Dithiocarbaminsäuren⁶, die alle als Ultrabeschleuniger heute noch im Gebrauch sind. Weniger gut konnten sich die Additionsprodukte von Alkali-alkoholaten an Schwefelkohlenstoff, die **Xanthogenate**⁷, ihre Metallsalze, die **Xanthendisulfide** und **-monosulfide**⁸ einführen.

Die weitere Entwicklung auf diesem Gebiete baute auf den bisher gemachten Erfahrungen auf. Das Bestreben war darauf gerichtet, die zu stark wirkenden Beschleuniger in Produkte mit gebremster Wirkung, d. h. verzögertem Vulkanisationseinsatz überzuführen, um eine größere Verarbeitungssicherheit zu erreichen. Dieses betrifft in erster Linie die Dithiocarbamate und Mercaptoarylenthiazole, deren Natriumsalze sich gut mit solchen organischen Verbindungen umsetzen lassen, die leicht austauschbare Halogenatome enthalten. Aus der Fülle des vorliegenden Materials seien nur einige typische Beispiele angeführt. Zu brauchbaren Produkten gelangt man z. B., wenn man 2,4-Dinitrochlorbenzol mit den Salzen von Dithiocarbaminsäuren oder Mercaptoarylenthiazolen zur Reaktion bringt. Man erhält so **2,4-Dinitrophenyl-N-dialkyldithiourethane**⁹ oder **Mercaptoarylenthiazol-S-2,4-dinitrophenyläther**¹⁰. Aus Dithiocarbamaten und Benzalchlorid erhält man **Benzal-bis-N-dialkyldithiourethane**¹¹, aus Benzoylchlorid und Mercaptoarylenthiazolsalzen die **S-Benzoylmercaptoarylenthiazole**¹². Die Derivate der Mercaptoarylenthiazole sind als solche ziemlich schwach, sie werden daher in Verbindung mit einem Zweitbeschleuniger, einem Diarylguanidin oder einem Diarylguanidinsalz benutzt. Durch Einwirkung von N-Chlor-

¹ Ind. Engng. Chem. **13**, 1034 (1921); **14**, 25 (1922). — SEBRELL, BOORD: Ebenda **15**, 1009 (1923). — BEDFORD, SEBRELL: Amer. P. 1544687.

² BRUNI, ROMANI: India Rubber J. **62**, **63**.

³ G. OENSLAGER: loc. cit. — SCOTT: Amer. P. 1356495.

⁴ LORENTZ: Amer. P. 1413172. — CADWELL: Amer. P. 1440962/964.

⁵ CADWELL: Amer. P. 1440962/964.

⁶ BRUNI: DR.P. 380774.

⁷ OSTROMYSSLENSKI: Chem. Zbl. **1916 I**, 703.

⁸ CADWELL: Amer. P. 1440961/964. — WHITBY: Amer. P. 1735701.

⁹ CADWELL: Amer. P. 1778707.

¹⁰ SCOTT: Amer. P. 1732486. — Naugatuck Chem. Co.: Amer. P. 1871036.

¹¹ CADWELL: Amer. P. 1778718.

¹² The Rubber Service Labor. Co.: Amer. P. 2049229.

aminen¹ auf Mercaptobenzothiazolnatrium oder durch Zusammenoxydation eines Mercaptoarylenthiazol mit einem Amin² gelangt man zu den **Benzothiazyl-2-sulfenamiden**, die sich als besonders wertvolle Beschleuniger mit verzögertem Vulkanisationseinsatz erwiesen haben.

Hiernach ist bis heute keine neue Klasse von Beschleunigern gefunden worden, dafür wurden die bereits bekannten Klassen erweitert und gründlich durchgearbeitet. Man ist mehr und mehr dazu übergegangen, Mischungen von zwei und mehr Beschleunigern zu verwenden³, einmal um Produkte mit besserer Verarbeitbarkeit zu erhalten, andererseits um Vulkanisate mit besonders erwünschten Eigenschaften zu gewinnen. Mit solchen Beschleunigermischungen erhält man nicht etwa eine einfache Summenwirkung, sondern einen erheblich gesteigerten Effekt. Weiterhin ist man dazu übergegangen, bei zu kräftig wirkenden Beschleunigern die Gefahr der Anvulkanisation bei der Verarbeitung durch Zugabe von Bremsmitteln herabzusetzen, die in der Hauptsache organische Säuren wie Benzoesäure, Salicylsäure und Phthalsäureanhydrid⁴ sind.

Die ersten Beobachtungen, die man bei der Einführung organischer Beschleuniger machte, waren, daß sie eine starke Verkürzung der Vulkanisationszeit ermöglichten⁵ und außerdem das unterschiedliche Verhalten verschiedener Rohgummisorten ausglich⁶. Bei näherer Beschäftigung mit ihnen wurden aber wesentlich wichtigere Vorteile aufgefunden, die sie für die Gummiindustrie unentbehrlich gemacht haben. So kommt es, daß die Anwendung organischer Beschleuniger nach und nach zu einer immer größeren Verbesserung der mit ihnen hergestellten Gummiwaren geführt hat. Einmal ist dieses bedingt durch die erhebliche Abkürzung der Vulkanisationszeit und durch die Erniedrigung der Vulkanisationstemperatur, was eine weitgehende Schonung des Kautschuks bedeutet. Andererseits erlauben es die Beschleuniger, die zur Erzielung des Optimums der physikalischen Eigenschaften des Vulkanisats nötige Schwefelmenge stark herabzusetzen. Während man früher in den Mischungen 7÷10% Schwefel benötigte, um eine befriedigende Vulkanisation zu erzielen, kommt man bei Benutzung der heute üblichen Beschleuniger mit 2÷4% Schwefel aus. Bei einigen Ultrabeschleunigern kann man mit der Schwefelmenge bis unter 1% heruntergehen, gewisse von ihnen, die Thiuramdisulfide, können unter richtigen Bedingungen sogar eine Vulkanisation ohne zusätzlichen Schwefel bewirken⁷, weil sie in ihrem Molekül für die Vulkanisation verfügbaren Schwefel enthalten.

Da ein hoher Gehalt an Schwefel die Beständigkeit der Gummiwaren beeinträchtigt und zudem zu einem unschönen Ausblühen des Schwefels führt, wirkt sich die durch die Beschleuniger erzielte Verringerung des Schwefelgehaltes in jeder Beziehung günstig aus. Eine sehr wichtige Folge der Verwendung kleiner Schwefelmengen ist das Abflachen der Vulkanisationskurve (Plateaueffekt). Dies bedeutet ein längeres Verweilen auf dem Maximum, vermindert die Gefahr der Übervulkanisation und macht erst die gleichmäßige Durchvulkanisation dickwandiger Gegenstände möglich. Mit Hilfe gewisser Beschleuniger konnte man auch warmvulkanisierte transparente Gummiwaren machen, die bisher nur durch Kaltvulkanisation erhältlich waren. Während man früher zur Her-

¹ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 573 570, 587 608.

² I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 615 580. — Siehe auch Monsanto Chem. Co.: F. P. 841 753. — Imperial Chem. Ind.: F. P. 852 118.

³ Zum Beispiel Imperial Chem. Ind.: E. P. 381 189, 395 705. — SCOTT: Amer. P. 1 732 486. — St. Denis: F. P. 767 235.

⁴ Monsanto Chem. Co.: Amer. P. 2 045 167. — Du Pont: Amer. P. 2 084 889. — Naugatuck Chem. Co.: Amer. P. 1 698 715 u. a. m.

⁵ GOTTLÖB: loc. cit. ⁶ OENSLAGER: loc. cit.

⁷ E. ROMANI: Giorn. Chim. ind. appl. 3, 197 (1921); Chem. Zbl. 1921 IV, 473.

stellung gefärbter Gummiwaren ausschließlich auf anorganische Pigmente angewiesen war, konnte man durch den Gebrauch organischer Beschleuniger dazu übergehen, organische Farbstoffe anzuwenden. In der Gummiindustrie wird heute in größtem Maßstabe als Füllstoff aktiver Gasruß benutzt, der den mit ihm hergestellten Vulkanisaten wertvolle Eigenschaften, wie erhöhte Kerbzähigkeit, größere Abreibungsbeständigkeit und Festigkeit verleiht. Da der Ruß aber die Vulkanisation erheblich verzögert, war seine Anwendung erst mit Benutzung organischer Beschleuniger durchführbar. So erst war der Aufbau und die Entwicklung der modernen Autoreifen, die bis zu 40% und mehr aktiven Gasruß enthalten, möglich.

Zusammenfassend kann man sagen, daß durch die Einführung und Verwendung von organischen Beschleunigern sich die Eigenschaften der Gummiwaren ganz erheblich verbessert haben. Man erzielt größere Haltbarkeit (Alterungsbeständigkeit), höhere Festigkeiten, größere Elastizität, Kerbzähigkeit und Hitzebeständigkeit, auch der Widerstand gegen Abrieb und Zermürbung ist verbessert. Von der chemischen Industrie wird eine große Auswahl von Beschleunigern auf den Markt gebracht, die zur Zeit den an sie gestellten Anforderungen einigermaßen genügen, doch sind die Wünsche der Gummiindustrie nach dem besten Beschleuniger noch nicht ganz erfüllt¹.

III. Theorien über die Beschleunigerwirkung².

Wie nicht anders zu erwarten war, haben bald die Erscheinungen, die bei der Anwendung organischer Beschleuniger auftreten, die Chemiker veranlaßt, sich eingehender mit der Reaktionsweise dieser Körper während des Vulkanisationsvorganges zu beschäftigen. Anfänglich glaubte man, wahre Katalysatoren vor sich zu haben³, da sie, in kleinen Mengen angewendet, die Reaktion zwischen Kautschuk und Schwefel beschleunigen und da das endgültige Reaktionsprodukt (das Vulkanisat) dasselbe ist, ob ein Beschleuniger zugegen ist oder nicht. Aber allmählich setzte sich die Überzeugung durch, daß es sich bei diesen Vorgängen nicht um eine einfache Katalyse handelt, denn anstatt bei der Reaktion unverändert zu bleiben, reagieren die meisten Beschleuniger mit Schwefel, Schwefelwasserstoff und Metalloxyden, die in der Mischung zugegen sind, und bilden Zwischenverbindungen, aus denen der ursprüngliche Beschleuniger nicht regeneriert werden kann.

Die große konstitutionelle Verschiedenheit dieser Körper läßt es als wenig wahrscheinlich erscheinen, daß es gelingen wird, eine für alle gültige Theorie ihrer Wirkungsweise aufzustellen. Im Laufe der Jahre sind viele Theorien über den Mechanismus der Beschleunigerwirkung bekannt geworden, denen katalytische, physikochemische und kolloidchemische Betrachtungsweisen zugrunde liegen. An dieser Stelle sollen im wesentlichen nur die Theorien besprochen werden, denen eine katalytische Anschauungsweise zu Grunde liegt.

Zuerst war man der Auffassung, daß die Beschleuniger während der Vulkanisation den elementaren, inaktiven Schwefel in eine aktivere Form umwandeln, die sich schneller mit dem Kautschukkohlenwasserstoff verbindet, wodurch die kürzere Heizdauer und niedrigere Vulkanisationstemperatur bedingt ist. Neben-

¹ A. M. NEAL: Rubber Age [New York] **46**, H. 5, 289 (1940).

² BEDFORD, WINKELMANN: Systematic Survey of Rubber Ind., S. 31. New York 1923. — E. KINDSCHER in MEMMLER: Handbuch der Kautschukwissenschaft, S. 355. — W. SCOTT, L. B. SEBRELL in DAVIS, BLAKE: The Chemistry and Technology of Rubber, S. 304. — Siehe auch T. GRENNES: The Accelerated Vulcanisation of Rubber. Kopenhagen und London 1937.

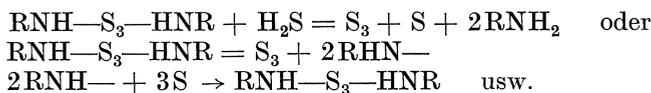
³ S. J. PEACHEY: J. Soc. chem. Ind. **36**, 424 (1917); Kunststoffe **8**, 53 (1918).

bei finden auch Änderungen im Polymerisationsgrade des Kautschuks statt. Eine gewisse Stütze für diese Betrachtungsweise bietet das Vulkanisationsverfahren von PEACHEY¹, bei dem Schwefel im Status nascendi die Vulkanisation bei Zimmertemperatur fast augenblicklich gestattet.

Der erste Versuch, die Wirkungsweise organischer Beschleuniger zu erklären, stammt von J. OSTROMYSLENSKI². Fußend auf den Ansichten von H. ERDMANN³ über den Vulkanisationsprozeß nahm er an, daß primäre oder sekundäre Amine in Gegenwart von Metalloxyden Thioozonide bilden:

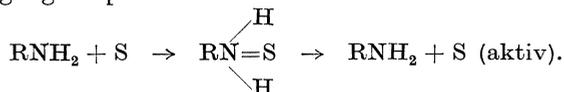


die ihrerseits unter Umkehrung der Reaktion Schwefel in aktiver Form an den Kautschuk abgeben sollen unter Rückbildung des Amins oder Aminradikals:



Diese Theorie schließt tertiäre Amine, da sie keinen Wasserstoff am Stickstoff haben, aus, trotzdem diese Körper Beschleuniger sind⁴.

Bald darauf versuchten G. D. KRATZ, A. H. FLOWER und C. COOLIDGE⁵ die beschleunigende Wirkung stickstoffhaltiger Verbindungen, insbesondere der Amine, zu erklären. Sie nehmen an, daß das Stickstoffatom unter Aufnahme von Schwefel von dem dreiwertigen in den „fünfwertigen“ Zustand übergeht, und daß dieses Additionsprodukt aktiven Schwefel abspaltet unter Rückbildung des Ausgangskörpers:



Die stärkere Wirkung eines Diamins, *p*-Phenylendiamin, gegenüber einem Monoamin, Anilin, schien ihre Theorie zu stützen, die aber die schwächere Wirksamkeit von *o*- oder *m*-Phenylendiamin nicht zu erklären vermag.

Eine etwas merkwürdige Auffassung von der Wirkungsweise organischer Beschleuniger vertrat DUBOSC⁶. Nach ihm reagieren stickstoffhaltige Beschleuniger mit Schwefel unter Bildung von Rhodanwasserstoffsäure, welche als Aktivator ihren Schwefel an den Kautschuk abgibt unter Bildung von Blausäure, die ihrerseits neuen Schwefel aufnimmt usw. Nach ihm würde sich die Wirkung von Anilin so gestalten:



Nach den vorliegenden Erfahrungen ist ein derartiger Reaktionsverlauf mehr als fraglich.

Wie wir sehen konnten, beschränkten sich diese ersten theoretischen Betrachtungen auf Vorgänge mit stickstoffhaltigen Körpern. BEDFORD und SCOTT⁷

¹ S. J. PEACHEY, A. SKIPSEY: J. Soc. chem. Ind. **40**, 5 (1921).

² J. russ. physik.-chem. Ges. **47**, 1892 (1915); Chem. Zbl. **1916 I**, 911.

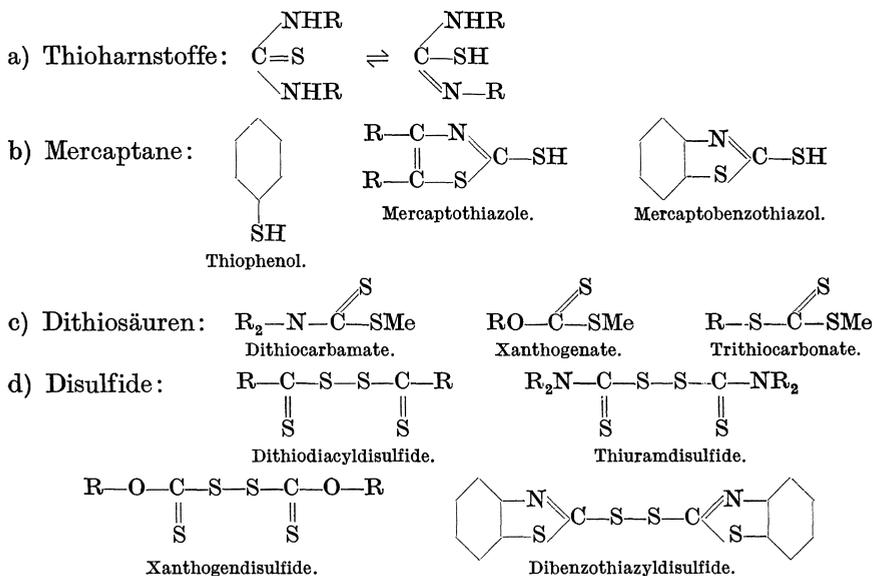
³ Liebigs Ann. Chem. **362**, 133, 169 (1908).

⁴ A. DUBOSC: Caoutchouc et Guttapercha **16**, 10050 (1919). — MORTON: Amer. P. 1434909. ⁵ Ind. Engng. Chem. **12**, 317 (1920).

⁶ Caoutchouc et Guttapercha **16**, 10050 (1919).

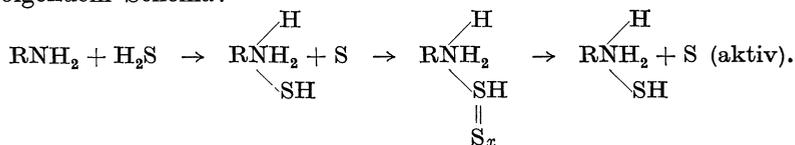
⁷ J. Ind. Engng. Chem. **12**, 31 (1920); **13**, 125 (1921). — Vgl. auch BEDFORD, WINKELMANN: loc. cit. S. 32. — Ferner BEDFORD, SEBRELL: Ind. Engng. Chem. **13**, 1034 (1921); **14**, 25 (1922).

waren die ersten, die in ihrer Polysulfidtheorie versuchten, eine allgemeingültige Erklärung von der Wirkungsweise der Beschleuniger zu geben. Sie teilen diese Körper in zwei Klassen ein, die sie die Schwefelwasserstoff-Polysulfidbeschleuniger und die Carbosulphydrylbeschleuniger nennen. Zu den ersten zählen sie alle organischen Basen und Verbindungen, die während der Vulkanisation Basen bilden. Die zweite umfaßt alle Beschleuniger, die die Gruppe $\equiv\text{C}\cdot\text{SH}$ enthalten oder während der Vulkanisation bilden. Hierunter fallen die Thioharnstoffe, Dithiocarbamate, Thiurame, Xanthogenate, Mercaptane oder deren Disulfide, welche durch Oxydation oder Reaktion mit Schwefel gebildet werden können. Die Verbindungstypen dieser Klasse sind folgende:



Auch die Polysulfidtheorie baut auf der Bildung aktiven Schwefels durch die Vermittlung des Beschleunigers auf.

Bei den Schwefelwasserstoff-Polysulfidbeschleunigern soll der aktive Schwefel aus den intermediär gebildeten Polysulfiden entstehen, bei einfachen Aminen nach folgendem Schema:



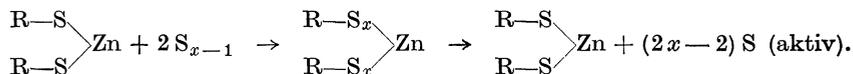
Der für diese Reaktion erforderliche Schwefelwasserstoff wird durch die Einwirkung des elementaren Schwefels auf die natürlichen Begleitstoffe des Kautschuks gebildet. Diese Anschauung findet eine gewisse Stütze in folgenden Tatsachen. Einfache Amine, z. B. Dimethylaminlösung, absorbieren Schwefelwasserstoff schnell und geben mit zusätzlichem Schwefel eine rotgefärbte Polysulfidlösung. Nach TWISS¹ wird die beschleunigende Wirkung einer Lösung von Kaliumhydroxyd in Glycerin durch Sättigen mit H_2S und Überführung in Kaliumhydrosulfid nicht geändert. Demnach ist also nicht die Hydroxylgruppe, sondern die Sulphydrogruppe bzw. das Polysulfid das wirksame Prinzip. Zudem gelang

¹ J. Soc. chem. Ind. 36, 782, 1185 (1917); 40, 242 (1921).

es BEDFORD und SEBRELL¹, mit Hilfe von Trithioozon, einer Polysulfidform des Schwefels, die sie aus H₂S und SO₂ in Benzol bei tiefer Temperatur erhielten, Kautschuk bei Zimmertemperatur zu vulkanisieren.

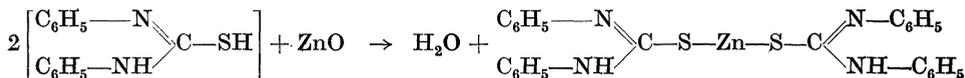
In die Klasse der Schwefelwasserstoff-Polysulfidbeschleuniger gehören außer den einfachen Aminen Körper, wie Aldehydammoniak, Hexamethylentetramin, die Kondensationsprodukte aromatischer Basen mit Aldehyden, wie Äthylidenanilin, die Diarylguanidine und Arylbiguanide. Von ihnen sollen Aldehydammoniak, Hexamethylentetramin und Paraphenylendiamin direkt mit Schwefel reagieren, wobei Ammoniak und Schwefelwasserstoff bzw. Ammoniumpolysulfid entsteht, wofür letzteres das wirksame Agens ist. Diese Auffassung steht nicht im Einklang mit den Beobachtungen von TWISS und BRAZIER² und HOWSEN³, nach denen sich Aldehydammoniak und Hexamethylentetramin in Gegenwart von Zinkoxyd verschieden verhalten, wobei das zweite durch das Metalloxyd stark aktiviert wird. Man sieht also, daß bei Anwesenheit von Metalloxyden die Verhältnisse nicht so einfach sind. Von den Aldehydaminkondensationsprodukten nehmen BEDFORD und SCOTT an, daß sie mit H₂S und Schwefel Polysulfide geben. Eine Ausnahme machen Methylendiphenyldiamin und Anhydroformaldehydanilin, die mit Schwefel kräftig reagieren, wobei als Hauptprodukt Thiocarbanilid entsteht. Bei den Diarylguanidinen dürfte es sich um reine Schwefelwasserstoff-Polysulfidbeschleuniger handeln, da sie H₂S addieren⁴. Diese Körper werden ebenfalls durch Zinkoxyd stark aktiviert, was nach SCOTT⁵ darauf beruhen soll, daß sie Derivate nach Art der Zinkamminverbindungen, Zinkate oder Thiozinkate bilden. Eine Aufklärung findet aber nicht die unterschiedliche Wirksamkeit der verschiedenen Diarylguanidine, so daß konstitutionelle Fragen eine zusätzliche Rolle zu spielen scheinen.

Die Klasse der Carbosulphydrylbeschleuniger umfaßt, wie schon erwähnt, solche Verbindungen, die entweder die Gruppe ≡CSH enthalten oder diese während der Vulkanisation bilden. In dieser Klasse stoßen wir übrigens zum ersten Male auf Verbindungen, die keinen Stickstoff enthalten, Mercaptane und Xanthogenate. Nach BEDFORD und Mitarbeitern reagieren alle Verbindungen dieser Klasse direkt oder indirekt mit Metalloxyden unter Bildung von Metallsalzen, die die wirksamen Körper und verantwortlich für die Aktivierung des Schwefels sein sollen. Bei einem Zinkmercaptid stellen sie sich den Reaktionsverlauf wie folgt vor:



In manchen Fällen fand man noch, daß die Zugabe eines freien Amins zum Zinksalz eine Wirkungssteigerung hervorruft; wahrscheinlich entstehen Komplexsalze, die die Polysulfidbildung erleichtern.

Die Existenz eines Zinksalzes des Diphenylthioharnstoffs, der hierbei in der Isothioharnstoffform reagieren muß:



konnten BEDFORD und SEBRELL ziemlich sicher beweisen⁶.

¹ Ind. Engng. Chem. **14**, 25 (1922).

² Soc. chem. Ind. **39**, 125 (1920).

³ Soc. chem. Ind. **39**, 287 (1920).

⁴ Ind. Engng. Chem. **14**, 25 (1922).

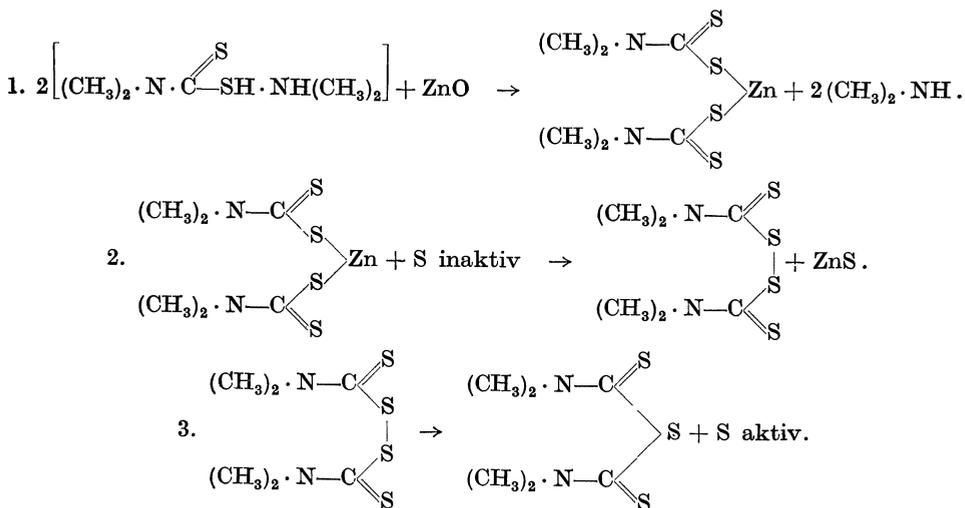
⁵ India Rubber J. **64**, 476, 605 (1922).

⁶ Ind. Engng. Chem. **13**, 1034 (1921).

Bei den Carbosulphydrylbeschleunigern stoßen wir erstmalig auf Verbindungen, die in Kautschuk-Schwefel-Mischungen allein ziemlich schwach sind, durch Zinkoxyd aber in hohem Maße aktiviert werden. Es sind dies die Dithiocarbamate und ihre Metallsalze. Die erste derartige Beobachtung stammt von MAXIMOFF¹. BEDFORD und GRAY² nehmen an, daß Zinkoxyd die Zersetzung der Zinksalze durch den in der Mischung gebildeten H₂S verhindert oder diese nach erfolgter Zersetzung zurückbildet.

Zu etwas anderen Anschauungen über die Wirkungsweise der Carbosulphydrylbeschleuniger kamen BRUNI und ROMANI³.

Nachdem BRUNI bereits 1918 die überlegene Wirksamkeit der Metallsalze von disubstituierten Dithiocarbaminsäuren⁴ erkannt hatte, fand er auch ein neues Verfahren der Kaltvulkanisation⁵. Es besteht darin, daß man einer Kautschuk-Schwefel-Zinkoxyd-Mischung eine Base (Anilin) zusetzt und der Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdämpfen aussetzt, wobei sich Thiocarbanilid in aktiver Form bilden soll. Wahrscheinlicher ist aber die Bildung von phenyl-dithiocarbaminsäurem Zink. Weiterhin beobachtete ROMANI⁶, daß die Oxydationsprodukte der Dithiocarbaminsäuren, die Thiuramdisulfide z. B. Dipentamethylthiuramdisulfid oder Tetramethylthiuramdisulfid eine Kautschuk-Zinkoxyd-Mischung auch ohne Zugabe von freiem Schwefel vulkanisieren. BRUNI und ROMANI befaßten sich eingehender mit dem Reaktionsmechanismus aller dieser Verbindungen und kamen zu einer Theorie der Beschleuniger⁷, die von den Anschauungen BEDFORDS abweicht. Bei den Aminsalzen der Dithiocarbaminsäuren nehmen sie zwar auch die intermediäre Bildung der Zinksalze an, welche nur in Anwesenheit von freiem Schwefel wirksam sind. Sie glauben aber, daß aus diesen Metallsalzen durch die Einwirkung von Schwefel Thiuramdisulfide entstehen, und daß diese die wirksamen Körper darstellen, indem sie aktiven Schwefel unter Bildung von Monosulfiden liefern.



¹ Caoutchouc et Guttapercha 18, 10944, 10986 (1921).

² India Rubber J. 64, 476, 604 (1922).

³ Giorn. Chim. ind. appl. 3, 351 (1921); India Rubber J. 62, 63, 89 (1921).

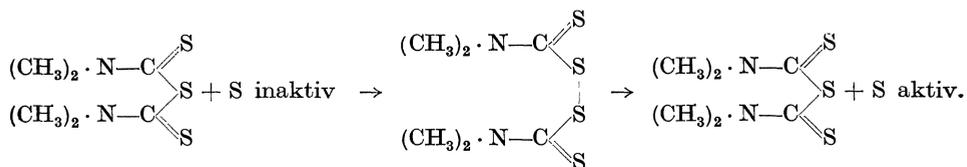
⁴ Ital. P. 173322, 173364; DRP. 380774.

⁵ Giorn. Chim. ind. appl. 3, 196 (1921).

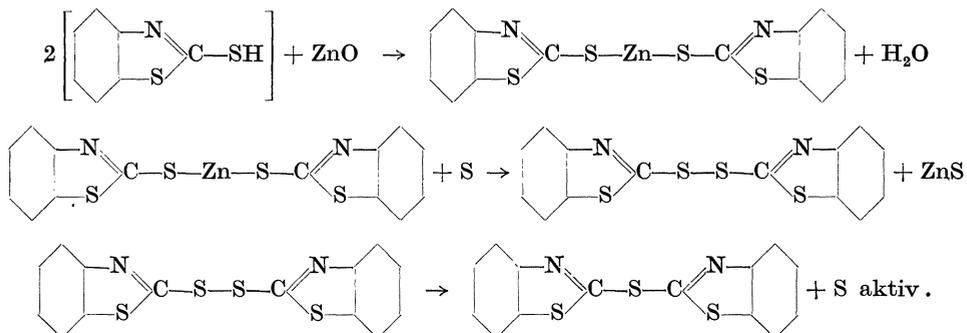
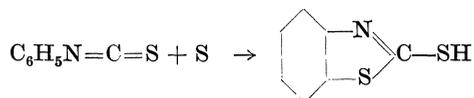
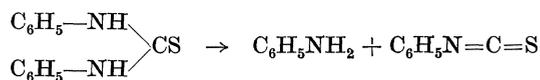
⁶ Giorn. Chim. ind. appl. 3, 197 (1921).

⁷ Giorn. Chim. ind. appl. 3, 351 (1921); India Rubber J. 62, 63, 89 (1921); Chem. Zbl. 1921 IV, 751; 1922 II, 428.

Sie sehen in dieser Reaktion den Schlüssel für die Wirkungsweise aller Beschleuniger der Carbosulphydrylgruppe. Wenn aber verhältnismäßig kleine Mengen eines solchen Beschleunigers zur Vulkanisation ausreichen, dann müßten die sich bildenden Monosulfide unter Rückbildung der Disulfide mit elementarem Schwefel reagieren, um immer wieder neuen Schwefel zu aktivieren. Die Reaktion wäre aber nicht an die Anwesenheit von Zinkoxyd gebunden:



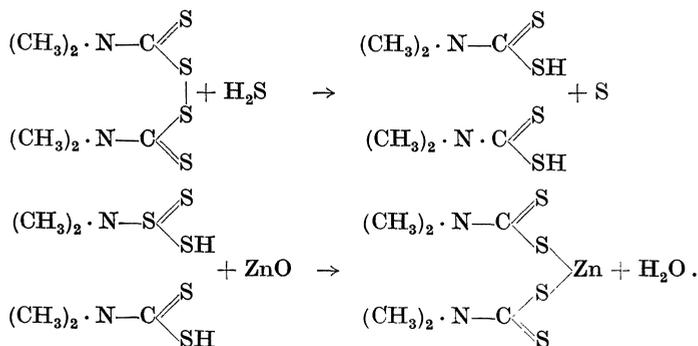
In analoger Weise versuchen BRUNI und ROMANI die Wirkungsweise des Diphenylthioharnstoffs und der Mercaptoarylenthiazole zu erklären:



Beim Thiocarbanilid nehmen sie als Zwischenstufe die Bildung von Phenylsenfölan, das mit Schwefel Mercaptoabenzothiazol geben soll.

Gegen beide Theorien lassen sich allerlei Einwände erheben. So konnten zwar BEDFORD und SEBRELL¹ die Beobachtung ROMANIS bestätigen, daß man mit Thiuramdisulfiden ohne freien Schwefel vulkanisieren kann, sie stellten auch fest, daß dieses sowohl mit als auch ohne Zinkoxyd möglich ist, was für die Disulfidtheorie von BRUNI spräche. Nicht im Einklang mit dieser Theorie sind aber folgende von BEDFORD gefundene Tatsachen. Thiuramdisulfide geben bei Anwesenheit von freiem Schwefel nur dann die besten Resultate, wenn Zinkoxyd zugegen ist, sie vulkanisieren aber eine Kautschukmischung mit oder ohne Zinkoxyd nicht bei Zimmertemperatur. Behandelt man aber eine Thiuramdisulfid und Zinkoxyd enthaltende Mischung mit H₂S, so tritt schon bei Zimmertemperatur Vulkanisation ein. Daher glaubt BEDFORD, für die Disulfide einen Reaktionsverlauf im Sinne seiner Polysulfidtheorie annehmen zu können.

¹ Ind. Engng. Chem. 14, 25 (1922).



Ähnlich dem Verhalten aromatischer Disulfide wird das Thiuramidisulfid durch H_2S in 2 Mol Dithiocarbaminsäure und Schwefel gespalten, worauf die erstere mit Zinkoxyd das entsprechende Metallsalz bildet, das zur Polysulfidbildung befähigt ist. Es wird daraus gefolgert, daß die Dithiocarbaminsäuren und Mercaptane nicht über die Disulfide, sondern über die Polysulfide der Metallsalze wirken. Daß Zinkdithiocarbamate¹ und Zinkalkylxanthogenate² erst in Gegenwart von freiem Zinkoxyd ihre volle Wirksamkeit als Ultrabeschleuniger entfalten, braucht dieser Ansicht nicht entgegenzustehen. Wie schon erwähnt, nehmen BEDFORD und GRAY³ an, daß dieses Metalloxyd die Zersetzung der Salze durch freies H_2S verhindert oder bei erfolgter Zersetzung die Rückbildung der Salze ermöglicht. Eine Bestätigung ihrer Ansichten glauben sie darin zu sehen, daß einmal Lösungen von Dithiocarbamaten in der Wärme mit freiem Schwefel keine Disulfide bilden und andererseits die Zinksalze in Lösung durch H_2S zersetzt werden. Der Versuch von BRUNI und ROMANI, die Wirkung der Diarylthioharnstoffe durch Disulfidbildung erklären zu wollen, scheint wenig glücklich. Einmal sind die als Zwischenprodukte angenommenen Arylsenföle keine Beschleuniger, und ferner ist die Bildung von Mercaptoarylenthiazolonen aus Senfölen und freiem Schwefel bei den üblichen Vulkanisationstemperaturen und Zeiten unwahrscheinlich. Auch die Annahme, daß die Mercaptoarylenthiazole über die Disulfide wirken, ist nicht stichhaltig, denn diese Disulfide sind wesentlich schwächere Beschleuniger, als die Mercaptane oder deren Metallsalze. Zudem entfalten diese Verbindungen erst ihre volle Wirksamkeit in Gegenwart von Zinkoxyd unter Zugabe von Stearinsäure⁴. Mit dem in der Mischung sich bildenden Zinkstearat erst vermögen die Mercaptoarylenthiazole Zinksalze zu geben. Diphenylguanidin soll nach Untersuchungen von JONES⁵ fähig sein, die Fettsäure zu ersetzen, wobei über eine Zinkdiphenylguanidinverbindung das Zinkmercaptid entstehen soll, ebenso verhält sich Butyraldehydanilin.

Wenn auch die Polysulfide starker Basen isoliert werden konnten, ist der Reaktionsmechanismus, wie diese Polysulfide bei Anwesenheit von Zinkoxyd aktiven Schwefel auf den Kautschuk übertragen, noch nicht aufgeklärt worden. Polysulfide der Zinksalze von Carbosulphydrylbeschleunigern konnten noch nicht hergestellt werden, und ihre Bildung ist reine Annahme. SCOTT und SEBRELL⁶ glauben in Befunden von JONES und DEPEW⁷ eine Andeutung für das Entstehen

¹ MAXIMOFF: Caoutchouc et Guttapercha 18, 10944, 10986 (1921). — TWISS, BRAZIER, THOMAS: J. Soc. chem. Ind. 41, 81 (1922).

² BRUNI, ROMANI: India Rubber J. 62, 63, 89 (1921).

³ India Rubber J. 64, 604 (1922).

⁴ DEPEW: Ind. Engng. Chem. 24, 56 (1932).

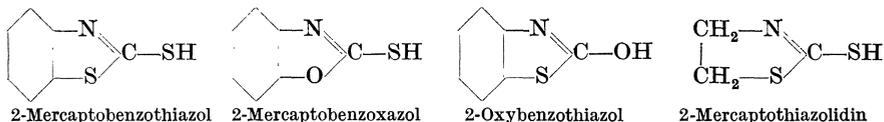
⁵ Ind. Engng. Chem. 25, 1009 (1933).

⁶ Theories of Acceleration in Chemistry and Technology of Rubber; loc. cit.

⁷ Ind. Engng. Chem. 23, 1467 (1931).

eines solchen Polysulfids zu sehen, ebenso in einer Arbeit von LEWIS, SQUIRES und NUTTING¹, die aus der mathematischen Behandlung der Kinetik der Vulkanisation und aus experimentellen Unterlagen schlossen, daß das Verhalten einer beschleunigten Gummimischung auf die intermediäre Bildung von Polysulfiden zurückzuführen sei.

Für die durch die Konstitution bedingten Unterschiede in der Wirksamkeit verschiedener Beschleuniger gibt keine der bisherigen Theorien eine Aufklärung. So ist von den drei Phenylendiaminen² nur die *para*-Verbindung ein Beschleuniger, während die *ortho*- und *meta*-Verbindung nahezu unwirksam sind. In der Reihe der Mercaptoarylenthiazole stellten SEBRELL und BOORD³ bei den im Benzolring substituierten Körpern deutliche Unterschiede fest. Von den Alkylderivaten erwies sich das 4-Methyl-2-mercaptobenzothiazol als das stärkste. Sie zogen auch folgende Verbindungen in den Kreis ihrer Untersuchungen ein:



und fanden, daß für die Beschleunigerwirkung in erster Linie die Mercapto-Gruppe verantwortlich ist, als nächstes das Ringschwefelatom und zuletzt der Benzolring. In dieser Reihe fällt die Wirkung vom 2-Mercaptobenzothiazol über das Oxazol und das Thiazolidin zum 2-Oxybenzothiazol ab. Ähnliche konstitutionell bedingte Unterschiede konnten auch in der Reihe der Dithiocarbaminsäuren und Thiuramdisulfide⁴, ferner bei den Diarylthioharnstoffen⁵ und den Diarylguanidinen⁶ aufgefunden werden.

Die Theorien von BEDFORD und BRUNI vermögen nicht die Wirkungsweise der Nitrosoverbindungen, wie *p*-Nitrosodimethylanilin, zu deuten, für die bis heute noch keine annehmbare Erklärung gefunden werden konnte.

In neuerer Zeit glaubt LANGENBECK⁷, die Vulkanisationsbeschleuniger zu den organischen Katalysatoren zählen zu müssen, auf Grund der Tatsache, daß man mit kleineren Mengen Beschleuniger größere Gewichtsmengen Schwefel zur Umsetzung bringen kann.

LANGENBECK und RHIEM⁸ haben dann versucht, sich Einblick in den Wirkungsmechanismus disulfidischer Beschleuniger zu verschaffen. Durch Löslichkeitsbestimmungen und durch Aufnahme der Schmelzdiagramme von Mischungen solcher Körper mit Schwefel glauben sie den Nachweis zu erbringen, daß sich zwischen dem Disulfid und Schwefel lockere Additionsverbindungen bilden, die die katalytische Wirkung bei der Vulkanisation erklären sollen. Sie nehmen an, daß sich Makromoleküle des Schwefels an das organische Disulfid anlagern und daß dabei die vermuteten Zwischenstoffe der Beschleuniger entstehen. Für die aktivierende Wirkung des Zinkoxyds nehmen sie die Bildung einer Zinkkomplexverbindung an. Ob diese Anschauungen richtig sind, müßte erst genauere Durcharbeitung ergeben.

¹ Vortrag vor der Rubber Division of the American Chemical Society, Chicago September 1933.

² GOTTLÖB: Gummi-Ztg. **30**, 303, 326 (1916). — KRATZ, FLOWER, SHAPIRO: Ind. Engng. Chem. **13**, 67 (1921). ³ Ind. Engng. Chem. **15**, 1009 (1923).

⁴ SCHIDROWITZ: India Rubber J. **64**, 75 (1922). — TWISS, BRAZIER, THOMAS: J. Soc. chem. Ind., Trans. **41**, 81 (1922). ⁵ NAUNTON: J. Soc. chem. Ind. **44**, 549 (1925).

⁶ ELLEY, POWERS: India Rubber World **75**, 3 (1926).

⁷ Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten, S. 101. Berlin 1935. — Vgl. auch Abschnitt TRIEM, I. Bandhälfte, S. 171.

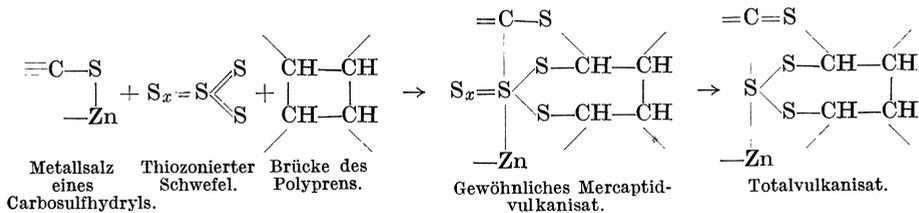
⁸ Kautschuk **12**, 156 (1936); Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2304 (1936).

Die bisher besprochenen Versuche, die Wirksamkeit der organischen Beschleuniger zu erklären, fußen auf der Annahme, daß diese Körper den in der Mischung vorhandenen Schwefel in eine aktive Form überführen.

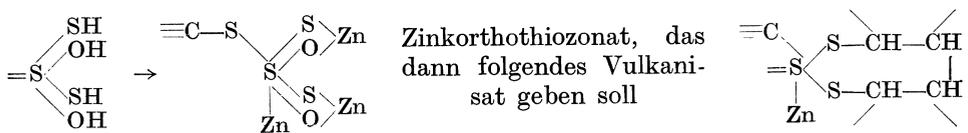
Neben diesen theoretischen Ansichten sind aber auch solche bekannt geworden, die von anderen Voraussetzungen ausgehen.

So hat FEUCHTER¹ seine etwas merkwürdige Orthothiozonattheorie aufgestellt, die darauf hinauskommt, daß in einer einzigen Vulkanisationsreaktion mit Hilfe chemischer Valenzkräfte eine Verknüpfung der kristalloiden festen Phase irgendeines Beschleunigersystems mit der kolloiden Phase des „Polyprens“ (Kautschuk) durch Vermittlung von thiozoniertem Schwefel stattfindet, d. h. der Beschleuniger oder das Beschleunigersystem bilden durch den Schwefel eine Additionsverbindung mit dem Kautschuk. Für den Vorgang der Vulkanisationsbeschleunigung, die im allgemeinen mit einer Salzbildung verbunden sein soll, müssen zwei Arten von Stoffen zugegen sein, der eine, die Beschleunigerbasis (mit saurer Funktion), der andere der Aktivator (eine Base oder ein salzbildendes Oxyd). Die erste Gruppe unterteilt er in „Carbosulphydrys“, die etwa den BEDFORDSchen Carbosulphydryl-Polysulfidbeschleunigern entsprechen, d. h. Körper mit der Gruppe $\equiv\text{C}-\text{SH}$ und „Carbohydroxyle“, zu denen er Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren rechnet, d. h. Körper mit der Gruppe $\equiv\text{C}-\text{OH}$ oder $=\text{C}=\text{O}$.

Einfache Vulkanisationsbeschleunigung durch Carbosulphydrys oder Carbohydroxyle soll nach folgendem Schema vor sich gehen:



Diese einfache Beschleunigung kann durch Metalloxyde oder Amine gesteigert werden, potenzierte Aktivierung, die FEUCHTER durch seine Orthothiozonattheorie zu erklären versucht, d. h. durch Bildung von labilen, salzartigen Verbindungen der hypothetischen Säure



SEBRELL und SCOTT² sehen in dieser ganzen Theorie wenigstens eine Idee, die sie einer sorgfältigen Betrachtung für wert halten, nämlich die Annahme, daß das Beschleunigersystem mit Kautschuk eine Additionsverbindung gibt. Sie glauben einen Hinweis dafür darin zu sehen, daß größere Teile des Beschleunigers während der Vulkanisation verschwinden. Einige Jahre später hat BEHRE³ versucht, die Wirkung von Beschleunigern auf physiko-chemische Weise zu erklären. Hierbei wird angenommen, daß der Kautschuk aus negativ geladenen kolloiden Teilchen aufgebaut ist. Die Wirkung von Beschleunigern, je nach-

¹ Kolloidchem. Beih. 20, 78, 137 (1925).

² Theories of Acceleration loc. cit.

³ Kautschuk 9, 119 (1933).

dem sie basisch oder sauer sind, beruht auf einem desaggregierenden oder polymerisierenden Effekt. Er zeigt dies an drei typischen Beispielen, Diphenylguanidin, Mercaptobenzothiazol und Hexamethylentetramin.

Auch früher sind schon Ansichten laut geworden, die eine Wirkung der Beschleuniger auf den Kautschuk für möglich hielten. M. LE BLANC und KRÖGER¹ stellten als erste fest, daß die Viscosität von Kautschuklösungen durch Zugabe eines Beschleunigers verändert wird. G. S. WHITBY² bestätigte diese Beobachtungen an basischen Beschleunigern und glaubt dies auf Seifenbildung mit den Harzsäuren des Kautschuks zurückführen zu können³. SHIMADA⁴ hat diese Dinge weiter verfolgt und hat auf Grund der Beeinflussung der Viscosität von Kautschuklösungen versucht, die Beschleuniger in drei Klassen einzuteilen, doch ist es schwer, aus seinen Beobachtungen endgültige Schlüsse zu ziehen. In neuerer Zeit hat noch J. WILLIAMS⁵ neue Gedanken über die Wirkung von Beschleunigern gebracht, die sich auf kolloidchemischem Gebiet bewegen. Auf Grund von Versuchen, die an benzolischen Kautschuklösungen durchgeführt wurden, beobachtete WILLIAMS, daß die Stärke des Einflusses eines Beschleunigers auf die Viscosität dieser Benzollösungen sehr viel größer war, wenn der Kautschuk chemisch von Schwefel angegriffen war, d. h. wenn leichte Anvulkanisation eingetreten war. Er meint, daß der Angriff des Schwefels in den Kautschuk eine gewisse Polarität einführt, auf die der Beschleuniger wirken kann unter Desaggregation usw.

Wie wir sehen, bewegen sich die theoretischen Anschauungen in letzter Zeit von den mehr katalytischen fort zu mehr kolloidchemischen. Welche nun die richtigen sind, müssen gründliche Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet ergeben.

¹ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **27**, 335 (1921).

² India Rubber World **69**, 795 (1924).

³ Ind. Engng. Chem. **15**, 1008 (1923).

⁴ J. Soc. chem. Ind. Japan suppl. Bind. **35**, Nr. 10, 52 (1933).

⁵ Ind. Engng. Chem. **26**, 1190 (1934).

Die Katalyse in der organischen Elementaranalyse.

Von

J. LINDNER, Innsbruck.

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	584
II. Verbrennung im Luft- oder Sauerstoffstrom	586
1. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung	586
a) Kupferoxyd	587
b) Bleichromat	590
c) Mangandioxyd und manganhaltige Mischungen	591
d) Cerdioxyd	592
e) Andere Metalloxyde	592
f) Platin (und Palladium)	593
g) Versagen von Katalysatoren, Katalysatorkombinationen	594
2. Sauerstoff- und Stickstoffbestimmung	596
3. Bestimmung der Halogene, des Schwefels (und Selens)	596
III. Analyse durch thermischen Abbau und Reduktion	599
1. Bestimmung des Sauerstoffs nach TER MEULEN	599
2. Bestimmung von Stickstoff, Halogen und Schwefel durch Hydrierung	601
3. Bestimmung des Sauerstoffs nach M. SCHÜTZE	602
IV. Nasse Verbrennung	602
V. Die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL	605
1. Grundlagen des Verfahrens	605
2. Entwicklung des Verfahrens und der Katalysatoren	607
3. Allgemeine Gesichtspunkte	610
VI. Bestimmung der Halogene durch katalytische Abspaltung	612

I. Einleitung.

Unter Elementaranalyse soll in den folgenden Besprechungen die Bestimmung der elementaren, tatsächlich organisch gebundenen Bestandteile von Kohlenstoffverbindungen verstanden werden, mit Außerachtlassung der Bestimmung von Atomgruppen und von ionogen gebundenen anorganischen Komponenten der Salze organischer Säuren oder Basen. Die Besprechungen sollen sich ferner auf die Methoden der quantitativen Bestimmungen beschränken.

Die Analyse organischer Stoffe gliedert sich in der Mehrzahl der Fälle klar in einen Abbauvorgang und einen folgenden qualitativen Nachweis oder eine quantitative Bestimmung des fraglichen Bestandteiles. Die Erfassung des Bestandteiles ist auf die Methoden der anorganischen chemischen Analyse zurück-

geführt. Die Verwendung von Katalysatoren beschränkt sich praktisch auf die vorbereitenden Umsetzungen, die vielfach bei der qualitativen und quantitativen Untersuchung gleicher Art sind, ihre methodische und apparative Ausgestaltung aber auf dem Gebiete der quantitativen Analyse erfahren haben. Der Katalyse könnte grundsätzlich noch eine andere wichtige Bedeutung zufallen. Man könnte etwa spezifische Wirkungen der Abbauprodukte zum qualitativen Nachweis bestimmter Elemente heranziehen, z. B. den beschleunigenden Einfluß des Jodions auf die Reaktion zwischen Cerisulfat und Arsenigsäure. Möglichkeiten solcher Art wären in größerer Anzahl geboten¹, sie sind aber bisher praktisch kaum zur Anwendung gelangt. Es ist allerdings weiter zu beachten, daß die Entscheidung, ob ein Element als wesentlicher Bestandteil einer Verbindung angehört und in die chemische Formel aufzunehmen ist, endgültig nur durch die quantitative Analyse erbracht werden kann.

Den Umsetzungen, die zum Zwecke der Analyse vorgenommen werden, ist demnach gemeinsam, daß es sich vorwiegend um Abbaureaktionen handelt, meist um Überführung in die einfachsten Verbrennungs- und Zersetzungsprodukte, in einzelnen Fällen lediglich um Abtrennung des zu bestimmenden Elementes aus dem Molekülverbande. Die Rolle streng spezifischer Katalysatorwirkungen und beabsichtigter Reaktionslenkungen tritt daher im Vergleich zu organischen Synthesen zurück. Erfahrungen über die Hervorkehrung bestimmter Reaktionen und Unterdrückung anderer, die selbstverständlich auch in Analysenverfahren von hohem Wert sein könnten, dürften im Vergleich zu den technisch wichtigen synthetischen Methoden bisher nur spärlich gewonnen sein, jedenfalls sind sie nur vereinzelt in die Praxis der Analyse eingedrungen.

Nach der Durchführung der Abbaureaktionen ergibt sich für die Besprechung der Katalysatoren in der Analyse eine Unterteilung in fünf Gruppen, und zwar:

1. Vollständiger Abbau der Substanz durch Verflüchtigung und Verbrennung im Luft- oder Sauerstoffstrom. Als Katalysatoren kommen dabei feste, häufig Sauerstoff abgebende Kontaktkörper zur Verwendung.

2. Abbau der Substanz durch starke Überhitzung und folgende Reduktion mit Wasserstoff oder durch Berührung mit Kohle. Der Krackprozeß wird häufig, der Hydrierungsprozeß zumeist durch Mitwirkung eines festen Kontaktes zum Ablauf gebracht.

3. Oxydierender Abbau in einem flüssigen Medium, hauptsächlich Schwefelsäure, unter Mitwirkung gelöster oder kolloidal verteilter Katalysatoren, sogenannte nasse Verbrennung.

4. Derselbe Vorgang zum besonderen Zwecke der Stickstoffbestimmung, das KJELDAHL-Verfahren.

5. Hydrierende Abspaltung von Halogen aus Substanzen in Lösung unter Wirkung kolloidal verteilter oder auf Trägern niedergeschlagener Katalysatoren.

Es handelt sich im dritten, vierten und fünften Falle um Reaktionen in flüssiger Phase, in den beiden ersten Fällen um Gasreaktionen an Kontaktflächen, die auch je nach Natur der Substanz und Leitung der Reaktion hinter einer unmittelbaren Verbrennung oder Zersetzung ohne Katalysatorwirkung zum Teil oder ganz zurücktreten können. Eine weitere Gliederung ergibt sich natürlich nach der Art der Katalysatoren und der zu bestimmenden Elemente.

Bei den Abbauprozessen weisen die organischen Verbindungen je nach ihrer Zusammensetzung und Konstitution ein außerordentlich verschiedenes Verhalten auf. Bei der Mitwirkung von Katalysatoren können außerdem noch spezifische Wechselbeziehungen zwischen Substanz und Katalysator zur Gel-

¹ Vgl. R. LUCAS, FR. GRASSNER: Mikrochem. 17, 237 (1935).

tung kommen, die vereinzelt nachgewiesen sind und unerkannt wahrscheinlich noch in vielen anderen Fällen vorliegen. Es ist dabei von Bedeutung, daß in bezug auf die Sicherheit der Wirkung die Analyse an die verwendeten Katalysatoren die höchsten Ansprüche stellen muß. Die Berechnung stützt sich auf die Voraussetzung, daß die beabsichtigte Umsetzung nicht nur eingetreten, sondern quantitativ bis zum letzten Rest vor sich gegangen ist, wofür im Verlauf der praktischen Analyse meist keine unmittelbare Kontrolle möglich ist. Die Gewähr für das Zutreffen der Annahme liegt hauptsächlich in der Erprobung des Vorganges an bekannten Substanzen, häufig auch einfach in der praktischen Erfahrung, wobei grundsätzlich die Möglichkeit eines Versagens bei unbekanntem Körpern mit besonderem Verhalten, wie es vielfach (z. B. im KJELDAHL-Verfahren) festgestellt wurde, offen bleiben kann. Möglich bleibt ferner auch ein Aussetzen der Katalysatorwirkung durch sekundäre Einflüsse (Vergiftung). Die Voraussetzungen für die gewichtige Fehlerquelle der letzteren Art sind sehr verschieden je nachdem, ob der Katalysator für zahlreiche Analysen in Verwendung bleibt, wie z. B. im Verbrennungsrohr, oder stets erneuert wird, wie bei der nassen Verbrennung. Das Erfahrungsmäßige an vielen Analysengängen und der Mangel an Zwangsläufigkeit offenbart sich sehr deutlich im erfahrungsmäßig beschränkten Anwendungsbereich mancher Methoden, der bei vorwiegend katalytisch unter mäßiger Erwärmung herbeigeführten Vorgängen häufig in Erscheinung tritt, seltener bei solchen, die wohl unter Mitwirkung eines Katalysators aber bei hoher Temperatur zum Ablauf gebracht werden.

Bezüglich der Durchführung der Analysen, der zugehörigen Einrichtungen und Vorkehrungen muß auf die einschlägigen Lehr- und Handbücher verwiesen werden. Mit der verhältnismäßig jungen Entwicklung der Mikro- und der Halbmikroanalyse hängt es zusammen, daß die meisten Verfahren zuerst in der Makroanalyse versucht und erprobt und später erst für die Mikro- und Halbmikroanalyse umgestaltet wurden.

II. Verbrennung im Luft- oder Sauerstoffstrom.

1. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Die Überführung der Elementarbestandteile eines organischen Stoffes in analytisch erfaßbare Formen erfolgt am einfachsten und nächstliegenden durch vollständige Verbrennung. Der Weg ist von LAVOISIER beschritten worden, bevor die zugrunde liegenden Gesetze der konstanten Proportionen klar erkannt und ausgesprochen waren. An der Ausgestaltung des Vorganges zu einem brauchbaren Analysenverfahren haben sich in den nächsten Jahrzehnten die hervorragendsten Forscher beteiligt; die Erkenntnisse, die hierzu gewonnen werden mußten, kommen dem Analytiker heute in keiner Weise zum Bewußtsein. Bezüglich der Entwicklung der Elementaranalyse sei auf die Monographie von M. DENNSTEDT¹ verwiesen.

Als Reaktionsbehälter für die Durchführung der Verbrennung hat sich das waagrecht liegende „Verbrennungsrohr“ aus Hartglas (oder Quarz) durchgesetzt, dessen Verwendung heute als gleichsam naturgegeben erscheint. Herbeiführung der Verbrennung mit Hilfe eines sehr energischen Oxydationsmittels, KClO_3 , erwies sich als ungeeignet, es kam vielmehr auf einen beherrschbaren, ausgeglichenen Verlauf der Reaktion an, wofür sich zum Zwecke der im Vordergrund stehenden Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung vor allem erhitztes Kupferoxyd als brauchbar erwies. Die weitere Entwicklung führte zur

¹ Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse. Stuttgart 1899.

Anwendung eines Gasstromes, der das Verbrennungsrohr ständig durchstreicht und teils zur Zufuhr von Sauerstoff, teils zur Ableitung der Verbrennungsprodukte dient.

Für die Durchführung der Verbrennung hat sich auf dem angedeuteten Wege eine Einrichtung ergeben, die bei den meisten Methoden wiederkehrt und in Abb. 1 schematisch dargestellt ist. Sie besteht aus einem oder zwei Gasbehältern *GB* (Gasometer oder Stahlflasche), der Absorptionsvorrichtung *AV* zum Reinigen des Gasstromes, der Verbrennungsröhre *VR* und den Absorptionsapparaten *AA*. Die Absorptionsmittel, in den Apparaten *AA*, teils auch im Verbrennungsrohr *VR* untergebracht, dienen zum Auffangen der Verbrennungsprodukte, entweder um sie der quantitativen Bestimmung zuzuführen, oder um einer Störung bei der Bestimmung anderer Produkte vorzubeugen. Auf eine nähere Besprechung dieser Einrichtungen und Behelfe, besonders auch der Heizvorrichtungen für das Verbrennungsrohr, muß verzichtet werden.

Im Verbrennungsrohr erfolgt die Verflüchtigung der Substanz, teils unter Zersetzung oder unmittelbarer Verbrennung, und die Fortleitung in den Bereich der

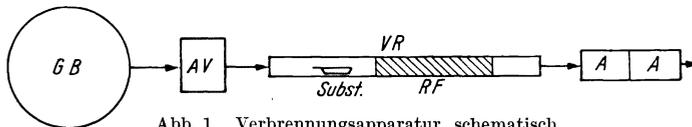


Abb. 1. Verbrennungsapparatur, schematisch.

erhitzten Rohrfüllung *RF*. Für die Betrachtung katalytischer Wirkungen kommen lediglich die Vorgänge in diesem Abschnitt des Verbrennungsrohres in Frage, die zu einer vollständigen Verbrennung der Substanz unter Mitwirkung der vorhandenen Kontakte führen müssen.

Bei der Leitung einer Analyse spielen abgesehen vom chemischen Verhalten der Substanz ihre physikalischen Eigenschaften, besonders die Flüchtigkeit eine wichtige Rolle. Das Bestreben ist, die Analysenvorrichtungen allgemein verwendbar zu gestalten, doch hat sich zur geeigneten Handhabung flüchtiger, hygroskopischer, explosibler Substanzen oder dergleichen eine besondere Technik entwickelt, abgesehen von gasförmigen Substanzen, die zumeist als nicht in das Gebiet der Elementaranalyse fallend betrachtet werden. In ihrem Verhalten bei der Verbrennung mit oder ohne Katalysator würden sie sich an die leichtflüchtigen, aber erst im Verbrennungsrohr verdampfenden Substanzen anreihen.

a) Kupferoxyd.

Das **Kupferoxyd**, als Rohrfüllung (*RF*) in die Elementaranalyse eingeführt von A. J. GAY-LUSSAC und von J. W. DÖBEREINER, von J. LIEBIG¹ in sein Verfahren übernommen, steht bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs im Vordergrund des Interesses. Die Verbrennungsprodukte Kohlendioxyd und Wasser werden seit LIEBIG fast durchwegs durch Wägung in Absorptionsapparaten bestimmt. Bei Gegenwart bestimmter anderer Elementarbestandteile müssen Vorkehrungen getroffen werden, um Störungen in der Bestimmung zu vermeiden, Beimengung von Bleichromat zum Kupferoxyd zur Bindung entstandener Schwefeloxycide oder Halogene, Unterbringung von verteiltem Silber, ebenfalls zur Bindung von Halogenen oder auch von Oxyden des Schwefels, von blankem Kupfer oder von Bleisuperoxyd zur Zerlegung bzw. Bindung von Stickstoffoxyden. Die folgenden drei Abbildungen geben einige Verbrennungsrohre mit ihren Füllungen wieder, und zwar Abb. 2 das ursprüngliche LIEBIGsche Verbrennungsrohr, Abb. 3 eine Form der neueren modifizierten Art für Makroanalysen, Abb. 4 das Mikroverbrennungsrohr nach FR. PREG².

¹ Analyse organischer Körper, 2. Aufl. Braunschweig 1853.

² PREG²-ROTH: Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 27. Berlin 1935.

Die Art der Anwendung des Kupferoxyds ist im ursprünglichen Verfahren vom heutigen verschieden. LIEBIG füllte in den mittleren Teil seiner Röhre ($\text{CuO} + \text{Substanz}$) die Substanz gemischt mit dem Oxyd ein und verwendete dieses in Pulverform. Die emporgezogene Spitze der Röhre wird erst nach Ablauf der Verbrennung geöffnet.

Im heute üblichen, beiderseits offenen Rohr wird zur Erzielung einer gleichmäßig gasdurchlässigen Schicht ein körniges Produkt oder ein Oxyd in Form kleiner Drahtstückchen verwendet. Ein Vorzug kann der einen oder anderen dieser beiden Formen kaum zugeschrieben werden, von großer Bedeutung ist dagegen die unbedingte Reinheit des Präparates von Kohlenstoff und besonders von alkalischen Beimengungen¹.

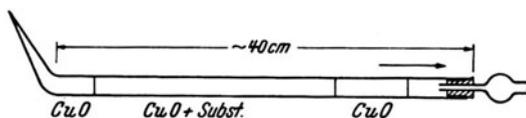


Abb. 2. Ursprüngliches Verbrennungsrohr nach LIEBIG.

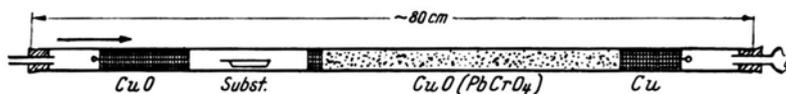


Abb. 3. Verbrennungsrohr, neue Form, für die Makroanalyse nach LIEBIG.

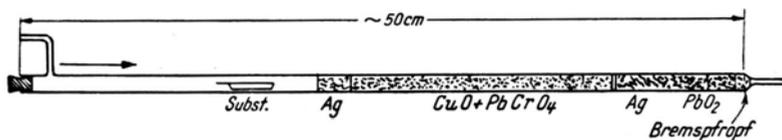


Abb. 4. Verbrennungsrohr für die Mikroanalyse nach PREGL.

Die Versuchstemperatur wird in Anleitungen meist verschwommen mit Erhitzen „bis zum Glühen“, „bis zur Rotglut“ oder dergleichen angegeben, aber auch exaktere Angaben nach Graden sind schwankend. Als zweckmäßig und ausreichend kann etwa die Temperatur von 650 bis 700° gelten².

F. LIPPMANN und F. FLEISSNER³ führten eine Rohrfüllung aus Kupferoxyd-asbest ein, die das Oxyd fein verteilt auf Asbest als Träger enthielt und eine rasche Abgabe und Wiederaufnahme von Sauerstoff vermitteln sollte. Mit Recht wendet M. DENNSTEDT⁴ dagegen ein, daß ja auch körniges Oxyd von der organischen Substanz nicht nur oberflächlich, sondern durchgreifend reduziert wird. Aber auch abgesehen davon hätte es überhaupt keine Berechtigung, innere Partien der Oxydkörner, die der Reaktion langsamer zugänglich sein sollten und als Trägermasse betrachtet werden könnten, durch Asbest zu ersetzen, der in größeren Mengen die Bestimmung des Wasserstoffes nachteilig beeinflusst⁵. Ähnlich dem Vorgang von LIPPMANN und FLEISSNER schlugen C. WEYGAND und H. HENNIG⁶ Bimssteinsplitter als Träger für Kupferoxyd und Bleichromat vor.

¹ Vgl. J. LINDNER: Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse, S. 105. Berlin 1935. — Ferner auch Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2806 (1926); 63, 949, 1396 (1930). — M. BOËTIUS: Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes, S. 47. Berlin 1931.

² Vgl. z. B. C. TIEDCKE: Mikrochem. 28, 64 (1939) S. 68.

³ Mh. Chem. 7, 9 (1888).

⁴ J. prakt. Chem. (2) 73, 570 (1906).

⁵ Vgl. J. LINDNER, wie Anm. 1, S. 98, 118. Berlin 1935.

⁶ Chem. Fabrik 9, 81 (1936).

Die Rolle von Kupferoxyd fällt natürlich auch den oberflächlich oxydierten Drahtnetzrollen zu, die teils als selbständige Fällungsbestandteile, teils als Behelfe zum Abgrenzen von anderen Füllungen häufig verwendet werden.

Seiner Rolle im Brennverfahren nach wird das Kupferoxyd, so z. B. von G. WOKER¹ sowie von R. LUCAS und FR. GRASSNER², schlechthin als Katalysator hingestellt, obgleich die klar liegende chemische Reaktionsbeteiligung diese Auffassung nicht ohne weiteres rechtfertigt. Im ursprünglichen LIEBIGSchen Brennrohr wird die Substanz überhaupt ohne Zufuhr von Sauerstoff durch Erhitzen in Mischung mit Kupferoxyd verbrannt, wobei dieses in normaler Weise, etwa nach



in die Reaktion eingeht, ganz übereinstimmend auch bei späteren Verbrennungen im Bajonettrohr oder auch bei der Stickstoffbestimmung nach DUMAS. Wird im neuen Makro- oder Mikroverfahren die Substanz aus dem Schiffchen im Gasstrom verflüchtigt, so sind bei der Verbrennung am glühenden Kupferoxyd die Voraussetzungen für einen Vorgang im Sinne der Zwischenreaktionstheorie gegeben, indem das im Sinne obiger Gleichung auftretende Kupfer im gleichen Schritte wieder in das Oxyd zurückverwandelt wird ($2Cu + O_2 = 2CuO$), doch nur unter der Bedingung einer stets ausreichenden Sauerstoffzufuhr. In Wahrheit ist es aber nicht notwendig und nicht beabsichtigt, diese Voraussetzung zu erfüllen, und es ist gerade darin eine bedeutsame Überlegenheit des Kupferoxyds, z. B. gegenüber Platin, gelegen. Nachträglich erfolgt jedoch die Rückbildung des Kupferoxyds, und der gesamte Vorgang kann insofern als Modell einer Zwischenreaktionskatalyse betrachtet werden.

Im Falle hinreichender Sauerstoffzufuhr kann mit formeller Berechtigung auch von einer katalytischen Beschleunigung der Verbrennung gesprochen werden, die durch den rascheren Ablauf der obigen ersten Teilreaktion im Vergleich zur unmittelbaren Verbrennung mit freiem Sauerstoff zustande kommt. Über den Ablauf der unmittelbaren Verbrennung ohne Kontaktkörper liegen Versuche von J. MAREK³ vor, nach denen zur Erzielung des quantitativen Reaktionsablaufes jedenfalls beträchtlich höhere Temperaturen erforderlich sind. Ein praktisches Interesse ist diesen Versuchen im übrigen kaum zuzuschreiben.

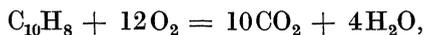
Zur gewöhnlichen Auffassung über Katalyse steht ferner die bedeutende Menge an Kupferoxyd in gewissem Gegensatz, die zur Sicherung der vollständigen Verbrennung aufgewendet wird, im PREGLSchen Brennrohr rund 20 g. Der erforderliche Sauerstoff z. B. für 4 mg Naphthalin wäre in 60 mg Kupferoxyd vorhanden, und zur katalytischen Sauerstoffübertragung müßten im Grunde noch geringere Mengen genügen. Die erfahrungsmäßige Notwendigkeit der großen Füllmasse, bzw. einer großen Berührungsfläche könnte in einer entsprechend geringen Reaktionsfähigkeit oder auch in einer geringen katalytischen Wirkung gesucht werden, wobei der außerordentlich weitgehenden Unbestimmtheit der eingehaltenen Glühtemperaturen eine große Bedeutung zukommen dürfte. Der merkliche Zeitbedarf für den vollständigen Reaktionsablauf, dem FR. PREGL durch die Anbringung eines „Bremspfropfes“ am stromwärtigen Ende der Füllung Rechnung trägt, kommt auch im Versagen der Analyse bei überstürzter Verflüchtigung der Substanz deutlich zum Ausdruck. Bei der Beurteilung der Katalysatorwirkung mit Rücksicht auf dieses Versagen ist im übrigen zu beachten, daß die nachteilige plötzliche Volumzunahme und das rasche Entweichen des im Rohr eingeschlossenen Gases bei zu raschem Ver-

¹ Die Katalyse Bd. 2, S. 379, 397. Stuttgart 1915.

² Mikrochem. 17, 256 (1935).

³ J. prakt. Chem. (2) 84, 713 (1911); Z. analyt. Chem. 107, 58 (1936).

dampfen durch den Verbrennungsprozeß selbst eine bedeutende Steigerung erfährt, indem beispielsweise Naphthalindampf vermengt mit Sauerstoff nach der Gleichung



ohne Sauerstoff nach



verbrennt. Die Reaktion hat, abgesehen von einer Wärmeausdehnung, im ersten Falle eine Volumzunahme im Verhältnis 13 : 14, im zweiten wie 1 : 14 zur Folge. Letzteres also dann, wenn die Substanz bis zum plötzlichen Verdampfen erhitzt wird und ohne Sauerstoffbeimengung zum Kupferoxyd gelangt.

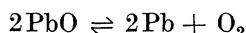
Ob über Störungen solcher und ähnlicher Art hinaus und von der Bildung schwer verbrennbarer Kohle abgesehen einzelne Substanzen einer fehlerfreien Verbrennung überhaupt widerstehen, in dem Sinne daß ein grundsätzliches Versagen der Katalysatorwirkung vorliegt, erscheint trotz der reichen Erfahrungen auf dem Gebiete nicht unumstritten festgestellt. Obgleich in vielen Fällen zusätzliche Sauerstoffüberträger (siehe unten) als notwendig befunden wurden, dürfte doch die Annahme zu vertreten sein, daß sich bei geeigneten Versuchsbedingungen jeder organische Körper mit Kupferoxyd zwangsläufig vollständig verbrennen lassen muß. Es ist dabei von großer Bedeutung und wieder für die Auffassung dieses Oxyds als Katalysator nicht belanglos, daß ein Unwirksamwerden entsprechend einer „Vergiftung“ kaum jemals beobachtet werden konnte.

b) Bleichromat.

Das „chromsaure Bleioxyd“ wurde schon von J. LIEBIG¹ verwendet und sollte vor Kupferoxyd den Vorteil energischerer Oxydation zeigen, darauf beruhend, daß es durch Schmelzen in der Hitze mit der Substanz besser in Berührung komme und außerdem Sauerstoff abspalte. In seiner Wirkung ist es sonst dem Kupferoxyd ähnlich, wie dieses ebenfalls nur zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff verwendbar, bestimmte Oxydationsstufen werden jedoch nicht angegeben, und jedenfalls wird nur ein Teil des abgegebenen Sauerstoffs wieder aufgenommen. Nach MARCHAND² verliert es bei der Reduktion 11,8% Sauerstoff und 7% werden beim Erhitzen an der Luft wieder gebunden. Dies würde in roher Annäherung den Vorgängen



und



entsprechen. Wird eine Katalyse wie beim Kupferoxyd angenommen, so kann als Katalysator jedenfalls nicht das Chromat gelten. Die Möglichkeit des Schmelzens wird bei der heutigen Art der Verwendung als Nachteil empfunden.

Das Bleichromat kommt für den Zweck der Elementaranalyse in körniger Form in den Handel und wird in der Makroanalyse an Stelle des Kupferoxyds zur Füllung des Verbrennungsrohres verwendet, teils bei schwer verbrennbaren Substanzen, hauptsächlich aber bei halogen- und schwefelhaltigen. Es besitzt die Fähigkeit, die angeführten Elemente in Form von Bleihalogeniden bzw. von Bleisulfat festzuhalten und dadurch Störungen in der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung zu verhindern. Wegen letzterer Wirkung wurde von FR. PREGL als oxydierendes Füllungsmaterial für sein Mikroverfahren ursprünglich drahtförmiges Kupferoxyd gemengt mit einem gleichen Teil körnigen Bleichromats verwendet, zur Bindung der Halogene wurden aber als Bestandteile der so-

¹ Analyse organischer Körper, 2. Aufl. Braunschweig 1853.

² Nach GMELIN-KRAUT, 7. Aufl., Bd. 4, 2, S. 630.

genannten Universalfüllung noch Bäschen von Silbertressen eingeführt (vgl. Abb. 4). Diese Füllung hat PREGEL¹ später in der Art abgeändert, daß er das Kupferoxyd unter starkem Erhitzen vor der Gebläseflamme und unter Rühren mit zerriebenem (oder durch Fällung erhaltenem) Bleichromat bestreute. Das Oxyd wird auf diese Weise mit einer Schicht von aufgeschmolzenem Chromat überzogen, wahrscheinlich unter Sauerstoffverlust, so daß der Überzug eher aus basischem Chromat ($2\text{PbO} \cdot \text{CrO}_3$) und Chromoxyd bestehen dürfte.

Fehlerhafte Nebenwirkungen infolge von Verunreinigungen treten bei Bleichromat nach Versuchen J. LINDNERS² im Vergleich zu Kupferoxyd zurück, mit Bleichromat überzogenes Kupferoxyd wies dagegen bei frisch hergestellten Präparaten einen beträchtlichen, im Brennrohr nur langsam sich erschöpfenden Kohlenstoffgehalt auf. Andere nachteilige Eigenschaften, besonders die Schädigung des Brennrohres, führen heute zum Bestreben, das Bleichromat als Füllungsbestandteil zu vermeiden³.

c) Mangandioxyd und manganhaltige Mischungen.

Mangandioxyd, als Oxydationsmittel schon von LAVOISIER verwendet, später ein Bestandteil der PERKINSchen Masse⁴, wurde an Stelle des Kupferoxyds von H. TER MEULEN und J. HESLINGA⁵ in die Elementaranalyse eingeführt. Es wird für den Zweck mit Kaliumpermanganat (2 Mol) aus Mangansulfatlösung (3 Mol) gefällt, gewaschen, bei 300° getrocknet und in einem Halbmikroverfahren für 50 mg Substanz in 6 cm langer Schicht in das Brennrohr gebracht. Die Verbrennung geht an dieser Füllung oft schon bei 250° vor sich, doch wird praktisch eine Temperatur von $400 \div 450^\circ$ eingehalten. Das Dioxyd MnO_2 erfährt eine Reduktion zu Mn_3O_4 und MnO und kann im Rohr nicht regeneriert werden, es kann also insoweit nicht als Katalysator angesprochen werden. Doch tritt die Verbrennung zum Teil auf Kosten von zugeführtem freien Sauerstoff ein, es könnte sich demnach um induzierte Reaktionen handeln. Bei Mitverwendung von Bleisuperoxyd können auch halogen-, schwefel- und stickstoffhaltige Körper analysiert werden.

Das Halbmikroverfahren TER MEULENS wurde mit geringen Abänderungen von L. ORTHNER und L. REICHEL⁶ in ihr „Organisch-chemisches Praktikum“ aufgenommen, zu einem günstigen Urteil darüber gelangen auch G. KOMPPA und W. ROHRMANN⁷; eine weitere Modifikation stammt von A. CONTARDI und C. FERRI⁸. P. L. KIRK und A. G. MCCALLA⁹ übertragen das Mangandioxyd unter Annäherung der Apparatur an jene PREGELs in die Mikroanalyse und erhalten mit $2 \div 2,5$ mg Substanz befriedigende Werte. Ein zuverlässiger Vergleich mit dem Kupferoxyd-Bleichromat in bezug auf Sicherheit und Genauigkeit dürfte noch nicht möglich sein, sicher erscheint jedoch die Mitverwendung größerer Mengen von Bleisuperoxyd geeignet, die Genauigkeit der Ergebnisse, besonders der Wasserstoffwerte, zu beeinträchtigen.

¹ PREGEL-ROTH: Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 41. Berlin 1935.

² Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse, S. 124. Berlin 1935. — Ferner auch Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2806 (1926); **63**, 949 (1930).

³ Vgl. J. B. NIEDERL, V. NIEDERL: Mikrochem. **26**, 28 (1938). — C. TIEDCKE: Ebenda **28**, 64 (1939).

⁴ J. chem. Soc. [London] **1880**, 121, 457; nach Z. analyt. Chem. **21**, 273 (1882).

⁵ Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse. Leipzig 1927.

⁶ Organisch-chemisches Praktikum. Berlin 1929.

⁷ Chem. Fabrik **6**, 201 (1933).

⁸ Atti R. Accad. Sci. Torino **68** (1932/33); nach Mikrochem. **25**, 182 (1938).

⁹ Mikrochem. **12**, 87 (1932).

Einen manganhaltigen Katalysator, der anscheinend im wahren Sinne des Wortes katalytisch wirkt, stellen H. REIHLEN und E. WEINBRENNER¹ für ihre automatisch geleitete Halbmikroverbrennung zunächst so her, daß sie ein Gemenge von 50 Teilen Kupferoxyd, 50 Teilen Bleichromat und 10 Teilen Mangandioxyd bei 1000° sintern. Später geht H. REIHLEN² zu einem Mischkatalysator (**Vinosit B**) über, der auf Kupferoxyd als Träger aufgeschmolzen wird und Cu, Pb, Cr, Mn, Ag im Verhältnis 12:3:3:1:1 enthält. Eine 18 cm lange Schicht soll für 100 Analysen reichen, Kohlenoxyd und Methan rasch oxydieren und die Gefahr unvollständiger Verbrennung bei rascher Verflüchtigung weitgehend herabsetzen. Die Temperatur des Rohres wird mit 650÷700° angegeben. Die Sauerstoffzufuhr darf nicht zu schwach sein, womit das Vorliegen einer tatsächlichen Katalyse erwiesen wäre, doch wird ein mäßiger Mangel durch den Oxydgehalt der Füllung ausgeglichen. Für die Beimischung zu schwer verbrennbaren Körpern führt REIHLEN (a. a. O.) noch einen „Vinosit C“, ein silberhaltiges Gemisch verschiedener Chromate an.

d) Cerdioxyd.

Cerdioxydasbest, erhalten durch Tränken von Asbest mit Cernitratlösung, Trocknen und Glühen wurde von J. BEKK³ an Stelle von Platin nach DENNSTEDT (siehe unten) in Verwendung genommen, ebenfalls im Makroverfahren. Die Katalysatorschicht im Rohr war 30 cm lang und wurde auf Rotglut erhitzt, sie soll praktisch unbegrenzt wirksam bleiben. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung kann in gleicher Weise wie im DENNSTEDT-Verfahren auch bei Gegenwart von Stickstoff, Schwefel und Halogen vorgenommen werden, es läßt sich ferner gleich wie bei DENNSTEDT auch das Halogen im gleichen Analysengang quantitativ erfassen, nicht aber der Schwefel. Letzterer wird von Cerdioxyd ohne Beeinträchtigung der katalytischen Wirksamkeit aufgenommen. Wie weit der Sauerstoffgehalt der Füllung einen Mangel an zugeführtem Sauerstoff ausgleicht, scheint nicht besonders festgestellt zu sein.

Kombiniert mit Kupferoxyd wurde Cerdioxyd später verwendet von M. REIMER⁴, P. A. LEVENE und F. W. BIEBER⁵, H. L. FISHER und A. H. WRIGHT⁶, teils mit Asbest, teils mit Bimsstein als Trägersubstanz. Im Mikroverfahren wurde es mit Erfolg verwendet von P. HAAS und FR. RAPPAPORT⁷ an Stelle von Kupferoxyd und Bleichromat, kombiniert mit letzterem von G. W. WELLWOOD⁸ und K. LINDENFELD⁹.

e) Andere Metalloxyde.

A. KURTENACKER¹⁰ untersuchte die Oxyde: Fe₂O₃, Mn₂O₃, Co₃O₄, NiO, WO₃ und MoO₃ auf ihre Eignung als Sauerstoffüberträger. Als besonders wirksam erwies sich das **Kobaltoxyd**. Zu einem gleichen Ergebnis kommen W. P. YANTH und C. O. HAWK¹¹, die eine starke Beschleunigung der Methanverbrennung in erster Linie durch Kobaltoxyd (Co₂O₃), in zweiter Linie durch **Mangandioxyd** und **Nickeloxyd** feststellen, woraus für diesen Fall eine bemerkenswerte Überlegenheit des Kobaltoxyds über Kupferoxyd hervorgehe. Kobaltoxyd, auf feuerfestem, stückigem Material aufgetragen, wird ferner von N. F. RUSSANE-

¹ Chem. Fabrik 7, 63 (1934). ² Mikrochem. 23, 285 (1937).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2574 (1913).

⁴ J. Amer. chem. Soc. 37, 1636 (1915); Chem. Zbl. 1915 II, 628.

⁵ J. Amer. chem. Soc. 40, 460 (1918); Chem. Zbl. 1918 II, 68.

⁶ J. Amer. chem. Soc. 40, 868 (1918); Chem. Zbl. 1918 II, 555.

⁷ Mikrochem. 7, 327 (1929). ⁸ Mikrochem. 15, 237 (1934).

⁹ Mikrochem. 16, 153 (1934). ¹⁰ Z. analyt. Chem. 50, 548 (1911).

¹¹ J. Amer. chem. Soc. 49, 1454 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 1121.

WITSCH¹ verwendet. Einen sehr aktiven Katalysator zur Verbrennung von Leicht- und Schwerölen findet A. SIMON² in **Chromasbest** (amiante chromé), Asbest in besonderer Art mit Chromoxyd imprägniert.

Eine planmäßige und erschöpfende Behandlung dieser Gesamtfrage, die möglicherweise noch brauchbare Tatsachen für die Elementaranalyse ergeben könnte, liegt jedoch bis heute noch nicht vor.

f) Platin (und Palladium).

Mit **Platin** wurde zuerst von F. KOPFER³ ein Kontaktkörper in die Elementaranalyse eingeführt, der im vollen Sinne des Wortes als Katalysator wirkt. An alte Feststellungen von J. W. DÖBEREINER u. a. anknüpfend, noch vor Entwicklung der heutigen Auffassung über Katalyse, suchte er im Platin ein energisches, dem Kupferoxyd überlegenes Oxydationsmittel, das eine sichere Verbrennung der Substanzen im Sauerstoffstrom bei mäßiger Hitze ermöglichen sollte. Die Wirkung des Platins betrachtete er als Folge seiner ausgesprochenen Neigung, Sauerstoff an der Oberfläche zu verdichten. Er verwendete es in Form von **Platinasbest**, erhalten durch Schütteln von Asbest mit Platinschwarz, und füllte davon die beträchtliche Menge von 8 g in einer 20 cm langen Schicht in das Verbrennungsrohr ein.

Zu viel größerer Bedeutung gelangte das später von M. DENNSTEDT auf gleicher Grundlage entwickelte Verfahren der „vereinfachten Elementaranalyse“, das von DENNSTEDT selbst in einer Broschüre⁴ sowie im Handbuch „Die Methoden der organischen Chemie“⁵, ferner von G. WOKER in der Monographie „Die Katalyse“⁶ beschrieben wurde.

Als Katalysator verwendet DENNSTEDT unter Ablehnung des Asbests⁷ zunächst **Platinschwamm** in 6–8 cm langer Schicht, später „**Platinquarz**“, schließlich unter bemerkenswertem Verzicht auf feinste Verteilung einen Knäuel von feinem Platindraht, ein eingerolltes Platinblech oder den 6 cm langen „**Platinsterne**“, der aus sechs Blechstreifen zusammengefügt den Querschnitt * zeigt.

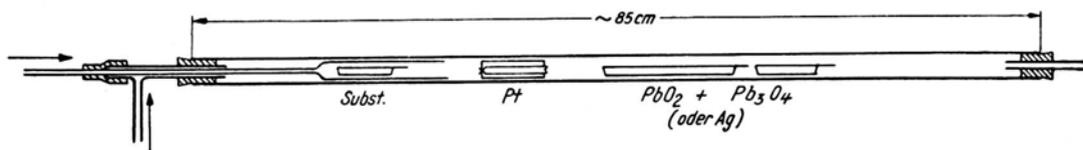


Abb. 5. Verbrennungsrohr nach DENNSTEDT.

Der Kontakt wird bei der Analyse bis zum Glühen erhitzt. In der Substanz allenfalls vorhandene Halogene werden mit Silber, Oxyde von Schwefel oder Stickstoff mit mennigehaltigem Bleisuperoxyd (bei KOPFER mit Bleisuperoxyd) im Rohr festgehalten. Das Verbrennungsrohr ist in Abb. 5 wiedergegeben.

Von den beabsichtigten Vorteilen, die DENNSTEDT verfolgt, dürften die Materialersparnisse im Vergleich zum Arbeitsaufwand bei der Analyse keine bedeutsame Rolle spielen. Zum Vergleich der Wirksamkeit verbrennt er⁸ unter sonst gleichen Umständen Methan an einem glühenden Platinblech, an Palladium-

¹ Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) **6**, 520 (1936); nach Chem. Zbl. **1936 II**, 2066.

² Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934, Commun. **2**, 1935; nach Chem. Zbl. **1936 I**, 5015. ³ Z. analyt. Chem. **17**, 1 (1878).

⁴ Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, 4. Aufl. Hamburg 1919.

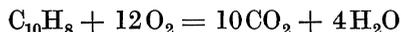
⁵ J. HOUBEN: Die Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 1. Leipzig 1925.

⁶ G. WOKER: Die Katalyse Bd. 2, S. 379, 397. Stuttgart 1915.

⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 1590 (1897).

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 3677 (1907).

blech und an Kupferoxyd und stellt einen besseren Erfolg mit den metallischen Kontakten fest. Gleichwohl ist die Sicherheit bei der Analyse keineswegs größer, weil im möglichen Mangel an Sauerstoff bei Platin (und Palladium) im Gegensatz zu Kupferoxyd eine ernste, unter Umständen schwer zu vermeidende Gefahr liegt. Zur vollständigen Verbrennung z. B. von Naphthalin soll nach der Gleichung



dem Dampf in jedem Moment ein zwölffaches Volumen von Sauerstoff beigelegt sein! Zur Bekämpfung dieser Gefahr richtete DENNSTEDT bei seinem Verbrennungsrohr die in der Abb. 5 angedeutete zweifache Sauerstoffzufuhr ein. Ein weiterer Grund für Unsicherheit liegt in der Möglichkeit von Katalysatorvergiftungen bei Berührung mit Bleisuperoxyd, Quecksilber, Arsen oder dergleichen. Zur Kontrolle der vollständigen Verbrennung bringt DENNSTEDT nach den Absorptionsapparaten (im Schema, Abb. 1, rechts) abschließend ein Waschfläschchen mit Palladiumchlorürlösung an, um auftretendes Kohlenmonoxyd nachzuweisen.

Einen unleugbaren Vorteil des Platins bietet dagegen die von DENNSTEDT aufgegriffene Möglichkeit, in einem Analysengang neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch die Halogene und den Schwefel zu bestimmen (siehe unten), zumal bei den beträchtlichen zur Analyse nach DENNSTEDT erforderlichen Substanzmengen von $0,2 \div 0,3$ g. Dieser Vorteil hat natürlich durch die seither entwickelte Mikroanalyse an Bedeutung verloren.

Die Methode ist gleichwohl in jüngerer Zeit mehrfach bearbeitet und modifiziert worden, im Makroverfahren unter Rückkehr zum Platinasbest von D. BUTESCU¹, in einem Halbmikroverfahren unter weitgehender Beibehaltung der Einrichtung von DENNSTEDT, aber ebenfalls mit Platinasbest von K. H. SLOTTA und J. MÜLLER². Ein Mikroverfahren mit Platinkontakt gab zuerst C. FUNK und St. KON³ und später in durchgearbeiteter Form A. FRIEDRICH⁴ an. Er verwendet als Kontakt eine 10 cm lange Rolle von Platinblech und nimmt für diese eine überlegene Wirkung im Vergleich zur PRÉGLSchen Füllung in Anspruch. Um die zuverlässige Zufuhr von ausreichendem Sauerstoff zu ermöglichen, wird die Substanz in einseitig geschlossenen Röhrchen in das Verbrennungsrohr gebracht⁵. In gleicher Weise schlagen die Verwendung von Platinkontakten im Mikroverfahren K. BÜRGER⁶ sowie A. LACOURT und CH. T. CHANG⁷ vor. LACOURT und CHANG führen in weitergehender Übereinstimmung mit DENNSTEDT die gleichzeitige Bestimmung von Halogenen und Schwefel durch, die sie mit Silberdrahtnetz im Verbrennungsrohr abfangen.

Neben Platin wurden für Kontakte gelegentlich **Platiniridium** und **Palladium** verwendet. Letzteres ist nach DENNSTEDT⁸ dem Platin etwa gleichwertig, hat aber in Blechform den Nachteil, allmählich zu zerfallen. **Palladiumasbest** wurde in jüngster Zeit wieder von W. R. KIRNER⁹ vorgeschlagen.

g) Versagen von Katalysatoren, Katalysatorkombinationen.

Angaben über unbefriedigende Ergebnisse der Elementaranalyse sind im Schrifttum häufig vorzufinden, und in H. MEYERS „Analyse und Konstitutions-

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2336 (1928).

² Chem. Fabrik **7**, 380 (1934).

³ J. chem. Soc. [London] **127**, 1754 (1925).

⁴ Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Leipzig und Wien 1933. — Ferner Mikrochem. **10**, 329 (1932).

⁵ Vgl. H. STERNBERG: Mikrochem. **24**, 81 (1938).

⁶ Chem. Fabrik **13**, 325 (1940).

⁷ Bull. Soc. chim. Belgique **50**, 135 (1941).

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 3677 (1907).

⁹ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **6**, 358 (1934).

ermittlung¹¹ finden sich zahlreiche Stellen über schwer verbrennbare Substanzen aufgezählt. Die möglichen Ursachen der vermeintlichen oder tatsächlichen Fehlanalysen sind mannigfaltig und verborgen, so daß zuverlässige Aufklärungen nur in seltenen Fällen vorliegen. Ob in angegebenen Beispielen mit Verbrennungsröhren doppelter Länge¹ oder Verbrennung im feuchten Gasstrom² oder dergleichen dem Fehler in zutreffender Weise begegnet wurde, muß als fraglich betrachtet werden. Vielfach waren Schwierigkeiten bei der Analyse die Ausgangspunkte für die Schöpfung neuer Analysenmodifikationen, wobei die Wahl der Rohrfüllungen eine wesentliche Rolle, aber nur eine Rolle unter anderen Behelfen der Analyse spielte. Ein Vergleich der Katalysatorwirkungen, der unter gleichen und geeigneten Bedingungen vorgenommen werden müßte, kann an der Hand der Literaturstellen nicht angestellt werden. Unter den Erklärungsversuchen, die eine Wahrscheinlichkeit und zugleich ein Interesse vom Standpunkt der Katalyse besitzen, steht die Annahme flüchtiger, aber schwer verbrennbarer Zersetzungsprodukte der Analysesubstanz im Vordergrunde, hauptsächlich die Annahme von Methan.

Im Methan ist tatsächlich ein Körper bekannt, der beim Zerfall von Substanzen auftreten kann und der sich gegen Oxydation verhältnismäßig widerstandsfähig erweist, so daß in der Gasanalyse eine stufenweise Verbrennung, z. B. von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan, möglich ist. Andererseits geht aber die Verbrennung von Methan an einem Platinkontakt, hinreichend Sauerstoff vorausgesetzt, leichter als an Kupferoxyd vor sich, wie dies DENNSTEDT³ zeigte. Auf Grund solcher Erwägungen kann der Verwendung eines Platinkontaktes neben Kupferoxyd, Bleichromat oder anderen Metalloxyden eine sachliche Berechtigung zugesprochen werden, obwohl die Verbrennbarkeit des Methans an Kupferoxyd im Grunde zweifellos außer Frage steht.

Zusätzliche Verwendung von Platin neben Kupferoxyd findet sich in besonderen Fällen schon in der Makroanalyse angeführt, z. B. bei J. HERZIG und FR. FALTIS⁴ sowie K. HOLDERMANN und R. SCHOLL⁵. Bei neueren Mikro- und Halbmikroverfahren sind solche Kombinationen zum Teil zur ständigen Einrichtung geworden, haben aber in einzelnen Fällen sachlich kaum berechnete komplizierte Formen angenommen. In Mikroanalysen verwenden Platindrahtnetz neben Kupferoxyd-Bleichromat F. C. SILBERT und W. R. KIERNER⁶, R. B. SCHMITT und J. B. NIEDERL⁷ sowie auch C. TIEDCKE⁸, in Halbmikroanalysen F. HÖLSCHER⁹. F. SUCHARDA und B. BOBRANSKI¹⁰ verwenden Platinasbest ebenfalls neben Kupferoxyd-Bleichromat, desgleichen auch H. REIHLEN und E. WEINBRENNER¹¹. Schließlich ergänzt auch H. TER MEULEN¹² die Mangan-dioxydfüllung durch eine Platinspirale. W. M. LAUER und F. J. DOBROVOLNY¹³ führen Kupferoxydasbest, Kupferoxyd in Drahtform und Platinasbest in mehrfacher Aufeinanderfolge ein. Eine Kombination von Kupferoxyd mit Palladiumasbest wird von J. H. BRUUN und W. B. MASON FAULCONER¹⁴ vorgeschlagen.

¹ H. MEYER, Analyse und Konstitutionsermittlung. 5. Aufl., S. 90ff. Berlin 1931.

² S. HILFERT: Ber. deutsch. chem. Ges. **46**, 949 (1913). — O. DIMROTH, R. HEENE: Ebenda **54**, 2938 (1921). — St. GOLDSCHMIDT, K. RENN: Ebenda **55**, 636 (1922).

³ Ber. deutsch. chem. Ges. **40**, 3677 (1907).

⁴ Mh. Chem. **35**, 1004 (1914).

⁵ Ber. deutsch. chem. Ges. **43**, 342 (1910).

⁶ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **8**, 353 (1936).

⁷ Mikrochem. **24**, 59 (1938).

⁸ Mikrochem. **28**, 64 (1939).

⁹ Siehe GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 24. Aufl. Leipzig 1936. ¹⁰ Vgl. H. MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung, 5. Aufl., S. 99.

¹¹ Chem. Fabrik **7**, 63 (1934).

¹² Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 118 (1934); Z. analyt. Chem. **107**, 210 (1936).

¹³ Mikrochem., Pregl-Festschrift, S. 243. 1929.

¹⁴ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **8**, 315 (1936).

2. Sauerstoff- und Stickstoffbestimmung.

Wird bei der Elementaranalyse durch Verbrennung die Messung des ursprünglich aufgewendeten Sauerstoffes durch Volumbestimmung des Gases oder Wägung des Sauerstoffträgers und ebenso die Messung des nachträglich vorhandenen Sauerstoffes mit Berücksichtigung der Verbrennungsprodukte ermöglicht, so ergibt sich mit der Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes auch eine unmittelbare Bestimmung des Sauerstoffes in der verbrannten Substanz. Mehrere ältere Versuche¹ im Makroverfahren mit Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Platinasbest als Rohrfüllungsmittel haben zu keiner brauchbaren Methode geführt. Die Durchführung von Mikroanalysen auf dieser Grundlage versuchte in jüngerer Zeit W. R. KIRNER² mit gasvolumetrischer Messung des Sauerstoffes und mit Palladiumasbest als Katalysator. Auch diese Methode scheint an experimentellen Schwierigkeiten zu scheitern.

Bei der Stickstoffbestimmung nach DUMAS dient Kupferoxyd, beim modifizierten Verfahren nach H. TER MEULEN und J. HESLINGA³ Manganedioxyd als Sauerstoffträger für den Zweck der Verbrennung bei Ausschluß von freiem Sauerstoff. Voraussetzung für die richtige Erfassung des Stickstoffes ist ein vollständiger Ablauf der Reaktion in der Art, daß Kohlenstoff nur als Kohlendioxyd (Wasserstoff als Wasser) und der Stickstoff restlos in freier Form in das Azotometer gelangt. Zur Zerstörung von auftretenden Stickstoffoxyden muß freies Kupfer neben Kupferoxyd im Rohr vorhanden sein. Im Verlaufe der Analyse wird weder das Kupferoxyd oder Manganedioxyd nach dem Sauerstoffverlust zurückgebildet noch umgekehrt das metallische Kupfer. Es kann daher in diesem Falle nicht wohl von einem katalytischen Prozeß gesprochen werden⁴, womit im übrigen ein Mitspielen katalytischer Einflüsse irgendwelcher Art nicht als ausgeschlossen hingestellt werden soll.

3. Bestimmung der Halogene, des Schwefels (und Selens).

Schwermetalloxyde sind als Sauerstoffträger im Verbrennungsrohr für den Zweck der Halogen- oder Schwefelbestimmung von Natur nur beschränkt anwendbar, soweit diese Elemente, falls zunächst gebunden, im Luft- oder Sauerstoffstrom wieder vollständig abgegeben werden. Nach J. BEKR⁵ ist **Cerdioxyd** für die Halogene, nicht aber für die Schwefelbestimmung verwertbar. Einen besonderen Fall stellt die Halogenbestimmung von H. TER MEULEN und J. HESLINGA⁶ dar, die die Substanz (50 ÷ 200 mg) im ammoniakhaltigen Luftstrom verflüchtigen und über feinkörniges Eisenoxyd aus **Eisendraht** leiten. Dieses soll bei Rotglut eine energische zersetzende Wirkung auf Halogenverbindungen ausüben. Nach F. GRASSNER⁷ ist bei dem Vorgange auch das Ammoniak als Katalysator aufzufassen. Das Halogen wird mit Sulfitlösung aufgefangen und titriert.

Unter anderen Umständen wird von der katalytischen Wirkung eines Schwermetalles, und zwar des Kobaltoxyds bei der Schwefelbestimmung nach O. BRUNCK⁸ Gebrauch gemacht, die ursprünglich für die Untersuchung von Kohle ausgearbeitet und von G. H. YOUNG⁹ bei der Schwefelbestimmung in Sulfonen und Sulfoxyden erprobt worden ist. Die Substanz wird mit einer Mischung gleicher Teile von trockenem Natriumcarbonat und Kobaltoxyd vermengt und in einem Schiffchen

¹ Vgl. H. MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung, 5. Aufl., S. 202.

² Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **6**, 358 (1934); **7**, 363, 366 (1935); **8**, 57 (1936).

³ Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse, S. 28. Leipzig 1927.

⁴ Vgl. dagegen G. WOKER: Die Katalyse Bd. 2, S. 379. Stuttgart 1915.

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2574 (1913).

⁶ Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse, S. 41. Leipzig 1927.

⁷ Mikrochem. **10**, 257 (1931/32).

⁸ Z. angew. Chem. **18**, 1560 (1905).

⁹ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **10**, 686 (1938).

im Sauerstoffstrom zum Glimmen und Verbrennen gebracht. In der Reaktionsmasse wird die gebildete Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt.

Als oxydischer Katalysator in weiterem Sinne kann auch der **Quarz** bei der Schwefelbestimmung in Erdöl nach H. TER MEULEN und J. HESLINGA¹ gelten. Die im Luftstrom verflüchtigten Ölprodukte werden über glühende Quarzstückchen geleitet, die die Verbrennung begünstigen. Das Schwefeldioxyd wird mit Wasserstoffsperoxyd aufgefangen und als Schwefelsäure titriert. Die Versuchseinrichtung weist darauf hin, daß man im vorliegenden Falle, und nicht in diesem allein, auch mit unbeabsichtigten Kontaktwirkungen der Verbrennungsröhre selbst und verschiedener Füllungsbestandteile zu rechnen hat.

Im übrigen wird das Gebiet der trockenen Verbrennung zur Halogen- und Schwefelbestimmung durch metallische Katalysatoren, und zwar fast ausschließlich durch **Platin** beherrscht. Obgleich schon in der älteren Makroanalyse zu gewisser Bedeutung gelangt, hat es eine wichtigere Rolle erst in der Mikroanalyse durch die PREGLSche Methode des Perlenrohres übernommen. Es entsprach einer unstreitig sachlichen Erwägung PREGLS, für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung Kupferoxyd und Bleichromat als sauerstoffhaltige Füllmittel beizubehalten, das Platin als Edelmetall dagegen als Kontakt für die Halogen- und Schwefelbestimmung zu verwenden.

Die Einrichtung und Ausführung der hierher gehörenden Methoden weisen eine große Zahl von Varianten auf, die aber zum großen Teil nur die Art betreffen, wie die Halogene und der Schwefel bei der abschließenden Bestimmung erfaßt werden. Den Platinkontakten, die in verschiedenen Formen verwendet werden, fällt naturgemäß die gleiche Rolle wie bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung zu, sie werden auch in gleicher Weise bei Rotglut benützt. Im ganzen gelten die Analysen, zumal die Mikroanalysen, für die reichliche Erfahrungen vorliegen, als verläßlich und allgemein anwendbar. Die Zuleitung des Sauerstoffs in einer zur vollständigen Verbrennung ausreichenden Menge muß wie bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung als Grundregel angenommen werden, eine Unterschreitung dieser Menge muß jedoch nicht unbedingt einen Verlust von Schwefel oder Halogen zur Folge haben. Als wesentliche Fehlerquelle bleibt die Möglichkeit einer Katalysatorvergiftung bestehen.

Als erste führten H. WEIDEL und M. v. SCHMIDT² Schwefelbestimmungen auf dem angegebenen Wege durch, indem sie die Substanz (0,5 g) im Sauerstoffstrom verflüchtigten und durch eine 30 cm lange Schicht von Platinmohr, Platinasbest oder über Platinbimsstein leiteten. Wenige Jahre später beschrieben C. ZULKOWSKY und C. LEPÉZ³ eine Methode zur Bestimmung von Halogenen und Schwefel. Den von KOPFER eingeführten und auch bei Halogenbestimmungen versuchten Platinasbest lehnen sie ab und wenden 23 ÷ 36 cm lange Füllungen von Platinquarz an. Zu Körnern zerkleinerter Quarz wird für den Zweck gereinigt, mit Platinlösung übergossen, getrocknet und im Wasserstoffstrom geglüht. Auf Reinheit des Platins wird dabei besonderer Wert gelegt. M. DENNSTEDT⁴ verwendet die schon oben angeführten Platinkontakte, in der späteren Form den „Platinstern“. Zum Auffangen bedienten sich die beiden älteren Autoren flüssiger Absorptionsmittel: Kaliumjodidlösung für Halogene, Ammoniak mit Wasserstoffsperoxyd für die gleichzeitige Bindung von Chlor und Chlorwasserstoff oder auch von Schwefeloxiden, bromhaltige Lauge für Schwefel-

¹ Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse, S. 37. Leipzig 1927.

² Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 1048 (1877).

³ Mh. Chem. **5**, 537 (1885); **6**, 447 (1886). — Vgl. auch D. BUTESCU: Chem. Zbl. **1932 I**, 710.

⁴ J. HOUBEN: Die Methoden der organischen Chemie Bd. **1**, **3**. Aufl. Leipzig 1925.

oxyde. DENNSTEDT führt dafür feste Absorptionsmittel ein, um die gleichzeitige Bestimmung von Kohlendioxyd und Wasser zu ermöglichen, und zwar fein verteiltes Silber oder Bleisuperoxyd für Halogene, Bleisuperoxyd mit Mennige, unter Umständen festes Natriumcarbonat zur Bindung der Schwefeloxyde. Diese Absorptionsmittel werden, wie Abb. 5 zeigt, mit Schiffchen in das Rohr gebracht.

Die Mikroeinrichtung FR. PREGLS, das ursprüngliche Perlenrohr, von A. SOLTYS¹ zum Spiralrohr umgestaltet, und die Platinkontakte, werden durch Abb. 6 und 6a wiedergegeben. Der stromwärtige Teil des Rohres nimmt die Absorptionsflüssigkeit auf, für Halogene eine Lösung von Natriumcarbonat und -bisulfit, für Schwefeloxyde verdünntes Perhydrol, verteilt auf Glaskügelchen oder nach SOLTYS auf einer Glasspirale.

Die beiden Platinkontakte PREGLS bestehen aus Platinblechen von 50 mm Länge, 15÷18 mm Breite, 0,05 mm Dicke, die zu prismatischen Körpern vom Querschnitt der Form Z gefaltet werden. Die Firma Heraeus in Hanau stellt vervollkommnete Körper nach Abb. 6a her. Diese bestehen aus 7 cm langen, 7 mm weiten Zylindern aus durchlochtem Platinblech, in die Gebilde mit dem Querschnitt nach Abb. 6a' eingebaut sind. In manchen Fällen wurden später auch eingerollte Platindrahtnetze verwendet. Die Kontakte werden nach Vorschrift PREGLS vor dem Gebrauche mit Salpetersäure ausgekocht und geglüht, im Falle einer „Vergiftung“ wird der Salpetersäure Salzsäure zugesetzt, wodurch die Oberfläche angeätzt und wieder aktiviert wird.

Die in der Absorptionsflüssigkeit aufgenommenen Halogene und die Schwefelsäure wurden ursprünglich nach besonders entwickelten Mikromethoden gravimetrisch bestimmt. Die Schwefelsäure konnte von Anfang bei halogen- und stickstofffreien Substanzen auch maßanalytisch bestimmt werden. Ein Weg für die Titration bei Gegenwart dieser Elemente wurde von A. FRIEDRICH und O. WATZLAWEK² gefunden. Einen wesentlichen Fortschritt bedeutet die maßanalytische Jodbestimmung über Jodsäure nach T. LEIPERT³, später von T. LEIPERT und O. WATZLAWEK⁴ in ähnlicher Art auf die Brombestimmung übertragen. Auf Verbrennung an einem Platinkontakt und maßanalytischer Bestimmung beruhen auch die Mikro-, Chlor- und Brombestimmung von H. GYSEL⁵ und die gleichzeitig mit Kohlenstoff und Wasserstoff durchführbare Mikro-Halogenbestimmung von A. LACOURT und CH. T. CHANG (siehe oben). Abweichend davon führen D. F. GIBSON und T. H. CAULFIELD⁶ die Verbrennung zum Zwecke der Schwefelbestimmung an einem Platin-Rhodium-Kontakt von der Form eines eingerollten Drahtnetzes durch.

Über Erfahrungen mit der Perlenrohrmethode in der Praxis berichten A. MEIXNER und F. KRÖCKER⁷. R. LUCAS und F. GRASSNER⁸

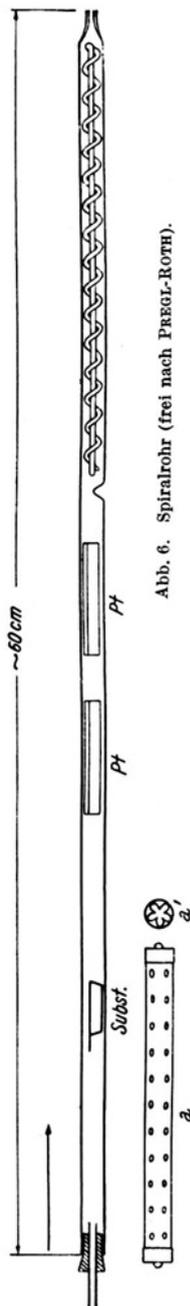


Abb. 6. Spiralrohr (frei nach PREGL-ROTH).

¹ Nach PREGL-ROTH: Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 116. Berlin 1935.

² Z. analyt. Chem. 89, 401 (1932).

³ Mikrochem., Pregl-Festschrift, S. 266 (1929).

⁴ Z. analyt. Chem. 98, 113 (1934).

⁵ Helv. chim. Acta 24, 128 E (1941).

⁶ Analyst 60, 522 (1935); nach Chem. Zbl. 1936 I, 3185.

⁷ Mikrochem. 5, 127 (1927).

⁸ Mikrochem. 6, 123 (1928); 10, 258 (1932).

geben eine Modifikation für die Bestimmung geringer Schwefel- und Halogengehalte in Teeren und Ölen an.

Die in letzter Zeit ausgearbeiteten Halbmikromethoden arbeiten teils mit Blech-, teils mit Drahtnetzkontakten und bedienen sich zur Halogenbestimmung zum Teil der Fällungsanalyse. Es gehören hierher die Schwefelbestimmung von L. ORTHNER und L. REICHEL¹, die Halogenbestimmung von B. BOBRANSKI², und die Halogen- und Schwefelbestimmung von FR. HÖLSCHER³, K. H. SLOTTA und J. MÜLLER⁴ dagegen greifen bei ihrer Halogen- und Schwefelbestimmung neuerlich auf den Platinasbest zurück.

Selenbestimmungen durch katalytische Verbrennung, bei denen das Selen in Form von Selendioxyd gewonnen und der Bestimmung zugeführt wird, wurden von W. STRECKER und A. WILLING⁵ in Anlehnung an DENNSTEDT im Makroverfahren mit Platinquarz als Kontaktkörper, später mit verminderten Substanzmengen von FR. WREDE⁶ nach dem Vorgange PREGLS vorgenommen. Des Platinkontaktes bedienen sich auch die Mikroverfahren von UMIO SUMAZAWA⁷ sowie von H. K. ALBER und J. HARAND⁸.

III. Analysen durch thermischen Abbau und Reduktion.

Der Vorgang dieser Methoden beruht darauf, daß die Substanz durch extreme Überhitzung zersetzt und die nunmehr frei oder in einfacher Verbindung vorliegenden Elementarbestandteile durch einen Reduktionsprozeß in einen analytisch erfaßbaren Zustand übergeführt werden. Die ursprünglichen, grundlegenden Arbeiten dieser Richtung stammen von H. TER MEULEN⁹, zum Teil von H. TER MEULEN und J. HESLINGA, die den Kräckprozeß im Wasserstoffstrom vornahmen und die Elementarbestandteile durch folgende katalytische Hydrierung in ihre Wasserstoffverbindungen verwandelten. Auf diese Weise konnten Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und die Halogene bestimmt werden. Eine wichtige Neuerung auf dem Gebiete stellt die Sauerstoffbestimmung von M. SCHÜTZE dar, der die Kräckung abweichend von TER MEULEN im Stickstoffstrom vornimmt und den Sauerstoff durch Berührung mit Kohle bei hoher Temperatur in Kohlenoxyd überführt. Alle Umsetzungen dieser Art werden wie die Verbrennungen in waagrechten Röhren, häufig in Quarzröhren durchgeführt.

1. Die Bestimmung des Sauerstoffs nach TER MEULEN.

Unter den Möglichkeiten des Hydrierverfahrens kam der Sauerstoffbestimmung eine besondere Bedeutung zu. Sie ermöglichte, das dritthäufigste Element in organischen Verbindungen unmittelbar zu erfassen und eröffnete einen ersten Weg, diese größte Lücke in der Elementaranalyse auszufüllen. H. TER MEULEN knüpfte mit seinem Unternehmen an die von P. SABATIER und J. B. SENDERENS¹⁰ ausgeführte Reduktion von Kohlenmonoxyd und -dioxyd zu Methan und Wasser an.

Die Substanz (0,1 ÷ 0,2 g) wird im Wasserstoffstrom erhitzt und über einen glühenden Kontakt geleitet, wobei je nach Natur der Substanz unter Bildung

¹ Organisch-chemisches Praktikum. Berlin 1929.

² Z. analyt. Chem. **84**, 225 (1931).

³ Siehe GÄTTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 24. Aufl. Leipzig 1936.

⁴ Chem. Fabrik **7**, 380 (1934). ⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 202 (1915).

⁶ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **109**, 272 (1920); Chem. Zbl. **1920 IV**, 267.

⁷ Bull. chem. Soc. Japan **14**, 153 (1939); nach Chem. Zbl. **1939 II**, 3856.

⁸ Chem. Zbl. **1940 I**, 3555.

⁹ Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse. Leipzig 1927.

¹⁰ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **134**, 514, 689 (1902).

von Kohle (abgesehen vom Verhalten anderer Elementarbestandteile) hauptsächlich Methan, Kohlenmonoxyd, -dioxid und Wasser auftreten. An einem folgenden Katalysator wird der gesamte Sauerstoff in Wasser übergeführt, das nach Art der Verbrennungsanalyse aufgefangen und gewogen wird. Als Kräckkontakt, bei dem streng spezifische Wirkungen in Anbetracht der hohen Temperatur zurücktreten dürften, verwendet TER MEULEN¹ nach öfterem Wechsel schließlich zwei glühende Spiralen aus Nickeldraht, je 5 g schwer. Als Hydrierungskatalysator diente ursprünglich² eine 25 cm lange Schicht von feinverteiltem Nickel, gemischt mit Asbest, bei 350—450°. Dieser Katalysator wurde durch Mischen von reinem Nickeloxyd mit Asbest und erschöpfende Reduktion im Wasserstoffstrom hergestellt. Später führt TER MEULEN¹ nach M. PETERSEN³ „aktiviertes“ Nickel ein, das in der geringen Menge von 0,1 g in einem Schiffchen in das Rohr gebracht wird. Es enthält 10% Thoroxyd und wird durch Eintragen von Nickeloxyd in Thornitratlösung, Eindampfen, Trocknen und Reduzieren im Wasserstoffstrom bei 350° erhalten. Die Wirkung des einheitlichen Nickels wird vom aktivierten gegenüber Kohlendioxyd um das 13-, gegenüber Kohlenmonoxyd um das 17fache übertroffen.

TER MEULEN ist genötigt, Reste von nicht reduziertem Kohlendioxyd neben Wasser aufzufangen, um den Sauerstoff quantitativ zu erfassen. Auftretende Halogenwasserstoffe und Ammoniak müssen in besonders eingerichteten Absorptionsapparaten besonders festgehalten und zur Berichtigung der Gewichtszunahme mengenmäßig bestimmt werden. Nur der Schwefel wird im Reaktionsrohr durch den Krackkontakt aus Nickel festgehalten.

Um die Vervollkommnung der Methode bemühten sich u. a. W. WALKER RUSSEL und J. W. FULTON sowie W. W. RUSSEL und W. E. MARKS, ferner W. E. MARKS⁴, die zur Krackung eine längere Schicht von platinieren Quarzkörnern, zur Hydrierung Nickel mit 2% Thoroxyd verwenden. In einer weiteren Arbeit befassen sich W. W. RUSSEL und W. E. MARKS⁵ eingehend mit der Analyse schwefelhaltiger Substanzen und der infolge Vergiftung durch Schwefel beschränkten Wirkungsdauer der Katalysatoren. Als Katalysator für die Hydrierung schlagen sie hier auf körnigem Quarz aufgetragenes aktiviertes Nickel vor, das 4% Thordioxyd zu enthalten scheint und bei 500° reduziert wird. P. GOODLOE und C. W. FRAZER⁶ führen einen neuen Katalysator unter der Bezeichnung „nickel chromite“ ein, der durch Erhitzen des Doppelsalzes $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \cdot \text{NiCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{CrO}_2)_2$ erhalten und dann im Wasserstoffstrom bei 400° reduziert wird. Sie verwenden 10 g der Masse, die zum einen Teil bei 750° eine geeignete Krackfläche gibt, zum anderen Teil bei 400° eine vollständige Reduktion des Kohlendioxyds gewährleisten, nebenbei aber fast keine Bildung von Ammoniak bewirken soll.

Versuche zur Übertragung des Verfahrens in die Mikroanalyse wurden in kurzer Zeitfolge von H. HENNIG⁷, J. LINDNER und W. WIRTH⁸, A. LACOURT⁹, von J. UNTERZAUCHER und K. BÜRGER¹⁰ und von W. R. KIRNER¹¹ unternommen. Abweichend von TER MEULEN dienen als Krackkontakte bei HENNIG Bimsstein, bei UNTERZAUCHER und BÜRGER Platinquarz, als Hydrierkatalysator bei LACOURT das

¹ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 118 (1934).

² Siehe Anm. 9, S. 599.

³ Z. analyt. Chem. **92**, 108 (1933).

⁴ Ind. Engng., Chem. analyt. Edit. **5**, 384 (1933); **6**, 381 (1934); **7**, 102 (1935).

⁵ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **8**, 453 (1936).

⁶ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **9**, 223 (1937).

⁷ Chem. Fabrik **9**, 239 (1936).

⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1025 (1937).

⁹ Bull. Soc. chim. Belgique **46**, 428 (1937).

¹⁰ Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1392 (1937); **71**, 429 (1938).

¹¹ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **9**, 535 (1937).

Nickelchromit von GOODLOE und FRAZER und bei KIRNER das aktivierte Nickel nach W. W. RUSSEL und J. W. FULTON. Zur genauen Erfassung des gebildeten Wassers wird von LINDNER und WIRTH ein von J. LINDNER¹ ausgearbeitetes, von LACOURT² ein modifiziertes maßanalytisches Verfahren verwendet.

2. Bestimmung von Stickstoff, Halogen und Schwefel durch Hydrierung.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes werden die Substanzen (etwa 50 mg) nach TER MEULEN und J. HESLINGA³ mit feinverteiltem, nach späterer Angabe⁴ mit aktiviertem Nickel gemischt, im Wasserstoffstrom verflüchtigt und bei 250⁰ über eine 20 cm lange Schicht einer Mischung von Nickel und Asbest geleitet; das Ammoniak wird aufgefangen und titriert.

In einer neueren Arbeit gibt TER MEULEN⁵ Vermischen der fein gepulverten Substanz mit der zehnfachen Menge trockener Soda an, wonach diesen Beimischungen die hauptsächliche Bedeutung vielleicht wegen der bewirkten Auflockerung, weniger durch eine katalytische Wirkung zukommt.

Zur Halogenbestimmung³ verflüchtigt man die Substanz, etwa 20 ÷ 50 mg, in einem ammoniakhaltigen Wasserstoffstrom. Das Gas leitete man ursprünglich lediglich durch einen stark erhitzten Abschnitt des Quarzrohres, nach späterer Vorschrift über ein mäßig erhitztes, eingerolltes Nickelblech, das vorwiegend als Krackkontakt gedacht ist. Die Halogene setzen sich als Ammoniumverbindungen im kalten Teile des Rohres ab und können gravimetrisch oder durch Titration bestimmt werden.

Im Falle des Schwefels³ wird die Substanz, 20 ÷ 30 mg, nötigenfalls zur Auflockerung mit **Platinmohr** gemischt, verflüchtigt und mit Wasserstoff über eine 20 cm lange Schicht von **Platinasbest** bei Rotglut geleitet. Der Schwefel geht in Schwefelwasserstoff über und wird mit Lauge aufgefangen und jodometrisch bestimmt.

Diese Analysen TER MEULENS zeichnen sich durch Einfachheit aus, und die Stickstoff- und Halogenbestimmungen wurden von L. ORTHNER und L. REICHEL⁶ in ihr „Praktikum“ aufgenommen.

Mit der Weiterentwicklung der Methoden und ihrer Umarbeitung in Mikroverfahren haben sich mehrere Autoren, in erster Linie besonders A. LACOURT⁷ befaßt, deren Untersuchungen außer der Bestimmung des Sauerstoffes auch die des Stickstoffes, Schwefels und der Halogene betreffen. Hinsichtlich der Katalysatoren ist besonders die Verwendung des von P. GOODLOE und J. C. W. FRAZER⁸ eingeführten Nickelchromits zu erwähnen, der von LACOURT für die Halogenbestimmung herangezogen und für diesen Zweck einer Vorbehandlung mit Chlorwasserstoff bei 70 ÷ 80⁰ zur Entfernung überschüssiger Chromoxyde unterworfen wird. K. BÜRGER⁹ verwendet bei der Mikro-Halogenbestimmung nach TER MEULEN als Kontakt eine Spirale aus Nickeldraht bei 700⁰, D. BUTESCU¹⁰ bei der Stickstoff- (und Halogen-)

¹ J. LINDNER: Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Berlin 1935.

² Vgl. C. J. VAN NIEUWENBURG: Mikrochim. Acta [Wien] 1, 72 (1937).

³ Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse. Leipzig 1927.

⁴ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53, 119 (1934).

⁵ Bull. Soc. chim. Belgique 49, 103 (1940); nach Chem. Zbl. 1941 II, 643.

⁶ Organisch-chemisches Praktikum. Berlin 1929.

⁷ Bull. Soc. chim. Belgique 43, 73, 93 (1934); 49, 167 (1940); 50, 135 (1941); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203, 1367 (1936); Chem. Zbl. 1934 II, 1499; 1941 II, 643; 1942 I, 1031; 1938 I, 669; Microchem. 23, 218 (1940).

⁸ Siehe Anm. 6, S. 600.

⁹ Chem. Fabrik 13, 218 (1940).

¹⁰ Bul. Chim. pură apl. Soc. române Ştiinţe 34, 105 (1931); nach Ceem. Zbl. 1933 II, 1225.

Bestimmung vernickeltes Quarzpulver, H. CH. GOSWAMI und P. B. SARKAR¹ und in gleicher Weise E. WIESENBERGER² bei der Schwefelbestimmung Platinasbest, erstere bei 700÷800°, letzterer bei 650÷700°. J. GAUTIER³ geht bei der Sauerstoff- und Halogenbestimmung nach TER MEULEN vor, schlägt aber für den Fall der Stickstoffbestimmung vernickelten Bimsstein (bei 320÷340°), für den Fall der Schwefelbestimmung platinierter Bimsstein vor. TER MEULEN⁴ weist dagegen auf die fast allgemeine Verwendbarkeit von stark ausgeglühtem Asbest bei der Schwefelbestimmung hin. W. THEILACKER und W. SCHMID⁵ bedienen sich bei Halbmikroschwefelbestimmungen platinierter Quarzwolle.

3. Bestimmung des Sauerstoffes nach M. SCHÜTZE.

Die Methode wurde von M. SCHÜTZE⁶ in Halbmikroform entwickelt und von W. ZIMMERMANN⁷ mit geringen, von J. UNTERZAUCHER⁸ mit tiefergehenden Abänderungen in Mikroverfahren umgewandelt. Die Substanz wird in einem Quarzrohr, ähnlich wie bei TER MEULEN, aber in einem Stickstoffstrom, durch Hitze zersetzt und durch eine hoch erhitze körnige Füllung von reiner Kohle geleitet. In Berührung mit dieser geht der Sauerstoff, gleichviel in welchen Verbindungsformen er im Kräckprodukte aufgetreten war, vollständig in Kohlenoxyd über, das sich leicht von sauren Reaktionsprodukten wie Halogen- oder Schwefelwasserstoff oder Blausäure befreien läßt. Zur quantitativen Bestimmung wird das Kohlenoxyd mit Jodpentoxyd zu Kohlendioxyd oxydiert und von SCHÜTZE und von ZIMMERMANN wie bei der Verbrennung aufgefangen und gewogen. UNTERZAUCHER dagegen stellt die aus dem Jodpentoxyd frei werdende Menge Jod durch Titration fest.

Kräckprozeß und Umsetzung mit Kohle werden ohne Anwendung besonderer Katalysatoren zum Ablauf gebracht, dagegen führte SCHÜTZE für die Oxydation des Kohlenoxyds eine aus Jodpentoxyd gewonnene, schon bei 0° wirksame Masse ein, die neben Jodoxyden und Schwefelsäure verschiedene zur Auflockerung und Aktivierung dienende Zusätze enthält und deren Verwendung unter Patentschutz⁹ gestellt wurde.

IV. Nasse Verbrennung.

Unter dem Begriff nasser Verbrennung lassen sich im weiteren Sinne alle Methoden zusammenfassen, die den Abbau der organischen Substanz mit oxydierenden Flüssigkeiten oder gelösten Oxydationsmitteln bewerkstelligen. Als älteste und meist gehandhabte Abart muß die Oxydation mit Salpetersäure im Einschlußrohr nach L. CARIUS¹⁰ gelten. Vorgänge katalytischer Art dürften im Grunde auch bei diesem Abbau nicht fehlen, doch bedient man sich keiner eigenen für katalytische Beschleunigung berechneten Zusätze, die bei den sonstigen nassen Verbrennungen eine wesentliche Bedeutung erlangt haben.

Im engeren Sinne wird man unter nasser Verbrennung die Durchführung der Oxydation im Kolben verstehen, bei der am häufigsten Schwefelsäure mit Chromsäure oder Chromat oder anderen oxydierenden Zusätzen Verwendung findet, in manchen Fällen auch Phosphorsäure mit Zusätzen oder Salpetersäure

¹ J. Indian chem. Soc. 10, 611 (1933); nach Chem. Zbl. 1934 I, 2166.

² Mikrochem. 29, 73 (1940).

³ Bull. Soc. chim. France (5) 2, 322 (1935); nach Chem. Zbl. 1935 II, 2413.

⁴ Bull. Soc. chim. France (5) 2, 1692 (1935); nach Chem. Zbl. 1936 I, 2152.

⁵ Angew. Chem. 53, 255 (1940).

⁶ Z. analyt. Chem. 118, 245 (1939).

⁷ Z. analyt. Chem. 118, 258 (1939).

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 391 (1940).

⁹ DRP. 708 499 (Klasse 12e, Gruppe 301).

¹⁰ Liebig's Ann. Chem. 116, 1 (1860); 136, 129 (1865).

wie im CARIUS-Verfahren. Als gasförmige Abbauprodukte müssen Kohlendioxyd, Chlor und Brom zum Zwecke der Bestimmung mit Absorptionsmitteln aufgefangen werden, und die Durchführbarkeit der Analyse setzt eine entsprechende Schwerflüchtigkeit der ursprünglichen Substanz voraus. Die übrigen Elemente bleiben als Sauerstoffverbindungen in Lösung wie HJO_3 , H_3AsO_4 , H_3PO_4 , HgO usw. Die Elemente können zum Teil auf diesem Wege am vorteilhaftesten in einen analytisch erfaßbaren Zustand übergeführt werden, doch bietet die Bestimmung des Kohlenstoffs nach diesem Vorgange nur gelegentlich Vorteile. Auf die gleichzeitige Bestimmung des Wasserstoffs muß verzichtet werden. Die Art der abschließenden quantitativen Bestimmungen kann im folgenden nur angedeutet werden. Die Rolle der Katalysatoren beschränkt sich auf die im Kolben durchgeführten Oxydationsprozesse.

Zum Zwecke der Kohlenstoffbestimmung werden nach dem ursprünglichen Vorgang nach J. MESSINGER¹ 0,15–0,35 g Substanz im Kolben mit 30, nach späteren Angaben mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 5–6 g Kaliumbichromat erhitzt. Das Kohlendioxyd wird durch einen Luftstrom in einen Kaliapparat übergeführt. Im wesentlichen auf gleicher Grundlage, und zwar ebenfalls ohne Anwendung eines Katalysators, arbeiten die modifizierten Methoden von F. W. KÜSTER und A. STALLBERG², P. FRITSCH³, H. SIMONIS und F. H. THIES⁴ und auch noch das Mikroverfahren von H. DIETERLE⁵. Schon MESSINGER stellte fest, daß ein Teil des Kohlenstoffs als Kohlenmonoxyd entweicht. Unter Beeinträchtigung der ursprünglichen Einfachheit der Einrichtung erwies sich und erweist sich daher die Einschaltung eines erhitzten Hartglasrohres mit Kupferoxyd oder Platinkontakt in den Gasstrom als erforderlich, um das Monoxyd zu Dioxyd zu verbrennen. B. E. CHRISTENSEN und J. FR. FACER⁶ führen nasse Verbrennungen mit Jodsäure und etwas Schwefelsäure bei 190° anscheinend ebenfalls ohne Katalysator durch, desgleichen auch B. E. CHRISTENSEN, R. WONG und J. FR. FACER⁷ in einem anderen Verfahren mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat. Der erstere Vorgang wird indessen von B. E. CHRISTENSEN und R. WONG⁸ selbst als nicht allgemein anwendbar erkannt.

H. BAUBIGNY und G. CHAVANNE⁹ verbrennen zum Zwecke der Halogenbestimmung 0,3–0,4 g Substanz mit 30–40 ccm Schwefelsäure und 4–8 g Kaliumbichromat unter Zusatz von 1,0–1,5 g Silbernitrat, nach späterer Angabe¹⁰ mit 8–10 g Kaliumbichromat und 1,0–1,5 g Silbersulfat bei 150–170°. Während Chlor und Brom mit Sulfitlösung aufgefangen werden, geht das Jod in der Schwefelchromsäure in Jodsäure über und wird nach Verdünnung der Flüssigkeit durch Zusatz von Schwefligsäure unmittelbar als Jodsilber erhalten. Bei Bromverbindungen wird der Silberzusatz als nicht erforderlich bezeichnet, und es wird nicht zum Ausdruck gebracht, ob mit dem Silberzusatz eine Reaktionsbeförderung beabsichtigt wird. Dem entspricht, daß auch H. DIETERLE¹¹ bei der Übertragung der Chlor- und Brombestimmung in die Mikroanalyse tatsächlich kein Silbersalz anwendet.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 2910 (1888); **23**, 2756 (1890).

² Liebigs Ann. Chem. **278**, 215 (1894).

³ Liebigs Ann. Chem. **294**, 79 (1897).

⁴ Chemiker-Ztg. **36**, 917 (1912). — Ferner F. H. THIES: Ebenda **38**, 115 (1914); **44**, 348 (1920).

⁵ Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **262**, 35 (1924).

⁶ J. Amer. chem. Soc. **61**, 3001 (1939); nach Chem. Zbl. **1940 I**, 1715.

⁷ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **12**, 364 (1940); nach Chem. Zbl. **1940 II**, 3674.

⁸ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **13**, 444 (1941); nach Chem. Zbl. **1942 I**, 1785.

⁹ C. R. heb. Séances Acad. Sci. **136**, 1198 (1903); **138**, 85 (1904).

¹⁰ Bull. Soc. chim. France (3) **31**, 396 (1904); nach Z. analyt. Chem. **47**, 518 (1908).

¹¹ Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **261**, 73 (1923).

Die ausdrückliche Feststellung der auslösenden Wirkung, die Silbersalz auf den Oxydationsvorgang ausübt, geht auf L. J. SIMON¹ zurück, der in einer Reihe von Arbeiten (zunächst gemeinsam mit J. GUYOT) den Oxydationsverlauf organischer Körper mit Schwefelchromsäure untersuchte, indem er bei der mäßigen Temperatur von 100° die Gasentwicklung (CO₂ + CO) verfolgte. Als wichtige Tatsache trat ein weitgehend verschiedenes Verhalten der Substanzen nach ihrer Zusammensetzung und Konstitution hervor, das SIMON bis zu Versuchen zu Konstitutionsermittlungen nach diesem Verhalten führte. Erscheinungen ähnlicher Art wiesen übrigens J. MILBAUER und A. NÉMEC² bei ihren Untersuchungen über die Kjeldahlisation (siehe unten) bei verschiedenen Verbindungstypen nach. Als einfache, schwer verbrennbare Verbindung tritt bei den Versuchen SIMONS vor allem Essigsäure hervor. Silberchromat, später durch Silberbichromat ersetzt, bringt die Oxydation in Gang, ohne jedoch in allen Fällen einen quantitativen Ablauf zu bewirken. Versuche, Silberchromat durch andere Chromate zu ersetzen, führten bei der Verbrennung von Essigsäure (berechnet 40% C) unter sonst gleichen Umständen zu folgenden Ausbeuten von Kohlenstoff, nach der Gasentwicklung (CO₂ + CO) berechnet:

Ag 39,76%, Co 11,87%, Ni 7,99%, Hg 7,14%, Cu 5,87%, Fe 5,96%, Zn 4,36%,
Mg 4,92%.

Nach diesen Zahlen kommt dem Silber eine klar ausgeprägte Vorrangstellung zu. Es dürfte zwar die Frage noch berechtigt sein, ob sich unter geänderten Umständen und gegenüber einer anderen Substanz eine übereinstimmende Reihenfolge und Abstufung ergeben würde, für die Bevorzugung des Silbers als Katalysator liegt aber zweifellos nach den Versuchen SIMONS eine Berechtigung vor.

Die Mikrokohlenstoffbestimmung unter Verwendung von Silbersalzen, besonders Chromat und Bichromat als Katalysatoren wurde zunächst in mehreren Arbeiten von M. NICLOUX³ und A. BOIVIN⁴ behandelt. H. LIEB und H. G. KRAINICK⁵ beschreiben ein durchgearbeitetes Verfahren, bei dem die Verbrennung von 3 ÷ 5 mg Substanz bei 130 ÷ 140° mit einer Mischung durchgeführt wird, die auf 100 ccm Schwefelsäure 10 g Silberbichromat und 5 g Kaliumbichromat enthält. Die im Sauerstoffstrom fortgeführten Gase werden noch über einen erhitzten Platinkontakt geleitet, die Kohlensäure wird mit Barytlauge aufgefangen und durch Titration bestimmt. F. VIEBÖCK⁶ führt die Halogenbestimmung von BAUBIGNY und CHAVANNE (siehe oben) in die Mikro- und Halbmikroanalyse ein, wobei er in formeller Übereinstimmung mit den älteren Autoren, aber unter ausdrücklicher Begründung mit der katalytischen Wirkung Schwefelsäure mit Kaliumbichromat und 2,5% Silbersulfat zur Anwendung bringt. A. GIACALONE⁷ verwendet in einem Halbmikroverfahren ebenfalls Silbersulfat, scheint aber diesen Zusatz auf den Fall der Chlorverbindungen zu beschränken. M. K. ZACHERL und H. G. KRAINICK⁸ glauben, durch Wahl des Silberbichromats eine volle Übereinstimmung mit L. J. SIMON herstellen zu müssen. In Anlehnung an ZACHERL und KRAINICK nehmen weiter G. O. STONESTREET und G. F. WRIGHT⁹ die Verbrennung von Verbindungen mit Halogen- und

¹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **170**, 514 (1920); **174**, 1706 (1922); **175**, 167, 525, 768, 1070 (1922); **177**, 122, 265 (1923); **178**, 495, 775, 1816 (1924); **179**, 975 (1924).

² J. prakt. Chem. (2) **99**, 93 (1919).

³ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **184**, 890 (1927); Chem. Zbl. **1927 II**, 138; Bull. Soc. Chim. biol. **9**, 639 (1927); **10**, 1271 (1928); Chem. Zbl. **1927 II**, 1495; **1929 I**, 778; C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **102**, 693 (1929); Chem. Zbl. **1930 I**, 2455.

⁴ Bull. Soc. Chim. biol. **11**, 1269 (1929); Chem. Zbl. **1930 I**, 2775.

⁵ Mikrochem. **9**, 367 (1931).

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 493, 586 (1932).

⁷ Ann. Chim. applicata **29**, 271 (1939); Chem. Zbl. **1939 II**, 4039.

⁸ Mikrochem. **11**, 61 (1932).

⁹ Canad. J. Res., Sect. B **18**, 246 (1940); nach Chem. Zbl. **1941 I**, 551.

Quecksilbergehalt mit Schwefelsäure, Kalium- und Silberbichromat vor. Das Chlor wird in der Vorlage, das Quecksilber im Kolbeninhalt bestimmt. Die Art der Halogenbestimmungen bei den verschiedenen Autoren entzieht sich einer kurzen Wiedergabe.

Ohne planmäßige Untersuchung der Wirkungen wurden in mehreren älteren Makroverfahren, an das KJELDAHL-Verfahren erinnernd, auch **Quecksilber** und **Kupfersalze** als Katalysatoren verwendet. So führen E. BERL und A. G. INNES¹ nasse Verbrennungen zur Kohlenstoffbestimmung mit Chromsäure und Phosphorsäure durch und erwirken durch Quecksilberzusatz eine Erweiterung des Anwendungsbereiches ihrer Methode. Übereinstimmend gehen bei einem neuen Halbmikroverfahren E. BERL und W. KÖRBER² vor, indem sie die Substanz mit Chromsäure und Phosphorsäure unter Zusatz eines Tropfens Quecksilber in einem evakuierten Kölbchen erhitzen, wobei sie das Kohlendioxyd gasvolumetrisch bestimmen. D. VORLÄNDER³ bedient sich bei der Halogenbestimmung nach dem Vorgang von BAUBIGNY und CHAVANNE eines Zusatzes von **Quecksilbernitrat**, ähnlich W. MIGAULT⁴ beim „Aufschließen“ organischer Substanzen mit CAROScher Säure. Bei nassen Verbrennungen zum Zwecke der Halogenbestimmung wenden J. J. THOMPSON und N. O. OAKDALE⁵ in einem Makroverfahren, H. H. WILLARD und J. J. THOMPSON⁶ in einem Mikroverfahren Schwefelsäure mit Persulfat und Permanganat neben **Kupfersulfat** als Katalysator an. Es ist weiter noch die nasse Verbrennung organischer Substanz mit Salpetersäure unter Zusatz von **Magnesiumoxyd** als Reaktionsbeschleuniger zu erwähnen, die von C. MONTHULÉ⁷ zum Zwecke der Phosphor- und Arsenbestimmung, von F. W. KLINGSTEDT⁸ zum Zwecke der Schwefelbestimmung durchgeführt wird. Anschließend an KLINGSTEDT, der den Aufschluß mit rauchender Salpetersäure und Magnesiumoxyd zur Analyse von Zellstoffen und Holzmaterial mit geringem Schwefelgehalt verwandte, führte W. RUDOLF⁹ in gleicher Weise und mit Erfolg die Schwefelbestimmung in einigen einheitlichen Substanzen durch.

V. Die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL.

1. Grundlagen des Verfahrens.

Der Art des Abbaues der Substanz nach ist die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL als ein Fall der nassen Verbrennung zu betrachten, eine gesonderte Behandlung der Methode ist jedoch gerechtfertigt wegen ihrer eigenen Entwicklung und wegen ihrer selbständigen umfassenden Bedeutung, zugleich auch deshalb, weil sich das Interesse hier vollständig der Überführung des Stickstoffs in Ammoniak zuwendet. Der Vorgang der Analyse zerfällt wieder klar in zwei Teile, in die chemische Umsetzung der Substanz mit Schwefelsäure und verschiedenen Zusätzen und in die folgende Ammoniakbestimmung.

Die einfache Einrichtung besteht aus den birnenförmigen, langhalsigen „KJELDAHL-Kolben“, im Makroverfahren bis zu 500, im Mikroverfahren bis zu 100 ccm Inhalt, die schräggehend auf Drahtnetzen oder dergleichen erhitzt und dabei mit einem länglichen Hohlkörper locker verschlossen werden. Das bei

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 1305 (1909).

² Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **12**, 245 (1940); nach Z. analyt. Chem. **122**, 140 (1941).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 308 (1918).

⁴ Chemiker-Ztg. **34**, 337 (1910).

⁵ J. Amer. chem. Soc. **52**, 1195, 3466 (1930); Chem. Zbl. **1930 I**, 3085; **1930 II**, 2414.

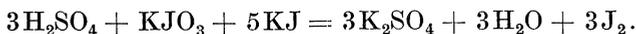
⁶ J. Amer. chem. Soc. **52**, 1893 (1930); Chem. Zbl. **1930 II**, 591.

⁷ Ann. Chim. anal. applicata **9**, 308 (1904); Chem. Zbl. **1904 II**, 853.

⁸ Z. analyt. Chem. **112**, 101 (1938).

⁹ Z. analyt. Chem. **113**, 325 (1938).

der Umsetzung im KJELDAHL-Kolben entstandene Ammoniak wird praktisch stets aus der Reaktionsmischung nach Zusatz überschüssiger Lauge abdestilliert, wozu eine einfache Vorrichtung, bestehend aus einem Destillierkolben mit Destillieraufsatz und mit absteigendem Kühler dient¹. Das Ammoniak wird in Vorlagen verschiedenster Art aufgefangen, mit überschüssiger Schwefel- oder Salzsäure, die meist mit Lauge und Methylorange oder Methylrot, manchmal auch jodometrisch, zurücktitriert wird, letzteres nach der Reaktion

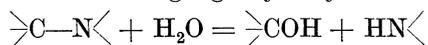


In manchen Fällen dient als Absorptionsflüssigkeit Borsäurelösung, in der das Ammoniak unmittelbar mit stärkerer Säure titriert werden kann, bei kleinen Mengen kommt noch die kolorimetrische Bestimmung zur Anwendung.

Katalysatoren spielen nur bei der Abbaureaktion im KJELDAHL-Kolben, bei der „Veraschung“, „Mineralisation“, „Kjeldahlisation“ eine Rolle.

J. KJELDAHL² erkannte die Bedeutung einer einfachen Stickstoffbestimmung für sein Gebiet, das Brauwesen, und für andere Fächer und ging von der älteren Methode J. A. WANKLYNS³ aus, der durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung eine teilweise Überführung von Eiweißstickstoff in Ammoniak bewirkte. KJELDAHL oxydierte in saurer Lösung, in der intuitiven Annahme einer „unter diesen Verhältnissen wohl größeren Disposition zur Ammoniakbildung“ und konnte zunächst mit verdünnter Säure einen Fortschritt gegenüber WANKLYN, bei Versuchen mit konzentrierter Schwefelsäure schließlich einen vollen Erfolg erzielen. Die Substanz wurde ursprünglich ohne Anwendung eines Katalysators mit reichlichen Mengen von konzentrierter Säure bis fast zum Sieden erhitzt, womit eine vorbereitende Umwandlung erreicht werden sollte, darauf durch Eintragen von überschüssigem Permanganat oxydiert. Den Vorgang hielt KJELDAHL für „fast ausnahmslos“ anwendbar und das Ammoniak in der Form des Ammoniumsulfates für vollständig widerstandsfähig gegen die heiße Oxydationsmischung.

Der Verlauf der Reaktion und die Art der Teilprozesse ist bisher kaum bei einer Substanz aufgeklärt. Die überraschende Bildung von Ammoniak beim oxydativen Abbau, die meist quantitativ, in den übrigen Fällen doch überwiegend zustande kommt, könnte durch Vorgänge hydrolytischer Art nach dem Schema



eine teilweise Erklärung finden. Doch setzt die Ammoniakbildung bei Nitro-körpern, die an sich zum Teil eintritt, durch Zusatz anderer sauerstoffverbrauchender organischer Substanzen gefördert und auf Nitrate erstreckt werden kann, tatsächliche Reduktionsvorgänge in der oxydierenden Mischung voraus, die über die Bildung freien Stickstoffes hinausführen.

Unvollständige Überführung in Ammoniak wurde beobachtet und zum Teil erklärt bei schwer zerstöbaren Basen wie Pyridin, Chinolin, gewissen Alkaloiden, ferner besonders bei Nitro- und Nitrosokörpern und Nitraten, dann bei Azo-, Diazo-, Aminoazo-Verbindungen, beim Typus des Phenylhydrazins und Semicarbazids, Antipyrins und anderen, häufig also bei Verbindungen mit benachbarten Atomen N—N und N—O, wofür obiges Schema eine Erklärung

¹ In neuerer Zeit hat ein besonderer Apparat von J. K. PARNAS und R. W. WAGNER Beachtung und Eingang gefunden. Vgl. Biochem. Z. **125**, 253 (1921). — Ferner J. K. PARNAS: Z. analyt. Chem. **114**, 261 (1938). — R. FRESSENTUS: Ebenda **114**, 275 (1938).

² Z. analyt. Chem. **22**, 366 (1883).

³ J. A. WANKLYN, E. T. CHAPMAN, M. SMITH: J. chem. Soc. [London] (2) **5**, 445 nach Jber. Chem. **1867**, 827.

bieten könnte. Neben Abspaltung von freiem Stickstoff bei Verbindungen der letzten Art¹ kann in gewissen anderen Fällen die Verflüchtigung unverbrannter Substanz² eintreten. Einen besonderen Fall stellt das Übergreifen der Oxydation auf das schon gebildete Ammoniumsalz bei sehr energischer Einwirkung dar.

2. Entwicklung des Verfahrens und der Katalysatoren.

Für die rasch einsetzenden Versuche zur Vervollkommnung der KJELDAHL-Methode war die Absicht maßgebend, die Dauer der Veraschung herabzusetzen und den bald zutage tretenden beschränkten Anwendungsbereich zu erweitern. Man verfolgte den Zweck durch verschiedene Zusätze zur Schwefelsäure, die nach ihrer Wirkung in vier Gruppen unterteilt werden können.

HEFFTER, HOLLRUNG und MORGEN³ gingen zur Verwendung rauchender Schwefelsäure und zum Zusatz von Phosphorpentoxyd über, J. W. GUNNING⁴ setzte zu 2 Teilen Schwefelsäure 1 Teil Kaliumsulfat zu, R. A. OSBORN und A. KRASNITZ⁵ anstatt dessen Natriumsulfat. Die Wirkung dieser Zusätze ist nicht, wie man gelegentlich annahm, in Katalyse, sondern in Erhöhung der Siedetemperatur zu erblicken⁶.

Die Veraschung kann häufig auch allein durch die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure zu Ende geführt werden, doch wird zur Beschleunigung des Verlaufes häufig ein besonderes Oxydationsmittel zugesetzt, das unter Umständen den Abbau widerstandsfähiger Verbindungen erst ermöglicht. An Stelle des Permanganats von KJELDAHL werden Chromsäure, Kaliumbichromat⁷, Kaliumpersulfat⁸, vereinzelt auch Perchlorsäure, im neueren Mikroverfahren hauptsächlich Wasserstoffsperoxyd verwendet.

Eine Erweiterung des Anwendungsbereiches auf sonst vielfach nicht analysierbare Substanzen wurde umgekehrt auch durch den Zusatz stickstofffreier organischer als Reduktionsmittel wirkender Stoffe, wie Zucker, Phenole, Salicylsäure, Benzoesäure⁹, erreicht, in anderen Fällen durch besondere der Kjeldahlisation vorangehende Reduktion der Analysesubstanz¹⁰.

An die Seite dieser Zusätze treten viertens die hier zu besprechenden reaktionauslösenden oder -beschleunigenden Katalysatoren, deren wichtigste Vertreter, an erster Stelle das Quecksilber, daneben noch das Kupfer, bald nach KJELDAHL durch H. WILFARTH¹¹ eingeführt wurden und erst in jüngster Zeit im Selen einen ernsten Konkurrenten gefunden haben.

Im Gegensatz zu den mannigfaltigen Abwandlungen der Kjeldahlisation und zur großen Zahl einschlägiger Literaturstellen sind die Vorschriften wenigstens der deutschen Lehr- und Handbücher vielfach auf einer alten einfachen Grundlage geblieben. So gibt beispielsweise das Lehrbuch von TREADWELL in un-

¹ Vgl. P. FLEURY, H. LEVALTIER: Bull. Soc. chim. France (4) **37**, 330 (1925); nach Chem. Zbl. **1925 I**, 2099.

² Vgl. B. M. MARGOSCHES, E. VOGEL: Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1381 (1922).

³ Chemiker-Ztg. **8**, 432 (1884); Z. analyt. Chem. **23**, 553 (1884).

⁴ Z. analyt. Chem. **28**, 188 (1889).

⁵ J. Assoc. off. agric. Chemists **16**, 110 (1933); Chem. Zbl. **1933 I**, 3988.

⁶ G. BREDIG, J. W. BROWN: Z. physik. Chem. **46**, 502 (1903).

⁷ M. KRÜGER: Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 609, 1633 (1894).

⁸ H. C. DAKIN: J. Soc. chem. Ind. **21**, 848; Chem. Zbl. **1902 II**, 477.

⁹ A. v. ASBÓTH: Z. analyt. Chem. **25**, 575 (1886). — A. ELEK, H. SOBOTKA: J. Amer. chem. Soc. **48**, 501 (1926); Z. analyt. Chem. **79**, 65 (1930). — M. JODLBAUER: Z. analyt. Chem. **26**, 92 (1887). — O. FOERSTER: Ebenda **28**, 422 (1889). — C. ARNOLD, K. WEDEMEYER: Ebenda **31**, 525 (1892) und andere.

¹⁰ J. MILBAUER: Z. analyt. Chem. **42**, 725 (1903). — A. FRIEDRICH: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **216**, 68 (1933); Z. analyt. Chem. **100**, 427 (1934).

¹¹ Z. analyt. Chem. **24**, 455 (1885).

mittelbarer Anlehnung an WILFARTH für die Durchführung der Veraschung an: Zu untersuchende Substanz 1 ÷ 2 g, 20 ccm Schwefelsäure bestehend aus 3 Volumen konzentrierter und 2 Volumen rauchender Säure, 1 Tropfen Quecksilber, erhitzen zuerst mit kleiner Flamme, dann bis zum Sieden. Die Zersetzung ist meist in 2 ÷ 3 Stunden beendet, erkennbar am Klar- und Farbloswerden der Lösung. Andere Leitfäden empfehlen neben Quecksilber auch noch Zusätze wie Kaliumsulfat und Wasserstoffsuperoxyd.

Auch die zahlreichen Untersuchungen über die Katalysatoren im KJELDAHL-Verfahren zielten vorwiegend, vielleicht oft einseitig, auf Abkürzung der Reaktionsdauer, zum Teil auch auf Erweiterung des Anwendungsbereiches ab. Die Erprobung erfolgte stets empirisch, zum Teil unter Mitverwendung anderer Zusätze, oft an vegetabilischen, chemisch nicht einheitlichen Materialien, wie sie die Praxis der Untersuchungslaboratorien bot. Die Ergebnisse verschiedener Forscher erscheinen daher den Versuchsbedingungen nach oft nicht als vergleichbar und führen zu keinem einheitlichen Urteil. Die Gesamtumsetzung müßte sich außerdem in Teilreaktionen zergliedern lassen, die durch den Katalysator zweifellos verschieden beeinflußt werden, doch sind Einblicke dieser Art bisher kaum gewonnen worden.

Die an der Spitze der Entwicklung stehenden Versuche WILFARTH¹ stellten die hervorragende Wirkung des **Quecksilbers** und eine geringere Wirkung des **Kupfers** fest. Die Wahl fiel schließlich auf das erstere, doch mußte vor dem Überdestillieren des Ammoniaks Natriumsulfid zur alkalisch gemachten Flüssigkeit gegeben werden, um das Ammoniak aus den Quecksilberaminverbindungen frei zu machen.

Das Quecksilber setzte WILFARTH in Form von Oxyd (je 0,7 g) zu, später kommt es vielfach als Sulfat, Jodid, Acetat oder in metallischer Form zur Verwendung, was jedoch für den Zustand des Katalysators in der Lösung ohne Belang sein dürfte.

Beachtenswerterweise erwies sich bei Gegenwart von Quecksilber nach WILFARTH ein Zusatz von Phosphorpentoxyd als entbehrlich, aber auch ein Zusatz von Permanganat als Oxydationsmittel nach dem ursprünglichen Vorgange KJELDAHLS. Letzterer barg bei WILFARTH vielmehr die Gefahr eines Stickstoffverlustes durch Zerstörung schon gebildeten Ammoniumsulfates.

Ein Vorgang gleicher Art wurde auch beobachtet, wenn als Katalysator **Platin** nach R. ULSCH² verwendet wurde.

V. ARNOLD³ erreichte eine über WILFARTH hinausgehende Beschleunigung bei gleichzeitiger Anwendung von **Quecksilber** (1 g als Metall) und **Kupfer** (0,5 g als Sulfat) und gleichzeitigem Zusatz von Phosphorpentoxyd zur Schwefelsäure (20 ccm), eine noch weitere Steigerung bei Zusatz von Kaliumsulfat. Es gelang mit dieser letzteren Mischung z. B. auch die Analyse von Pyridin und Chinolin, doch kann nach A. C. ANDERSEN und B. J. JENSEN⁴ mit dieser energisch wirkenden Mischung unter Umständen auch eine Oxydation von Ammoniak, daher ein Stickstoffverlust, zustande kommen.

Das **Selen** wurde von M. F. LAURO⁵ in das KJELDAHL-Verfahren eingeführt und schien anfänglich eine einschneidende Wendung in seiner Entwicklung zu

¹ Z. analyt. Chem. **24**, 455 (1885).

² Z. analyt. Chem. **27**, 73 (1888). — Man vgl. auch F. W. DAFERT: Ebenda **27**, 222 (1888). — M. DELÉPINE: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **120**, 152 (1895); **141**, 886 (1905); nach Z. analyt. Chem. **79**, 258 (1930).

³ Z. analyt. Chem. **25**, 581 (1886). — Ferner C. ARNOLD, R. WEDEMEYER: Ebenda **31**, 525 (1892).

⁴ Z. analyt. Chem. **67**, 427 (1925/26).

⁵ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **3**, 401 (1930).

bedeuten. LAURO setzte einer Mischung von 25 ccm Schwefelsäure und 10 g Kaliumsulfat 0,1—0,2 g Selen, zunächst in Form von Oxychlorid SeOCl_2 , an Stelle von Quecksiberoxyd (0,7 g?) oder Kupfersulfat (0,1—0,3 g?) zu und erzielte damit bei Mehl und dergleichen im Vergleich zu Quecksilber eine Verkürzung der Veraschungszeit auf etwa den fünften Teil. Die dadurch angeregten Untersuchungen, die besonders in englischen bzw. amerikanischen Zeitschriften einen breiten Raum einnehmen, haben die Erwartungen nicht voll bestätigt, und der energisch katalysierenden Wirkung tritt nach Feststellungen verschiedener Autoren gerade beim Selen der Stickstoffverlust durch Oxydation von Ammoniak häufig an die Seite.

R. M. SANDSTEDT¹, desgleichen J. TENNANT, H. L. HARREL und A. STULL² stellten an Pflanzenmaterial eine mäßige Überlegenheit von Selen gegen Quecksilber und Kupfer fest. W. W. ILLARIONOW und N. A. SSOLOWJEW³ dagegen gelangen bei der Anwendung von Selendioxyd auf Anilinsulfat wieder ungefähr zum Wirkungsverhältnis von LAURO zurück. Nach J. MILBAUER (siehe unten) müßte diesem Verhältnis eine starke Temperaturabhängigkeit zukommen. C. S. PIPER⁴ und K. SCHARER⁵ heben die Überlegenheit des Selens gegenüber Kupfer, E. RAUTENBERG und H. BENISCHKE⁶ gegenüber dem Quecksilber hervor.

Im Gegensatz zu diesen Autoren schreiben H. LUNDIN, J. ELLBURG und H. RIEHM⁷, R. A. OSBORN und A. KRASNITZ⁸, L. V. TAYLOR⁹, ebenso J. JÁNY und A. MORVAY¹⁰ und anscheinend auch C. F. DAVIS und M. WISE¹¹ dem Selen keinen Vorteil vor dem Quecksilber zu. Nach R. B. BRADSTREET¹² bedarf der Zusatz von Selen jedenfalls einer bestimmten Einschränkung. Auf Stickstoffverluste bei der Verwendung von Selen wird hingewiesen von R. M. SANDSTEDT¹, J. JÁNY und A. MORVAY¹⁰, von OSBORN und Mitarbeitern⁸, von C. F. DAVIS und M. WISE¹¹, wie auch von W. W. ILLARIONOW und N. A. SSOLOWJEW¹³. Der Verlust wächst nach letzteren bei höherem Zusatz von Kaliumsulfat und längerem Erhitzen der Mischung, was an sich eindeutig auf den Abbau von Ammoniak hinweist, das schon als Sulfat vorliegt. Die Feststellung erinnert an die Befunde von ANDERSEN und JENSEN (siehe oben) bei Mischungen, die Quecksilber und Kupfer neben Kaliumsulfat enthalten. Nach R. A. OSBORN und J. B. WILKIE¹⁴ müßte das Selen sogar spezifisch auf Ammoniaksalze rascher einwirken als das Quecksilber, ohne die Veraschung mehr als dieses zu beschleunigen.

Verneint wird dagegen das Eintreten eines Stickstoffverlustes durch Selen bei langem Kochen von MASATAKA OHMASA¹⁵. K. TÄUFEL, H. THALER und K. STARK¹⁶ stellen fest, daß aus Ammoniumchlorid oder Glykokoll bei An-

¹ Cereal Chem. **9**, 156 (1932); nach Chem. Zbl. **1932 I**, 2980.

² Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **4**, 410 (1932).

³ Z. analyt. Chem. **100**, 328 (1934).

⁴ Austral. chem. Inst. J. Proc. **5**, 312 (1938); nach Chem. Zbl. **1939 I**, 197.

⁵ Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde **41**, 203 (1935); nach Chem. Zbl. **1936 I**, 4043.

⁶ Bodenkunde und Pflanzenernähr. **26** (71), 97 (1941); nach Chem. Zbl. **1942 I**, 1666. ⁷ Z. analyt. Chem. **102**, 161 (1935).

⁸ J. Assoc. off. agric. Chemists **16**, 110 (1933); **17**, 339 (1934); Chem. Zbl. **1933 I**, 3988; **1935 I**, 2417. ⁹ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **5**, 263 (1933).

¹⁰ Z. analyt. Chem. **114**, 120 (1938).

¹¹ Cereal Chem. **10**, 488 (1933); nach Z. analyt. Chem. **100**, 329 (1935).

¹² Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **12**, 657 (1940); nach Chem. Zbl. **1941 II**, 1656.

¹³ Z. analyt. Chem. **100**, 328 (1934).

¹⁴ J. Assoc. off. agric. Chemists **18**, 604 (1935); Chem. Zbl. **1936 II**, 142.

¹⁵ J. Sci. Soil Manure, Japan **11**, 138 (1937); nach Chem. Zbl. **1937 II**, 2564.

¹⁶ Angew. Chem. **49**, 265 (1936).

wendung von 0,1 g Selen selbst bei 20stündigem Kochen unter den Bedingungen der Kjeldahlisation kein Stickstoff verloren gehe, auch nicht bei Erhöhung der Selenmenge auf 2,0 g. Wohl aber trete bei gleichzeitigem Zusatz von Kaliumsulfat, je nach der Menge des Salzes, ein Stickstoffverlust ein.

Zufolge der Tatsache, daß mehrere Katalysatoren bei gleichzeitiger Verwendung eine gesteigerte Wirkung äußern, wurden wie Kupfer und Quecksilber nach C. ARNOLD (siehe oben) auch alle Kombinationen dieser älteren Vertreter mit Selen erprobt und vorgeschlagen. Es empfehlen **Quecksilber mit Selen** A. E. BEET und D. G. FURZEY¹, L. V. TAYLOR², R. A. OSBORN und KRASNITZ³, D. J. HITCHCOCK und R. C. BELDEN⁴, E. A. BEET und R. BELCHER⁵, ferner **Quecksilberselenit** CHR. DUMAZERT und Y. MARCELET⁶. Für **Kupfer mit Selen** treten ein S. R. SNIDER und D. A. COLEMAN⁷, F. M. WIENINGER⁸, MASATAKA OHMASA⁹, ferner W. R. CAMPBELL und M. J. HANNA¹⁰, für **Kupferselenit** E. J. SCHWÖGLER, B. J. BABLER und L. C. HURD¹¹, sowie B. O. HESTON und S. R. WOOD¹², für die Kombination von Selen mit **Quecksilber und Kupfer** endlich H. C. MESSMAN¹³ sowie CH. F. POE und M. E. NALDER¹⁴.

Eine besondere Stellung nimmt R. B. BRADSTREET¹⁵ ein, der Selen mit **Eisensulfat** (oder **Kupfersulfat**) kombiniert, doch darf die Menge des Selens nicht über 0,25 g gesteigert werden. Gute Erfolge wurden von F. M. STUBBLEFIELD und E. E. DE TURK¹⁶ auch mit Eisensulfat (oder Quecksilber) nebst Kaliumphosphat erhalten.

Unter Hinzunahme der verschiedenen temperaturerhöhenden und oxydierenden Zusätze ergeben sich mit diesen Katalysatoren noch zahlreichere Variationsmöglichkeiten von Kjeldahlisationsmischungen, die in großer Zahl versucht und vorgeschlagen worden sind. Es sei hier kurz auf eine von J. MILBAUER¹⁷ gebrachte Zusammenstellung von 42 Beispielen hingewiesen. Als wirksamste Kombination gibt dieser Autor **Quecksilbersulfat** und **Selendioxyd** bei einem Verhältnis Hg : Se = 4 : 1 an.

3. Allgemeine Gesichtspunkte.

Planmäßige Versuche zur Feststellung der katalytischen Wirkung von weiteren Stoffen wurden mehrfach vorgenommen. H. WILFARTH¹⁸, der solche Versuche als erster unternahm, setzte der Mischung von Schwefel- und Phosphorsäure je 1 g verschiedener Metalloxyde zu und maß die zur vollständigen Veraschung einiger Pflanzenmaterialien erforderliche Zeit. Es ergibt sich danach die folgende Reihe, in der die Zahlen die Dauer in Stunden angeben:

Hg ($1/2$), Cu ($1/2$), Fe ($1 \div 2$), Sn ($2^{1/2}$), Bi (3), Mn (etwa 3), Pb (4), ohne Katalysator (4).

¹ J. Soc. chem. Ind., Trans. 55, 108 (1936); Z. analyt. Chem. 112, 371 (1938).

² Siehe Anm. 9, S. 609.

³ J. Assoc. off. agric. Chemists 17, 339 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 2417.

⁴ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 5, 402 (1933).

⁵ Mikrochem. 24, 145 (1938).

⁶ Bull. Soc. Chim. biol. 20, 201 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 4509; Bull. Pharmac. Sud-Est 43, 53 (1939); nach Chem. Zbl. 1940 I, 919.

⁷ Cereal Chem. 11, 414 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 2616.

⁸ Wschr. Brauerei 53, 251 (1936); nach Chem. Zbl. 1936 II, 4264; man vgl. aber Wschr. Brauerei 50, 124 (1933); nach Chem. Zbl. 1933 II, 465.

⁹ J. Sci. Soil Manure, Japan 11, 138 (1937); nach Chem. Zbl. 1937 II, 2564.

¹⁰ J. biol. Chemistry 119, 1 (1937); nach Chem. Zbl. 1938 II, 2160.

¹¹ J. biol. Chemistry 113, 749 (1936); Z. analyt. Chem. 113, 369 (1938).

¹² J. chem. Educat. 17, 475 (1940); nach Chem. Zbl. 1941 I, 2289.

¹³ Cereal Chem. 9, 357 (1932); Chem. Zbl. 1932 II, 2755.

¹⁴ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 7, 189 (1935).

¹⁵ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 10, 696 (1938); 12, 657 (1940); nach Chem. Zbl. 1941 II, 1656.

¹⁶ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 12, 396 (1940); nach Chem. Zbl. 1940 II, 2654.

¹⁷ Z. analyt. Chem. 111, 397 (1938). ¹⁸ Z. analyt. Chem. 24, 455 (1885).

G. BRÉDIG und J. W. BROWN¹ veraschten Anilinsulfat und setzten der Schwefelsäure Sulfate in solchen Mengen zu, daß die Metalle im Verhältnis der Atomgewichte vorhanden waren. Sie maßen die zum Auftreten gleicher Mengen Gas (SO₂ und CO₂) erforderlichen Zeiten in Minuten und gelangten zur Reihenfolge: Hg (14'), Cu (17'), Fe (142'), Ni (160'), Co (172'), Mg (183'), Mn (200'), Cd (221'), ohne Katalysator 208'.

Bei den Elementen Hg, Cu, Fe, Mn könnte von einer rohen Übereinstimmung mit WILFARTH gesprochen werden, die aber weiter zurücktritt, wenn man bedenkt, daß letzterer bei je 1 g Oxyd auf 1 Atom Quecksilber 2,7 Atome Kupfer verwendete.

R. A. OSBORN und J. B. WILKIE² prüfen das Verhalten von 39 Metallen und Metallverbindungen, von denen sie je 0,003 Mol zu einer Mischung von Schwefelsäure und Natriumsulfat zusetzen, bei der Analyse von Klebermehl und geben nach absteigender Wirksamkeit die Reihe an:

[Hg, Se, Te, Ti, Mo, Fe, Cu, V, W, Ag.

Sie reihen das Selen hinter Quecksilber und stellen das Kupfer erst an die siebente Stelle.

J. MILBAUER³ stellt nach Versuchen mit Zucker für die Temperaturen von 237°, 302° und für die Siedetemperatur die drei Vergleichsreihen auf:

237°	Se, Pd, Hg, Pt, Te, V, Ag, Cu, Sb, As, Ni, Au
302°	Se, V, Te, Cu, Hg, Pt, Sb, Au, Pd, Ag, As, Ni
Siedetemperatur	Se, Hg, Cu, Te, Au, V, Pt, Sb, Pd, Ag, As, Ni

Die weitgehenden Umstellungen in ziemlich engen Temperaturbereichen sind geeignet, die Annahme von anderen Einflüssen nahezu legen. Das Selen geht hier dem Quecksilber voran, übertrifft dieses aber nach MILBAUERS Zahlen bei 302° um das Vierfache, bei der Siedetemperatur der Schwefelsäure dagegen nur unwesentlich.

Eindeutig steht nach den bisherigen Befunden fest, daß Quecksilber und Selen, einzeln verwendet, als wirksamste Katalysatoren zu gelten haben, doch scheint die Entscheidung zwischen beiden noch nicht gefallen zu sein. Eigenartigerweise blieb das Silber als wichtigster Katalysator der eigentlichen nassen Verbrennung bei allen Versuchen über die Kjeldahlisation übereinstimmend im Hintergrunde.

In Anbetracht der bestehenden Widersprüche über die Katalysatorwirkungen ist die von BRÉDIG und BROWN stammende Beobachtung von hohem Interesse, daß Quecksilber und Kupfer bei der Verbrennung von Anilinsulfat fast gleichwertig sind, bei der Verbrennung von Naphthalin dagegen das Quecksilber eine dreifache Wirkung zeigt. Es würde dies auf eine spezifische Beziehung zwischen Katalysator und der organischen Substanz hinweisen und die Annahme rechtfertigen, daß sich ein Katalysator nicht in gleicher Weise für jedes Untersuchungsmaterial eigne. Das Vorhandensein einer Spezifität dieser Art könnte vielleicht außerdem auch eine Erklärung für die vielfach festgestellte erhöhte Wirkung von Katalysatormischungen abgeben, die u. a. auch BRÉDIG und

¹ Z. physik. Chem. 46, 502 (1903).

² J. Assoc. off. agricult. Chemists 18, 604 (1935); Chem. Zbl. 1936 II. 142.

³ Z. analyt. Chem. 111, 397 (1938). — Auf die umfassenden Untersuchungen J. MILBAUERS über Abbaureaktionen in konzentrierter Schwefelsäure als Medium sei hier mit Aufzählung der Zentralblatpreferate hingewiesen. Es sind dies: Chem. Zbl. 1935 II, 2045; 1936 I, 3489; 1936 II, 1904, 2701; 1937 I, 839, 840, 1692, 2730, 4486; 1937 II, 1507; 1938 II, 130.

BROWN¹ bei gleichzeitiger Anwendung von Quecksilber und Kupfer feststellten und die der Einführung V. ARNOLDS zugrunde liegt. Die Erscheinung wird von BREDIG und BROWN als gegenseitige Steigerung der katalytischen Wirkungen ausgelegt, sie könnte aber möglicherweise auch auf einem spezifischen Eingreifen der Katalysatoren bei verschiedenen Reaktionsstufen beruhen.

Die Beschleunigung der Reaktion erklären ILLARIONOW und SSOLOWJEW² im Sinne der Zwischenreaktionstheorie mit der Aufoxydation des Katalysators durch die oxydierende Mischung und mit Abgabe des Sauerstoffs an die Substanz, was z. B. bei Selen die Übergänge $\text{Se} \rightleftharpoons \text{SeO}_2$ zur Grundlage hätte, in anderen Fällen den Übergang zwischen einer höheren und niedrigeren Oxydationsstufe. Die an sich naheliegende Auffassung bietet indessen kaum eine Handhabe, das Hervortreten und das Maß der katalytischen Wirkung bei bestimmten Stoffen im Gegensatz zu anderen tatsächlich zu begründen.

Im wesentlichen von gleicher Voraussetzung ausgehend versuchen A. SREENIVASAN und V. SADASIVAN³ für die mehrfach festgestellte hohe Wirksamkeit der Mischung von Quecksilber und Selen eine Erklärung in der Annahme zu finden, daß letzteres bei Gegenwart von Mercurioxyd zur Selensäure aufoxydiert und die Sauerstoffübertragung nunmehr durch den Übergang Selenigsäure \rightleftharpoons Selensäure vermittelt werde. Ihre Annahme indessen, daß in Schwefelsäure je nach Abwesenheit oder Vorhandensein von Mercurioxyd entweder die Selenigsäure oder die Selensäure stabil sein soll, dürfte mit der bestehenden Auffassung über Katalysatorwirkungen kaum in Übereinstimmung zu bringen sein.

VI. Bestimmung der Halogene durch katalytische Abspaltung.

Als Vorläufer dieser Methoden können die Halogenbestimmungen von A. KÉKULÉ⁴ und A. STEPANOW⁵ betrachtet werden, die auf beschränkten Gebieten Halogen ohne Zerstörung der Substanz und ohne Katalysatoren durch Einwirkung von Natriumamalgam, bzw. von Natrium abtrennen und der Bestimmung zuführen konnten.

M. BUSCH und H. STÖVE⁶ machen diesen Weg in weiterem Umfang gangbar, indem sie 0,2 g der Substanz in Alkohol lösen, mit alkoholischer Lauge und 1 g Katalysator versetzen und in der Schüttelflasche Wasserstoff einwirken lassen. Als Katalysator dient auf Calciumcarbonat niedergeschlagenes Palladium, das in diesem Falle also den Ersatz der Halogenatome durch Wasserstoff herbeiführt. BUSCH⁷ führt später die reduzierende Abspaltung in einem Kolben mit Rückflußkühler bei Gegenwart von 3 g des Katalysators mit Hydrazin durch. Die Bestimmung des Halogens kann anschließend gravimetrisch oder maßanalytisch erfolgen. Als Nachteil der einfachen Methode gibt BUSCH selbst die Möglichkeit einer Katalysatorvergiftung bei Schwefel, Arsen, Phosphor, Quecksilber enthaltenden Verbindungen an. C. WEYGAND und A. WEBNER⁸ haben das Verfahren in die Mikroanalyse übertragen.

C. KELBER⁹ konnte bei einer Reihe von Verbindungen Halogenabspaltung in wässriger oder auch alkoholhaltiger alkalischer Lösung mit Wasserstoff in

¹ Z. physik. Chem. **46**, 502 (1903).

² Z. analyt. Chem. **100**, 328 (1934).

³ Z. analyt. Chem. **116**, 244 (1938); Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **11**, 314 (1939).

⁴ MEYER, H.: Analyse und Konstitutionsermittlung, 5. Aufl., S. 147.

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 4056 (1906).

⁶ Z. angew. Chem. **27**, 432 (1914); Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1063 (1916).

⁷ Z. angew. Chem. **38**, 519 (1925); **47**, 536 (1934).

⁸ Mikrochem. **26**, 177 (1939).

⁹ Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 305 (1917).

der Schüttelente erzielen, wobei er als Katalysator eine beständige kolloidale Palladiumlösung oder aus Nickelcarbonat mit Wasserstoff hergestelltes fein verteiltes Nickel verwendete. Ferner berichten über Halogenbestimmungen ähnlicher Art auch K. W. ROSENMUND und F. ZETZSCHE¹; als Katalysatoren dienen ihnen ebenfalls Nickel aus Nickelcarbonat oder auf Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladium. Bemerkenswerterweise geben diese Autoren an, daß der Ersatz des Halogens durch Wasserstoff in allen Fällen gelungen sei.

Einen im Wesen übereinstimmenden Weg schlägt weiter noch M. B. SCHTSCHIGOL² ein, der die Halogenabspaltung in Essigsäure als Lösungsmittel mit Zinkpulver und mit **Kupfersulfat** als Katalysator bewirkt.

Über den wahren Anwendungsbereich dieser interessanten analytischen Methoden dürfte, zumal nach der eigenen Einschränkung M. BUSCHS, ein abschließendes Urteil noch nicht möglich sein. Die geringe Beachtung, die sie bisher gefunden haben, ist aber zweifellos zum Teil in der beträchtlichen Zahl anderer Halogenbestimmungsmethoden gelegen.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 578 (1918).

² Nach Chem. Zbl. **1930 II**, 1411.

Katalytische Prozesse in der organischen Großtechnik.

Von

H. G. HUMMEL, Mannheim.

Mit 5 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	614
II. Technische Katalysatoren	616
Herstellung technischer Katalysatoren	622
III. Technische Methoden zur Durchführung katalytischer Verfahren	623
Spezieller Teil.	
I. Großtechnische Katalysen zur Gewinnung und Veredlung von Treibstoffen	628
1. Verfahren zur katalytischen Hydrierung	628
2. Hochdruckhydrierung von Kohle, Ölen und Teeren	629
3. Hydrierung von Kohlenoxyd	630
4. Katalytische Verfahren der Aufarbeitungs- und Veredlungstechnik natürlicher und synthetischer Kohlenwasserstoffe	632
II. Technische katalytische Verfahren in der Fettchemie	635
1. Katalytische Hydrierung von Fetten	635
2. Paraffinoxydation	637
III. Technische Katalysen in der Chemie des Acetylens	638
IV. Katalytische Verfahren zur Herstellung von Polymerisations- kunststoffen	642
1. Herstellung der monomeren Ausgangsstoffe	642
2. Polymerisation der monomeren Vinylverbindungen	643
V. Katalytische Verfahren zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten und Chemikalien	645
1. Hydrierungsverfahren	645
2. Katalytische Dehydrierungen und Oxydationen	646
3. Anlagerung und Abspaltung von Wasser	648
4. Halogenierungsverfahren	648
5. Katalytische Einführung von Carboxylgruppen	649

I. Einleitung¹.

Die geschichtliche Entwicklung der technischen organischen Chemie ist durch ein immer stärkeres Vordringen *katalytischer Arbeitsweisen* gekennzeich-

¹ Die zitierten Literaturstellen und Patentschriften erheben keineswegs Anspruch auf auch nur annähernde Vollständigkeit, es sind jeweils nur einige Stellen angegeben.

net¹. Wohl fanden schon frühzeitig, oft unbewußt und aus den empirischen Erfahrungen der Betriebe entstanden, katalytische Reaktionen technische Verwendung, wie beispielsweise in der Industrie der Teerfarben und ihrer Zwischenprodukte. Von einer systematischen Benutzung katalytischer Erkenntnisse bei der Herstellung organischer Produkte im großen kann aber erst in den letzten Jahrzehnten gesprochen werden.

Als Vorläufer dieser Entwicklung seien die Gewinnung des Formaldehyds durch katalytische Oxydation von Methylalkohol (MERKLIN und LÖSEKANN 1889) und die Herstellung des als Zwischenprodukt für die Indigosynthese wichtigen Phthalsäureanhydrids aus Naphthalin nach dem Quecksilber-Oleum-Verfahren (E. SAPPER-BASF 1895)² erwähnt. Seit dieser Zeit haben sich katalytische Arbeitsmethoden einen festen Platz in der organisch-chemischen Technik erobert. In der jüngsten Zeit hat sich dann der Typ der *organischen Großsynthese* herausgebildet, der in der Regel durch die Vereinigung einer Reihe katalytischer Teilprozesse zu einem Ganzen gekennzeichnet ist; die Herstellung des synthetischen Kautschuks bildet hierfür ein besonders deutliches Beispiel.

Von der wissenschaftlichen Seite her wurde die Entwicklung der technischen organischen Katalyse besonders durch die Wiederbelebung des BERZELIUSschen Katalysebegriffes durch WILHELM OSTWALD (1888) und durch präparativ-katalytische Arbeiten, wie die von PAUL SABATIER und seiner Schule über die Hydrierung von Kohlenstoffverbindungen³, gefördert.

Unterstützt wurde diese Entwicklung auch durch die großen Erfolge, welche die *anorganische Industrie* bei der Herstellung von Schwerchemikalien mit Hilfe katalytischer Verfahren erzielt hatte. So ist, neben dem DEACON-Prozeß zur Überführung von Salzsäure in Chlor als erste technische Katalyse größeren Ausmaßes, vor allem die Durchbildung des Kontaktverfahrens zur Herstellung von Schwefelsäure und Oleum (CL. WINKLER 1875) durch R. KNIETSCH, BASF⁴ (seit 1890) als methodisches Vorbild für den nun folgenden Ausbau der großtechnischen Katalyse zu betrachten. Die wissenschaftliche und technische Organisation dieser Entwicklung zeichnet sich durch den Einsatz aller verfügbaren Hilfsmittel der Chemie und Physik, der Ingenieur- und Werkstofftechnik zur Lösung der gewaltigen Aufgaben aus. Die Schaffung der *Hochdrucktechnik* (seit etwa 1910), die unter Überwindung großer Schwierigkeiten das technische Rüstzeug für die Ammoniaksynthese⁵ lieferte, eröffnete neue Möglichkeiten für die organische Großtechnik, die allerdings erst in der Zeit nach dem Weltkriege zur Auswertung gelangten (Kohleverflüssigung, Methanolsynthese)⁶.

Das Eindringen katalytischer Verfahren in die bis dahin fast nur von nicht-katalytischen Methoden beherrschte organisch-chemische Technik brachte, abgesehen davon, daß erst dadurch für viele Stoffe ein technisch gangbarer und wirtschaftlich erfolgreicher Weg zu ihrer Darstellung im großen erschlossen wurde, eine Reihe bedeutsamer *Vorteile* mit sich. Neben der durch die Anwendung der Katalysatoren ermöglichten *Beschleunigung und Lenkung von Reaktionen* (siehe S. 619) ist hier vor allem zu erwähnen, daß mit dem Übergang zu katalytischen Methoden meist auch der zur *kontinuierlichen Arbeitsweise* verbunden ist. Hierzu kommt noch, daß eine Belastung der Fabrikation durch die

¹ Siehe A. MITTASCH: Über Katalyse und Katalysatoren in Chemie und Biologie. Berlin 1936. — Kurze Geschichte der Katalyse in Theorie und Praxis. Berlin 1939.

² Badische Anilin- und Sodafabrik (BASF): DRP. 91202 (1896).

³ Die Katalyse in der organischen Chemie. Leipzig 1927.

⁴ R. KNIETSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 4069 (1901).

⁵ C. BOSCH: Chem. Fabrik **6**, 127 (1933) (Nobelpreisvortrag). — Siehe auch EUCKEN-JAKOB: Der Chemie-Ingenieur Bd. 3, Teil 4, Hochdruckoperationen. Leipzig 1939.

⁶ C. BOSCH: Chem. Fabrik **7**, 1 (1934).

bei nichtkatalytischen Prozessen benötigten großen Mengen von *Hilfsstoffen* und den aus diesen im Verlauf der Reaktion entstehenden, oft nur schwer zu verwertenden *Nebenprodukten* fortfällt, was bei den betriebswirtschaftlichen Nachteilen einer zwangsläufigen mengenmäßigen Koppelung mehrerer Produkte besondere Berücksichtigung verdient (siehe z. B. das Reduktionsverfahren von Nitrobenzol zu Anilin, bei dem als Nebenprodukt große Mengen an Eisenoxyden anfallen). Die *Isolierung der Endprodukte*, die zudem meist in großer Reinheit entstehen, ist bei der Mehrzahl der technischen Katalysen denkbar einfach, bei fest angeordneten Katalysatoren erübrigt sich vielfach eine besondere Aufarbeitung, bei suspendierten Kontakten genügt eine mechanische Abtrennung durch Dekantieren, Abfiltrieren, Abpressen oder Abschleudern.

Die katalytischen Arbeitsweisen umfassen praktisch alle in der organisch-chemischen Industrie vorkommenden *Methoden*, so lassen sich Hydrierungen und Dehydrierungen, Oxydationen, Veresterungen, Verseifungen, Hydrolysen, Anlagerungs- und Abspaltungsreaktionen, Kondensationen und Polymerisationen u. a. mit Hilfe von Katalysatoren durchführen¹.

II. Technische Katalysatoren.

Wie die nachstehende Tabelle der wichtigsten technischen organischen Katalysen zeigt, dienen sowohl anorganische als auch organische Verbindungen als **Katalysatoren**, wobei diese in den verschiedensten chemischen Bindungsarten zur Anwendung gelangen, so die anorganischen Katalysatoren als Metalle, Oxyde, Sulfide, Halogenide, Säuren, Basen, Salze u. a. Die Form ihrer Anwendung ist natürlich von all jenen Umständen abhängig, die durch den physikalischen Zustand der an dem zu katalysierenden Vorgang teilnehmenden Stoffe und durch die Reaktionsbedingungen gegeben sind. Lösungen und Schmelzen der katalytisch wirksamen Substanzen finden z. B. bei Katalysen in *homogener Phase* Verwendung, bei denen Substrat und Katalysator ein einheitliches System bilden. Katalysatoren in fester Form, als stückige Massen, als feine im Substrat oder einem inerten Medium aufgeschwemmte Pulver oder auch in Form von Metalldrähten oder Metallwolle, kommen für die Reaktionen in *heterogener Phase* in Betracht, bei denen sich der katalytische Akt an festen Grenzflächen abspielt.

Mit Hilfe *biochemischer katalytischer Prozesse* werden in großtechnischem Maßstab organische Produkte aus vergärbaren Kohlehydraten hergestellt, wie Alkohol, Butanol, Glycerin, Aceton, Milchsäure, Citronensäure.

Trotz vieler Bemühungen, die *Eignung eines Stoffes*, eine bestimmte Reaktion katalytisch zu beeinflussen, aus theoretischen Erwägungen abzuleiten und so gewissermaßen vorherzusagen, ist man bis jetzt über erste Anfänge in dieser Richtung nicht hinausgekommen. Es lassen sich zwar aus den umfangreichen praktischen Erfahrungen bestimmte Typen von Katalysatoren für die verschiedenen Reaktionen herauschälen (Tabelle 1), doch muß vor einer allzu hohen Bewertung solcher Analogieschlüsse gewarnt werden. Ausschlaggebend für die Eignungsprüfung eines Katalysators bleibt auch heute noch die *experimentelle Untersuchung* der als Katalysatoren in Betracht kommenden Substanzen in sorgfältig durchgeführten Reihenversuchen, die auch die bei der Übertragung in den großtechnischen Maßstab auftretenden Einflüsse berücksichtigen.

¹ Siehe auch G. WIETZEL, A. SCHEUERMANN: Chemiker-Ztg. 58, 737 (1934). — W. FRANKENBURGER, F. DÜRR in ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 6, S. 436ff. Berlin und Wien 1930.

Tabelle 1. *Wichtige technische organische Katalysen.*

Reaktion	Katalysatoren z. B.	Technische Beispiele
Veresterungen	Mineralsäuren, Sulfosäuren, saure Salze	Alkohole + Säuren → Ester (<i>n</i> -Butanol + Essigsäure → <i>n</i> -Butylacetat)
Hydrolysen	Säuren, Metalloxyde Schwefelsäure, Salzsäure	Fette → Fettsäuren + Glycerin Cellulose (Stärke) → Glucose und niedere polymere Kohlehydrate
Wasseranlagerungen	Mineralsäuren Quecksilberverbindungen	Olefine → Alkohole (Propylen → Isopropylalkohol) Acetylen-KW → Carbonylverbindungen (Acetylen → Acetaldehyd) (Vinylacetylen → Methylvinylketon)
Wasserabspaltungen	Säuren, Phosphate, Aluminiumoxyd, Bauxit	Alkohole → Äther (Äthylalkohol → Diäthyläther) Alkohole → Olefine (Äthylalkohol → Äthylen) (1,3-Butylenglykol → 1,3-Butadien) Carbonsäuren → Säureanhydride (Essigsäure → Essigsäureanhydrid)
Decarboxylierungen	Tonerde, Erdalkalioxyde und -carbonate	Carbonsäuren → Ketone (Essigsäure → Aceton) Dicarbonsäuren → Monocarbonsäuren (Phthalsäureanhydrid → Benzoesäure)
Gemeinsame Hydratation, Decarboxylierung und Dehydrierung	Eisen, Eisenoxyde	Acetylen + Wasserdampf → Aceton
Kondensationen	Alkali Alkali, sekundäre Amine Aluminiumalkoholat Alkalialkoholate Säuren, Alkalien Schwefelsäure Aluminiumchlorid Cuproverbindungen Quecksilber-, Zink- und/oder Cadmium- verbindungen	Aldehyde → Aldole (Acetaldehyd → Acetaldehyd) Acetaldehyd → Harze Aldehyde → Ester (Acetaldehyd → Essigester) Kohlenoxyd + Methanol → Methylformiat Phenole, Anilin, (Thio)-Harnstoff } + aldehyd → Harze Olefine + Isoparaffine → höhere Isoparaffine (<i>n</i> -Butylen + Isobutan → Isooktan) aromat. KW + Olefine — alkyl. aromat. KW (Benzol + Äthylen → Äthylbenzol) Acetylen → Vinylacetylene (2 Mol Acetylen → Monovinylacetylen) (3 Mol Acetylen → Divinylacetylen) Acetylen + H·X → Vinylverbindungen (Acetylen + HCl → Vinylchlorid) (Acetylen + Essigsäure → Vinylacetat) (Vinylacetylen + HCl → β -Chlorbutadien)

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Reaktion	Katalysatoren z. B.	Technische Beispiele
Polymerisationen	peroxydisch gebundener Sauerstoff (Wasserstoffsperoxyd, Persalze, organische Peroxyde) Natriumphosphorsäurehaltige Kontakte Aluminiumchlorid	monomere Vinylverbindungen → Polyvinylverbindungen (Vinylchlorid → Polyvinylchlorid) (Acrylsäurederivate → Polyacrylsäurederivate) (Butadien → synthet. Kautschuk) (Butadien → synthet. Kautschuk) gasförmige aliphatische Olefine → Polymerbenzin Olefine → Schmieröle
Spaltung von Kohlenstoffbindungen	aktivierte Aluminiumsilicate, Aluminiumchlorid	schwere KW-Öle → Benzine (katalytisches Kracken)
Umlagerungen (Isomerisierung)	Aluminiumchlorid	geradkettige aliphatische KW → verzweigte aliphatische KW (<i>n</i> -Butan → Isobutan)
Hydrierungen	Metalle der Eisengruppe (Ni, Co, Fe) Kupfer, Platin, Platimetalle Mehrstoffkatalysatoren, z. B. Cu-, Zn-Chromit Sulfide der VI. Gruppe des periodischen Systems	Acetylen-KW → Olefine (Acetylen → Äthylen) Absättigung olefinischer Bindungen (ungesättigte Fette → partiell oder ganz gesättigte Fette, Fetthärtung) Carbonylverbindungen → Alkohole (Acetaldehyd → Äthylalkohol) (Crotonaldehyd → <i>n</i> -Butanol) (Aldol → 1,3-Butylenglykol) Carboxylverbindungen → Alkohole (Fettsäuren → Fettalkohole) Kohlenoxyd → $\left\{ \begin{array}{l} \text{Methan, flüssige und feste aliphatische KW, Methanol und höhere aliphatische Alkohole} \end{array} \right.$ Kohle, Teere, Öle → Benzine und höher-siedende KW aromatische Nitroverbindungen → aromatische Amine (Nitrobenzol → Anilin) Kernhydrierung (Naphthalin → Tetra- und Dekahydronaphthalin) (Phenol → Cyclohexanol)
Dehydrierungen	Kupfer, Silber, Nickel aktivierte Tonerde, chromoxydhaltige Kontakte	Alkohole → Carbonylverbindungen (Isopropylalkohol → Aceton) (Borneol — Isoborneol → Campher) gesättigte KW → Olefine (Butan → Butylen) (Butylen → 1,3-Butadien) (Äthylbenzol → Styrol)
Dehydrierungen in Gegenwart von Sauerstoff	Silber, Kupfer	Methanol → Formaldehyd

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Reaktion	Katalysatoren z. B.	Technische Beispiele
Oxydationen	Silber Manganverbindungen u. a. Oxyde von Vanadium, Molybdän	Olefine → Olefinoxyde (Äthylen → Äthylenoxyd) Aldehyde → Carbonsäuren (Acetaldehyd → Essigsäure) aliphatische KW → Carbonsäuren (Paraffin → Fettsäuren) aromatische KW → Carboxyl- und Carbonylverbindungen (Naphthalin → Phthalsäureanhydrid) (Anthracen → Anthrachinon) (Benzol u. a. → Maleinsäureanhydrid)
Chlorierungen	Antimonpentachlorid, Eisen u. a. Schwefel Eisen-, Phosphor-, Schwefelchloride, Jod	KW → Chlor-KW (Acetylen → Acetylentetrachlorid) Carbonsäuren → chlorierte Carbonsäuren (Essigsäure → Chloressigsäure) aromatische KW → Chlor-KW (Benzol → Chlorbenzol) (Naphthalin → Chlornaphthalin)
Enthalogenierungen	Tonerde, Kieselgel, Phosphate, Bleicherden	(Chlorbenzol → Phenol)

Die Aufgabe des Katalysators ist es, nicht nur die Einstellung des Gleichgewichtes einer thermodynamisch möglichen Reaktion zu beschleunigen, sondern auch gewissermaßen individuell eine Reaktion in eine bestimmte, im Hinblick auf das technische Ziel erwünschte Richtung zu lenken, bzw. andere Reaktionsmöglichkeiten zu versperren. Bei den reichhaltigen Variationsmöglichkeiten, die gerade die Chemie der Kohlenstoffverbindungen auszeichnen, eröffnet sich so der technischen Katalyse ein ausgedehntes Feld der Anwendung. Ein in seiner technischen Bedeutung und der Vielzahl der Reaktionswege klassisches Beispiel bildet die katalytische Hydrierung des Kohlenoxyds, die unter Verwendung von verschiedenartigen Katalysatoren und unter Variierung der Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Zusammensetzung der Gasgemische, Verweilzeit der Gase am Kontakt) zu großtechnischen Synthesen von Stoffen von verschiedener Konstitution führte (siehe S. 630 ff.):

Tabelle 2. Katalytische Hydrierung des Kohlenoxyds.

Kohlenoxyd + Wasserstoff	{ Normaldruck → Mitteldruck (etwa 20 at) → Hochdruck (200 at) → }	{ Ni Co mit aktivierenden Zusätzen Ru }	Methan gasförmige, flüssige und feste KW bevorzugte Bildung von festen KW
		{ Co mit aktivierenden Zusätzen }	bevorzugte Bildung von festen KW
		{ Fe-haltige Katalysatoren Zinkoxyd mit aktivierenden Zusätzen }	Gemische von KW und sauerstoffhaltigen Verbindungen Methanol und höhere aliphatische Alkohole (Säuren, Aldehyde, Ketone)

Die *Eignung eines Stoffes* als Katalysator, sowohl in bezug auf seine reaktionsbeschleunigende als auch auf seine die Umsetzung steuernde Wirkung, ist vielfach außerordentlich stark abhängig von seinem *physikalischen Zustand*, hauptsächlich von seinem Verteilungszustand. Der Idealfall liegt bei der echten *homogenen* Katalyse vor, bei der in jedem Zeitpunkt des Reaktionsablaufes das katalysierende Agens gleichmäßig im Substrat verteilt ist. Wenn sich auch bei zahlreichen Katalysen im *heterogenen* System besonders Stoffe mit großer innerer Oberfläche, also solche mit poröser Struktur, besonders bewähren, so kann dies doch nicht verallgemeinert werden, da andererseits, wie bei der Oxydation von Methylalkohol zu Formaldehyd, kompakte metallische Oberflächen, in anderen Fällen gesinterte oder im Schmelzfluß erzeugte Katalysatoren mit Vorteil Verwendung finden.

Einen für die gesamte Entwicklung der technischen Katalyse entscheidenden Fortschritt stellte die Ausbildung von solchen Katalysatoren dar, die nicht aus einem einzigen Körper bestehen, sondern zwei und mehr wirksame Stoffe enthalten. Diese *Mehrstoffkatalysatoren* fanden ihren ersten großtechnischen Einsatz bei der Ammoniaksynthese¹ (1910). Bei diesen Katalysatoren kann man 2 Gruppen unterscheiden, je nachdem der zugesetzte Stoff als *struktureller Aktivator* lediglich oder hauptsächlich der Erhaltung des günstigsten Verteilungszustandes der katalytisch wirksamen Grundsubstanz dient (z. B. Tonerde als Zusatz zum Eisen bei der Ammoniaksynthese)² oder aber die Katalyse selbst durch weitere Reaktionsbeschleunigung bzw. Richtungsgebung fördert (z. B. Nickel-Molybdän bei der Ammoniaksynthese)³, die vielfach über einfache Additionseffekte hinausgeht. Der weite Spielraum, den Art und Menge dieser Zusätze gestatten, hat zur Züchtung besonders leistungsfähiger und selektiv wirkender Katalysatoren geführt.

Die Katalysatoren unterliegen während ihrer Verwendung mannigfaltigen ihre Leistungsfähigkeit beeinträchtigenden *Beanspruchungen*. Wie schon bei ihrer Herstellung im Interesse der Erzielung einer guten Aktivität für möglichst genaue Einhaltung der einmal als günstig erkannten Arbeitsbedingungen gesorgt werden muß, so ist auch bei ihrem Gebrauch darauf zu achten, daß die katalytischen Eigenschaften nicht durch übermäßige Belastung vorzeitig zum Erliegen kommen. Durch zu hohe Temperaturen können beispielsweise die strukturellen, katalytisch wichtigen Feinheiten ihres Aufbaues durch Sinterung oder Zerstörung der mechanischen Festigkeit geschädigt werden; durch Abscheidung von Ruß, Kohle oder harzartigen Polymerisationsprodukten auf den Kontakten, wie dies bei vielen Gaskatalysen der Fall ist, wird die katalytische Wirksamkeit vermindert. Die Anwesenheit von Stoffen im Substrat, die den ganzen katalytischen Komplex oder Teile desselben durch Vergiftung lahmlegen, macht in vielen Fällen eine sorgfältige Befreiung der Ausgangsstoffe von solchen Giften, von denen vor allem schwefelhaltige Verbindungen zu nennen sind, notwendig.

Eine *Verminderung* der katalytischen Wirksamkeit eines Katalysators ist aber unter Umständen von praktischem Wert und wird auch vorsätzlich herbeigeführt, sei es durch Sinterung des Kontaktes bei höherer Temperatur oder durch *partielle chemische Vergiftung* (z. B. durch Zusatz von Schwefelverbindungen),

¹ Siehe A. MITTASCH: Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 13 (1926); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36**, 569 (1930). — Über Katalyse und Katalysatoren in Chemie und Biologie, S. 17.

² A. MITTASCH: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36**, 574 (1930).

³ A. MITTASCH: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36**, 574 (1930). — Siehe auch E. KEUNECHE: Ebenda S. 690.

wenn es sich darum handelt, bestimmte Wirkungszentren des Katalysators stillzulegen und dadurch bisher überlagerten, vor allem reaktionslenkenden Eigenschaften zum Durchbruch zu verhelfen¹.

Die Anfälligkeit besonders hochaktiver Katalysatoren gegen die Verminderung ihrer Leistungsfähigkeit durch die eben genannten Einflüsse macht es verständlich, daß die Technik unter Umständen *robusteren*, wenn auch weniger wirksamen Katalysatoren mit langer Lebensdauer den Vorzug gibt. *Hochaktive* Katalysatoren werden trotz ihrer Empfindlichkeit und ihrer hohen Anforderungen an die Reinheit des Substrates dort eingesetzt, wo die Einhaltung niedriger Reaktionstemperaturen zur Vermeidung von unerwünschten Nebenreaktionen, z. B. der Methanbildung bei der Normaldruckhydrierung von Kohlenoxyd (siehe S. 630), unbedingt erforderlich ist.

Der wirtschaftliche Einsatz der oft teuren Katalysatoren macht eine *Wiederbelebung* oder sogar völliges Aufarbeiten der im Laufe ihrer katalytischen Betätigung in ihrer Leistungsfähigkeit geschwächten Katalysatoren notwendig. Die Methodik der *Regeneration* der Kontakte richtet sich weitgehend nach der Art der Schädigung. So lassen sich ruß-, kohle- oder harzartige Produkte, die sich auf der Katalysatoroberfläche niedergeschlagen haben, durch Oxydation im Luft- oder Sauerstoffstrom in verschieden langem zeitlichen Wechsel entfernen. Neuerdings bürgern sich, z. B. bei den gaskatalytischen Prozessen der Treibstofftechnik, relativ kurzzeitige, oft nur wenige Minuten dauernde Perioden katalytischer Leistung und Regeneration ein; dies läßt sich durch Parallelschalten von 2 Kontaktträumen, von denen jeweils nur der eine katalytisch tätig ist, unter Verwendung von automatischen Umsteuerungsvorrichtungen betriebstechnisch ermöglichen.

Auch durch Behandlung im Wasserstoffstrom lassen sich in bestimmten Fällen Katalysatoren wieder gebrauchsfähig machen². Wenn die Oberfläche der Kontakte durch Stoffe verunreinigt ist, die in Lösungsmitteln löslich sind, wie z. B. die bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds auf dem Kontakt sich abscheidenden hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, so kann die Wiederbelebung mit Hilfe eines Extraktionsverfahrens erfolgen. Wie oft ein Kontakt eine nach den eben genannten Regenerationsmethoden durchgeführte Wiederbelebung ohne großen Leistungsabfall verträgt, hängt in der Hauptsache von seiner mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit ab.

Bei stärkerer *Kontaktschädigung* oder in Fällen, bei denen diese Regenerationsverfahren versagen, arbeitet man die Katalysatoren durch Lösen in Säure und Wiederausfällen der katalytisch wertvollen Stoffe auf.

In manchen Fällen ist eine unveränderte *Zurückgewinnung* des Katalysators nach beendeter Reaktion, wie sie strenggenommen der Katalysøbegriff fordert, nicht möglich oder nicht zweckmäßig, sei es, daß der Kontakt während oder nach der Umsetzung verändert oder zerstört wird, wie z. B. bei Reaktionen vom FRIEDEL-CRAFTS-Typ, oder daß er im Endprodukt verbleibt, wie z. B. bei Polymerisationen und bei der Vulkanisation des Kautschuks.

Bei technischen Katalysen, bei denen auch die *Wärmewirtschaft* des ganzen Prozesses von Bedeutung ist, wirkt sich die Verwendung von Katalysatoren, vor allem von solchen, die schon bei tiefen Reaktionstemperaturen einen technisch befriedigenden Umsatz geben, in einer nicht zu vernachlässigenden Ersparnis an Energie aus.

¹ Siehe z. B. I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 510 302 (1924), 556 867 (1926). — Böhme Fettchemie-Ges. m. b. H.: DRP. 659 495 (1933).

² Siehe z. B. Ruhrchemie Akt.-Ges.: F. P. 812 883 (1935) und Zusätze, F. P. 826 820 (1936).

Herstellung technischer Katalysatoren.

Natürlich vorkommende *Mineralien* finden nur selten in der organisch-chemischen Industrie als Katalysatoren Verwendung, so Bauxite bei der Abspaltung von Wasser, säurebehandelte Tone und Bleicherden bei Veresterungen und bei katalytischen Spaltungen von Kohlenwasserstoffen. Dagegen finden Stoffe aus dem Mineralreich, wie z. B. Kieselgur, Bimsstein, Asbest, Quarz u. a., eine umfassende Verwendung als indifferente *Träger* katalytisch wirksamer Substanzen. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß nicht alle Vorkommen dieser Stoffe gleichmäßig gut geeignet sind, ferner daß ihrer Verwendung häufig eine Vorbehandlung zur Entfernung schädlicher Verunreinigungen vorausgehen muß.

Durch *chemische Umsetzung* werden einfache wie zusammengesetzte Katalysatoren vielfach bequem in der Weise erhalten, daß man die katalytisch wirksamen Stoffe aus ihren wasserlöslichen Verbindungen in An- oder Abwesenheit von Trägerstoffen fällt. So werden die bei vielen Mehrstoffkatalysatoren mitverwendeten oder auch für sich allein als Oxydationskontakte dienenden *schwer reduzierbaren Oxyde* der V. und VI. Gruppe des periodischen Systems aus den wasserlöslichen Salzen ihrer säurebildenden Oxydationsstufen (Molybdate, Vanadate, Wolframate u. a.) hergestellt.

Zur Erzielung von Katalysatoren, die im Betrieb optimale Ergebnisse liefern, ist es notwendig, die Herstellung bei genau einzuhaltenden Bedingungen, wie bei bestimmter Temperatur, bestimmtem Mengenverhältnis der Ausgangsstoffe, Wasserstoffionenkonzentration, Reihenfolge und zeitlicher Geschwindigkeit der Fällung, Fernhalten von Kontaktgiften usw., vorzunehmen. Bei hochaktiven metallischen Katalysatoren, die man in der Regel aus der Fällung ihrer Carbonate oder Hydroxyde durch Reduktion im Wasserstoffstrom in die katalytisch wirksame Form überführt, ist es, da sie meist pyrophor sind, zweckmäßig, den Zutritt von Luft zum Kontakt vor dem Gebrauch durch Verwendung indifferenter Schutzgase auszuschließen.

Eine neue Art von Metallkatalysatoren, die auch in der Technik Eingang findet, sind die sogenannten *Legierungs- oder Skelettkatalysatoren*, wie z. B. das RANEY-Nickel¹, bei denen man das katalytisch wirksame Metall mit einem anderen (vor allem Al) legiert und durch nachfolgende Behandlung mit Lauge diesen zweiten Bestandteil herauslöst und so das Grundmetall in einen hochaktiven Zustand überführt.

Organische Verbindungen finden trotz mannigfaltiger wissenschaftlicher (siehe Arbeiten von W. LANGENBECK) und technischer Bemühungen nur in Einzelfällen technische Verwendung als Katalysatoren, obwohl ihnen gerade durch die riesige Abwandlungsfähigkeit der organischen Verbindungen sicherlich in der weiteren Entwicklung der Katalyse noch ein großes Gebiet offen steht. Bisher finden organische, meist heterocyclische Verbindungen als Vulkanisationsbeschleuniger in der Verarbeitungstechnik des Kautschuks, organische Peroxyde als Polymerisationskatalysatoren bei der Überführung von Mono- und Divinylverbindungen in den hochmolekularen Zustand Verwendung.

Organische Stoffe, die schon in kleinen Mengen als *negative Katalysatoren* den Ablauf einer unerwünschten Reaktion hemmen, werden in der Technik dort angewendet, wo solche Prozesse unterbunden oder verlangsamt werden sollen. So benützt man zur Vermeidung der Harz- (Gum-) Bildung in Benzenen kleine Mengen von Stabilisatoren, die in der Regel aromatisch gebundene Oxy- oder

¹ Siehe u. a. BASF: DRP. 408811 (1923); M. RANEY: Amer. P. 1563587 (1924); siehe auch R. SCHRÖTER: Angew. Chem. 54, 229, 252 (1941).

Aminogruppen enthalten. Ähnliche Produkte dienen auch dazu, leicht der Selbstpolymerisation unterliegende Vinylverbindungen (Styrol, Acrylsäurederivate u. a.) in der monomeren Form haltbar zu machen oder als Alterungsschutzmittel Kautschukfertigprodukte vor ungünstigen Veränderungen ihrer Eigenschaften zu bewahren.

III. Technische Methoden zur Durchführung katalytischer Verfahren.

Ausschlaggebend für die Art und Weise der *apparativen Gestaltung* einer technischen Katalyse sind die *Beschaffenheit von Substrat und Katalysator* und die Natur der für die Durchführung der Reaktion notwendigen *Reaktionsbedingungen*.

Da bei den meisten, und zwar den wichtigsten katalytischen Verfahren mindestens *ein* Reaktionsteilnehmer in gasförmigem Zustand angewendet wird, sei im nachfolgenden hauptsächlich auf die für solche Prozesse entwickelten Arbeitsweisen näher eingegangen.

Liegen *gas- oder dampfförmige* Stoffe, und zwar lediglich solche für die Umsetzung vor¹, so bringt man das Gasgemisch in einem mit fest eingebautem Kontakt versehenen Reaktionsofen (siehe Abb. 1) zur Umsetzung und isoliert das gebildete Reaktionsprodukt durch Kondensation oder durch Herauswaschen mit einem geeigneten Medium.

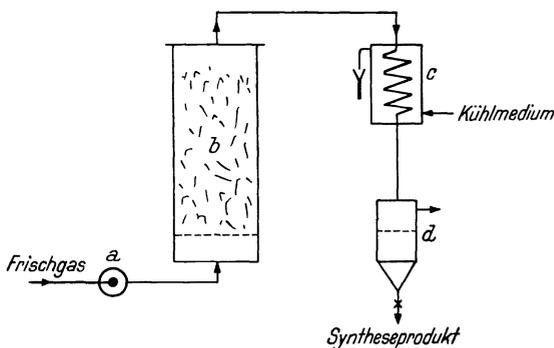


Abb. 1. Schema einer einfachen Kontaktapparatur für Gase. a = Gaspumpe, b = Kontaktofen mit fest angeordnetem Kontakt, c = Kühler, d = Abscheider.

Die einzelnen an der Reaktion teilnehmenden Stoffe werden nicht nur in dem für die Umsetzung benötigten Mengenverhältnis angewendet, oft erweist sich ein *Überschuß* an einer Komponente als vorteilhaft, um die Einstellung des Gleichgewichtes zu beschleunigen oder um die Reaktionswärme exothermer Prozesse störungsfrei abzuführen. Den nicht umgesetzten *Überschuß* leitet man im *Kreislauf* in den Prozeß zurück (siehe Abb. 2).

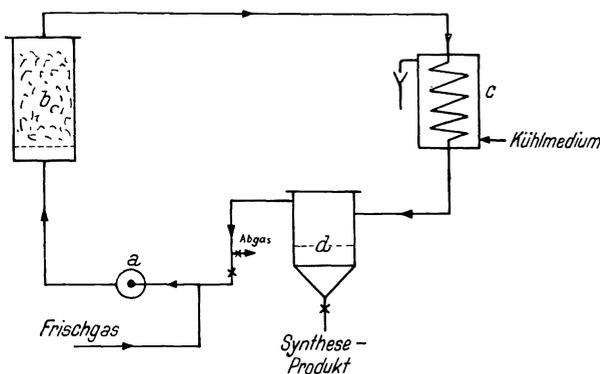


Abb. 2. Schema einer Kontaktapparatur mit Gaskreislauf. a = Gaspumpe. b = Kontaktofen mit fest angeordnetem Kontakt, c = Kühler, d = Abscheider.

Unter Umständen verwendet man nicht einen *Überschuß* an dem einen Reaktionspartner, sondern arbeitet unter *Zusatz* indifferenter Gase oder auch von *Dämpfen* des Umsetzungsproduktes, die als *Träger* im Kreislauf umgewälzt werden.

¹ Siehe auch H. DONSE: Chem. Fabrik 11, 133 (1938).

Die Erhitzung des Kontaktraumes auf die *Betriebstemperatur* erfolgt in der Regel durch Heizung mit Dampf, Gas, Elektrizität, wobei in letzterem Falle der im Kontaktraum fest angeordnete Katalysator selbst die Rolle des heizenden Widerstandes spielen kann¹.

Vielfach läßt man bei technischen Gaskatalysen die Umsetzung nicht in einem Zug bis zur Vollendung durchlaufen, man begnügt sich dann zunächst mit einem partiellen Umsatz, trennt nach dieser ersten Arbeitsstufe die gebildeten Reaktionsprodukte ab und führt die nicht umgesetzten Anteile entweder im Kreislauf zurück oder durch einen zweiten oder eventuell dritten Ofen. Dabei kann man auch nach dem Gegenstromprinzip arbeiten, indem man das Frischgas mit weniger aktivem älterem, das Restgas in nachfolgenden Stufen aber mit hochaktivem frischem Kontakt in Berührung bringt.

Typische katalytische Prozesse, bei denen lediglich *gas- oder dampfförmige Stoffe* umgesetzt werden, sind z. B.:

Hydrierung von Kohlenoxyd zu Methanol, höheren aliphatischen Alkoholen, gasförmigen, flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen,

Hydrierung von Ölen u. ä. in der Gasphase zu Benzenen,

Oxydation von Methanol zu Formaldehyd,

Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid,

Dehydratisierung von Äthylalkohol zu Äthylen,

Polymerisation niederer Olefine zu Polymerbenzin.

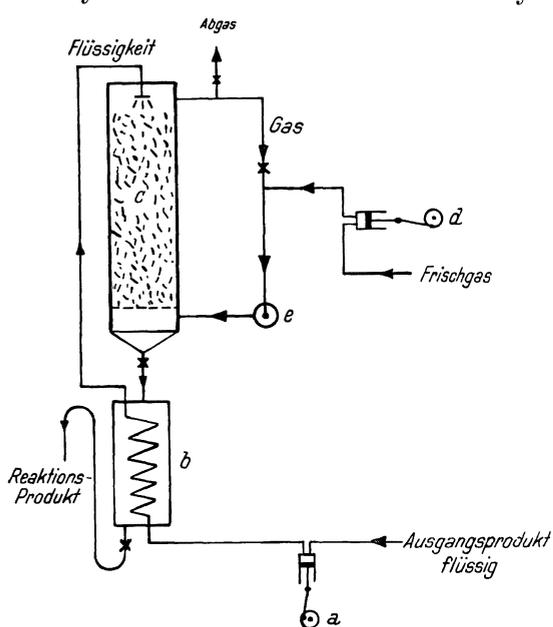


Abb. 3. Schema einer Kontaktapparatur für Katalysen zwischen Flüssigkeiten und Gasen.

a = Flüssigkeitspumpe, *b* = Wärmeaustauscher, *c* = Kontaktofen, *d* = Gaspumpe, *e* = Gasumlaufpumpe.

In solchen Fällen, bei denen gleichzeitig *gasförmige und flüssige* Stoffe an der Reaktion teilnehmen, gelangt der Katalysator entweder als feines Pulver in der Flüssigkeit suspendiert zur Anwendung, oder man läßt die Reaktionsflüssigkeit über den im Reaktionsraum fest eingebauten Kontakt rieseln, während man das reagierende Gas im Gleich- oder Gegenstrom zuführt (Abb. 3).

Die Verwendung *suspendierter Kontakte* hat den Vorteil, daß stets frischer und leistungsfähiger Katalysator in der Reaktion vorhanden ist, während bei fest angeordneten Kontakten nach deren Ermüdung ein Stilllegen und Öffnen der Öfen notwendig ist. Man wird also bei fest im Reaktionsraum angeordneten Kontakten möglichst solche mit langer Lebensdauer benützen. In dieser Hinsicht sind jene Ver-

fahren als Kombinationslösung zu betrachten, bei denen der geformte Katalysator im Maße der Abnahme seiner Leistungsfähigkeit unter Ergänzung durch frischen oder regenerierten Kontakt durch den Kontaktraum hindurchgeschleust wird².

¹ Siehe z. B. I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 498974 (1926).

² Siehe z. B. I.G. Farbenindustrie AG.: Amer. P. 2159140 (1935); E. P. 500366 (1937); DRP. 715066 (1938).

Als Katalysen zwischen *Gasen und Flüssigkeiten* seien genannt:

Härtung ungesättigter Fette durch katalytische Hydrierung,
Hydrierung von Ölen, Teeren und dergleichen in der Sumpffphase,
Anlagerung von Wasser an Acetylen,
Oxydation von Acetaldehyd zu Essigsäure,
Oxydation von Paraffin zu Fettsäuren.

Die Anwendung *fester Stoffe* als Substrat in technischen Katalysen läßt sich dadurch ermöglichen, daß man diese in Pulverform mit geeigneten Flüssigkeiten anreibt und diese Suspension, die auch den Katalysator enthält, in die Reaktionsapparatur einführt, wie dies bei der Kohlehydrierung in der Sumpffphase (siehe S. 629) der Fall ist.

Liegen die umzusetzenden Stoffe als *Flüssigkeiten* oder in *gelöster Form* vor, so wird der Katalysator durch intensives Rühren möglichst fein in ihnen verteilt.

Technische Katalysen, bei denen die reagierenden Stoffe als *Emulsionen* angewandt werden, finden bei den großtechnischen Verfahren zur *Polymerisation* von Mono- und Divinylverbindungen zu hochmolekularen Produkten statt.

Besondere Wichtigkeit besitzen bei der Ausführung katalytischer Verfahren die Maßnahmen zur *Aufrechterhaltung der Reaktionsbedingungen*. Die Einheitlichkeit der *stofflichen Verteilung* der an der Umsetzung beteiligten Stoffe im Kontaktraum wird durch gleichmäßige Lagerung des Katalysators über den ganzen Querschnitt des Ofens oder durch mehrere voneinander getrennte Schichten von Kontakten¹ erreicht. Im Falle der gleichzeitigen Anwesenheit gasförmiger und flüssiger Reaktionsteilnehmer wird dies durch Verwendung von porösen Platten oder von Füllkörpern oder durch Zerstäuben der Flüssigkeit in der Gasatmosphäre erleichtert.

Die Einhaltung der *optimalen Reaktionstemperatur*, sei es durch Abführung überschüssiger Reaktionswärme bei exothermen Prozessen oder durch Zufuhr von Wärme bei solchen mit negativer Wärmetönung, spielt für die betriebssichere Durchführung katalytischer Reaktionen eine ausschlaggebende Rolle. Würden bei den Umsetzungen mit positiver Wärmetönung — hierzu gehört die Mehrzahl der technischen Katalysen — die über die Deckung der Strahlungsverluste hinausgehenden Wärmemengen nicht durch geeignete Maßnahmen abgeführt werden, so würde mit der Überhitzung des Kontaktes dessen Wirksamkeit und Lebensdauer vermindert, darüber hinaus aber entsprechend der VANT' HOFFSchen Reaktionsisochore der Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes in der angestrebten Richtung entgegengearbeitet.

Welches Ausmaß die abzuführenden Wärmemengen bei großen Einheiten annehmen können, zeigen folgende Zahlen²:

Synthese von	Wärmebelastung je m ² Kontaktraum in kcal/Stunde
Methanol aus CO + H ₂	2 · 10 ⁶
Mittelöl aus trockener Braunkohle	0,11 · 10 ⁶
Benzin aus Mittelöl	0,22 · 10 ⁶

Die *Abführung der überschüssigen Wärmemengen* geschieht entweder *direkt* mit den den Kontaktraum verlassenden Reaktionsprodukten oder *indirekt* durch Übertragung der Wärme auf gut leitende, gekühlte Metallflächen. Sie kann auch durch Zuführung von kalten Reaktionsteilnehmern an den besonders durch Überhitzung gefährdeten Stellen der Apparatur erfolgen.

¹ Siehe BASF: DRP 119059 (1903).

² H. BÜTEFISCH: Chem. Fabrik 8, 227 (1935).

Die direkte Abführung der Wärme mit den den Ofen verlassenden Produkten wird durch entsprechende Regelung der Durchsatzgeschwindigkeiten, durch Verdünnen mit inerten Gasen (Trägergasverfahren siehe S. 623) oder auch durch Rückführung eines Teiles der Umsetzungsprodukte in den Prozeß erreicht. Aus energiewirtschaftlichen Gründen überträgt man diese abgeführten Wärmemengen in Wärmeaustauschern an frisch der Reaktion zugeführte kalte Ausgangsstoffe oder macht sie in Abhitzekeßeln zur Dampferzeugung nutzbar.

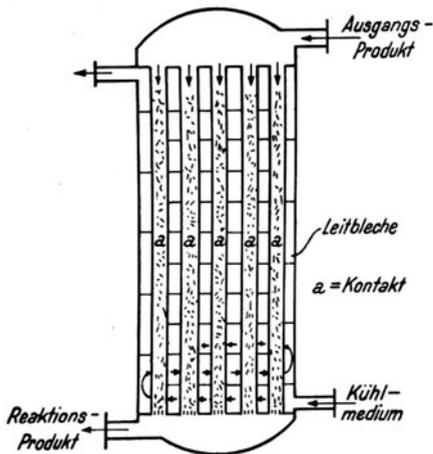


Abb. 4. Schema eines Röhrenkontaktofens.

Bei der indirekten Wärmeabführung zwingt die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Gasen und Dämpfen und auch der meisten Kontaktmassen zur weitgehenden Unterteilung des Kontaktraumes durch Einziehen von Röhren, Rippen usw., die von Kühlflüssigkeiten oder -gasen durch- oder umflossen werden (siehe Abb. 4), also zu Maßnahmen, durch welche die wärmeübertragenden Metall-

flächen vergrößert werden. Auch hierbei dient die abzuleitende Wärme meist zur Vorheizung der in die Reaktion eingehenden Stoffe.

Die Regulierung der Betriebstemperatur kann auch dadurch erfolgen, daß man die überschüssige Reaktionswärme zur Verdampfung eines Teiles der Heiz-

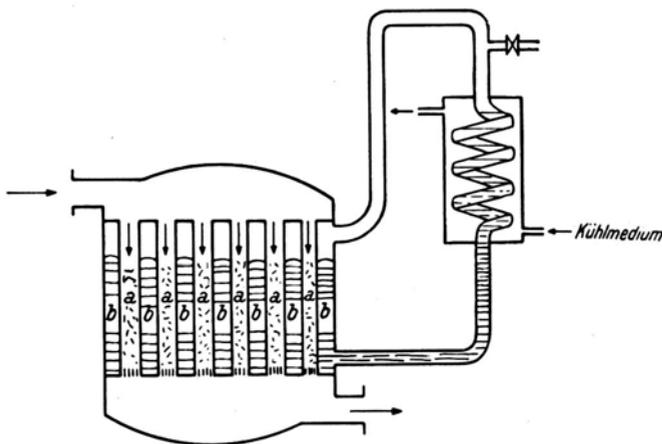


Abb. 5. Schema eines Kontaktofens mit Heizflüssigkeit.
a = Kontakt, b = Heizflüssigkeit.

flüssigkeit, z. B. Wasser, Quecksilber, Schwefel, Diphenyl, verwendet, so daß diese Wärmemengen durch die latente Verdampfungswärme gebunden werden. Durch entsprechende Einstellung des auf der Heizflüssigkeit lastenden Druckes oder durch verstärkte oder verminderte Rückkühlung der gebildeten Dämpfe kann die Ofentemperatur genau eingehalten werden (siehe Abb. 5).

Gelegentlich wird auch von der Kombination exothermer Prozesse mit solchen mit negativer Wärmetönung Gebrauch gemacht, so daß der erste Prozeß den Wärmebedarf des zweiten ganz oder teilweise decken kann und so die thermodynamisch ungünstig liegende Reaktion von der ersten mitgenommen wird (siehe S. 641).

Für die thermisch beanspruchten Teile der Kontaktapparaturen dürfen nur solche Baustoffe verwendet werden, welche die Katalyse nicht ungünstig beeinflussen. So sind beispielsweise bei der Hydrierung von Kohlenoxyd zu Methanol zur Auskleidung der heißen Reaktionsräume Metalle, wie die der Eisengruppe,

zu vermeiden¹, da gerade diese Metalle die unerwünschte Methanbildung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff katalysieren.

Von besonderer Wichtigkeit sind heute jene organischen Katalysen mit gasförmigen Reaktionsteilnehmern, die unter *erhöhtem Druck* vorgenommen werden. Vor allem werden *Hydrierungen* mit der im Ablauf der Reaktion eintretenden Volumkontraktion im Sinne des Prinzips des kleinsten Zwanges durch Anwendung erhöhter Drucke in der Einstellung des Gleichgewichtes in der gewünschten Richtung begünstigt und damit gleichzeitig der bei exothermen Reaktionen dieser Einstellung entgegenarbeitende Einfluß von Temperaturerhöhungen herabgemindert. Darüber hinaus ermöglicht die Anwendung erhöhter Drucke eine *Steigerung des Durchsatzes* und unter Umständen auch eine *Lenkung der Reaktion* in eine von der Umsetzung bei Atmosphärendruck abweichende Richtung (siehe Kohlenoxydhydrierung, Tabelle 2, S. 619).

Die *Zuführung der Reaktionsteilnehmer* in die unter hohem Druck stehenden Kontakträume erfolgt mit Hilfe von Kompressoren für Gase, von Pumpen und Pressen für Flüssigkeiten. Naturgemäß waren die größten technischen Schwierigkeiten dort zu überwinden, wo feste Stoffe in die Reaktionsräume eingebracht werden müssen (siehe S. 629).

Die Anwendung hoher Drucke von 200 und mehr Atmosphären, wie sie heute bei organischen Großsynthesen vorkommen, stellt außerordentliche Anforderungen an die *Baustoffe* der Anlagen. Es mußten Stähle entwickelt werden, die bei hohen Temperaturen dem Angriff der unter Hochdruck stehenden Gase und Dämpfe, z. B. der versprödenen und entkohlenden Wirkung von hochkomprimiertem Wasserstoff oder von zur Zunderbildung führenden Schwefelverbindungen standhalten². Für die hochbeanspruchten Bauteile der Apparatur wurden Sonderstähle geschaffen, die als veredelnde Legierungsbestandteile Cr, Ni, Si, Mo, W, Ti, V, Zr u. a. enthalten.

Bei der Entwicklung der großtechnischen katalytischen Verfahren wirkte sich die *Zusammenarbeit* von Chemiker, Physiker und Ingenieur außerordentlich wertvoll aus, treten doch nun an die Stelle der bis dahin in den organisch-chemischen Betrieben vorherrschenden einfachen, drucklosen Apparate, wie Rührgefäße, Fällbüten, Nutschen, Filterpressen u. a., komplizierte Anlagen mit Hochdruckkompressoren, stufenlos regelbaren Dosierungspumpen, Umlaufpumpen, riesigen Reaktionsöfen, Wärmeaustauschern usw.

Die Empfindlichkeit der meisten katalytischen Verfahren gegen Abweichungen von den einmal als günstig erkannten Reaktionsbedingungen macht die genaue *meßtechnische Überwachung* der Prozesse durch physikalische Instrumente, wie Thermoelemente, Manometer, Strömungsmesser, automatische Mengen- und Programmregler notwendig³.

Spezieller Teil.

Im nachfolgenden soll keine Technologie katalytischer organischer Verfahren gegeben werden, sondern nur auf die wesentlichsten katalytischen Gesichtspunkte hingewiesen werden. Um die innere Bindung zwischen den einzelnen Sachgebieten nicht zu zerreißen, werden die verschiedenen Verfahren im Zusammenhang mit ihren Ausgangsstoffen bzw. ihren Verwendungszwecken besprochen.

¹ Siehe z. B. I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 490248 (1923).

² Siehe H. VOLLBRECHT, E. DITTRICH: Chem. Fabrik 8, 193 (1935). — F. K. NAUMANN: Ebenda 11, 365 (1938). — H. J. SCHIFFLER, E. BAERLECKEN: Ebenda 11, 385 (1938).

³ Siehe u. a. P. GMELIN: Chem. Fabrik 11, 1, 109 (1938). — R. WITTE: Ebenda 11, 229 (1938).

I. Großtechnische Katalysen zur Gewinnung und Veredlung von Treibstoffen.

Die Entwicklung der modernen Technik der Treibstoffe ist weitgehend von *katalytischen Methoden* beherrscht, wobei die Verfahren zur Hydrierung von Kohlen, Teeren, Ölen, von Kohlenoxyd, zur katalytischen Veredlung von Kohlenwasserstoffen durch Spalten an Kontakten, durch Polymerisieren, Alkylieren, Isomerisieren und Aromatisieren im Vordergrund des technischen Interesses stehen.

1. Verfahren zur katalytischen Hydrierung.

Ausgangspunkt für die Verwendung katalytischer Hydriermethoden¹ in der Treibstofftechnik war der mächtige Anstoß, den die technisch glückliche Lösung der Bindung des atmosphärischen Stickstoffs in der Ammoniakhochdrucksynthese (BASF) gefunden hatte, standen doch nun neben leistungsfähigen und betriebssicheren Hochdruckapparaturen auch Verfahren zur Verfügung, die notwendigen riesigen Mengen Wasserstoff zu wirtschaftlich günstigen Preisen zu erzeugen.

Wie groß diese *Wasserstoffmengen* bei katalytischen Großprozessen sind, zeigen folgende Zahlen²:

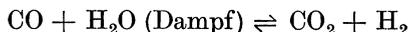
Tabelle 3.

	m ³ Wasserstoff je t Endprodukt
Hydrierung von Kohle zu Benzin	etwa 2500
Hydrierung von Kohlenoxyd zu Methanol	etwa 1400

Zum Vergleich seien einige weitere technische Hydrierungen erwähnt:

Hydrierung von Naphthalin zu Tetrahydronaphthalin	etwa 380 ÷ 400
Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanol	etwa 700
Härtung ungesättigter Fette	etwa 50 ÷ 100
Hydrierung von Stearinsäure zu Octodecylalkohol	etwa 150 ÷ 200

Bei der großtechnischen Herstellung von *Wasserstoff*³ finden katalytische Verfahren zur Konvertierung von Wassergas (C. BOSCH und W. WILD 1915)⁴ an Kontakten aus aktivierten Eisen- oder Eisenoxydmassen nach der bekannten Wassergasgleichung:



Verwendung. Von großer Bedeutung ist ferner auch die Verarbeitung gasförmiger Kohlenwasserstoffe auf Wasserstoff, bzw. Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemische⁵. Das letztere Verfahren, das vor allem dort technisch wichtig ist, wo bei großem Wasserstoffverbrauch billige Kohlenwasserstoffgase (Erdgas, Hydrier- und Raffinationsabgase) zur Verfügung stehen, setzt diese mit Wasserdampf an Katalysatoren, wie aktivierten Nickelkontakten oder solchen, die Eisen, Chrom, Kupfer u. a. enthalten, zu Wasserstoff und Kohlenoxyd bzw. Kohlendioxyd um.

¹ Siehe BASF: DRP. 415 686 (1923); I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 544 665, 565 880 (1923).

² Siehe C. BOSCH: Chem. Fabrik 7, 2 (1934).

³ Siehe B. WAESER: Chem. Fabrik 12, 189 (1939). — Siehe auch P. DOLCH: Wassergas. Leipzig 1936.

⁴ BASF: DRP. 279 582, 292 615 u. Zus. (1913). — Siehe auch A. VAN DER WERTH: Chemiker-Ztg. 59, 276 (1935).

⁵ G. SCHILLER: Chem. Fabrik 11, 505 (1938).

2. Hochdruckhydrierung von Kohlen, Ölen und Teeren¹.

(I.G.-BERGIUS-Verfahren).

Von allen zur großtechnischen Durchführung gelangten organischen katalytischen Verfahren hat die hydrierende Veredlung von Kohle (Stein- und Braunkohle), Kohleextrakten, Teeren verschiedener Herkunft, Rohölen (Erdöle, Schieferöle), Asphalten, Destillations- und Spaltrückständen der Erdölverarbeitung die größten Schwierigkeiten gemacht, handelt es sich doch darum, hochmolekulare, meist unreine und schwefelhaltige Rohstoffe, die zudem im Falle der Kohle in fester, aschehaltiger Form vorliegen, bei hohen Drucken und Temperaturen in kontinuierlichen Anlagen hydrierend zu verarbeiten.

Diese Arbeiten, mit dem Ziele, Kohle zu „verflüssigen“, waren 1910 von F. BERGIUS erfolgreich begonnen worden und seit 1925 nach Auffindung leistungsfähiger Katalysatoren von der I. G. Farbenindustrie AG. unter Verwertung ihrer bei der Ammoniak- und Methanolsynthese gewonnenen Erfahrungen auf dem Gebiete der Hochdruckhydrierung zur Betriebsreife entwickelt worden.

Bei der Hydrierung, die bei Wasserstoffdrucken von 200 und mehr Atmosphären und Temperaturen von 300 ÷ 500° vorgenommen wird, müssen die in hochmolekularer Form vorliegenden Rohstoffe, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und unter Umständen ascheförmige Bestandteile enthalten, unter *Anlagerung von Wasserstoff* und Entfernung aller Fremdbestandteile zu *relativ niedermolekularen*, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Produkten *abgebaut werden*. Neben diesen Reaktionen, die in keiner Weise eindeutig in Formeln wiedergegeben werden können, laufen auch rein physikalische Prozesse, wie Lösungs- und Diffusionsvorgänge des Druckwasserstoffs in den Kohlenwasserstoffen einher.

Die beiden Hauptvorgänge der Hochdruckhydrierung hochmolekularer Ausgangsstoffe — im wesentlichen endotherm verlaufende *Spaltung in kleinere Bruchstücke* und exotherme *Hydrierung* derselben — müssen in einem geeigneten, den *Charakter der Endprodukte* bestimmenden Verhältnis zueinander stehen. Es konnten auch Kontakte entwickelt werden, die die eine oder andere Reaktion in bevorzugtem Maße beschleunigen, wobei die Art ihrer Anwendung von den zu behandelnden Rohstoffen abhängt. Bei der Verarbeitung fester oder sehr hochsiedender Ausgangsmaterialien erfolgt das Verfahren in zwei Stufen: In der ersten, der *Sumpffphase*, bei der beispielsweise fein gemahlene Kohle in einem aus vorhergehenden Prozessen gewonnenen Schweröl (Anreibeöl) suspendiert wird, arbeitet man mit mehr spaltenden Katalysatoren, mit denen das Hydriergut imprägniert wird oder die in dem letzteren fein verteilt sind. Man erreicht einen etwa 95% betragenden Abbau der Kohlesubstanz. Für die darauffolgende, mit fest eingebauten Katalysatoren arbeitende *Gasphase*, in der die in der ersten Stufe erzeugten Bruchstücke (Mittelöle) neben einer weiteren Aufspaltung vor allem aufhydriert werden, wurden bemerkenswerterweise gerade in Sulfiden von Metallen der VI. Gruppe des periodischen Systems² betriebssichere Kontakte gefunden. Diese Zerlegung des ganzen Verfahrens in zwei Stufen

¹ Siehe C. BOSCH: Chem. Fabrik 7, 1 (1934). — C. KRAUCH, M. PIER: Angew. Chem. 44, 953 (1931). — M. PIER: Chem. Fabrik 8, 45 (1935); Chemiker-Ztg. 59, 9, 37 (1935); Öl und Kohle 1, 47 (1933); 13, 622, 916 (1937); Angew. Chem. 51, 603 (1938); Trans. Faraday Soc. 35, 967 (1939) u. a. O. — H. BÜTEFISCH: Chem. Fabrik 8, 227 (1935). — E. GALLE: Petroleum 34, Nr. 19, 1 (1938). — Zahlreiche Patente von F. BERGIUS, I. G. Farbenindustrie AG. und Intern. Hydrogenation Patents Cy Ltd.

² Siehe E. GALLE: Petroleum 31, Nr. 8, 1 (1935). — Siehe auch O. FUCHS, H. BRENDLEIN: Angew. Chem. 52, 49 (1939).

mußte deshalb getroffen werden, weil bei der Verarbeitung sehr hochsiedender oder überhaupt nicht verdampfbarer Rohstoffe die Wirksamkeit fest angeordneter Katalysatoren durch Bildung hochmolekularer Kondensationsprodukte auf den Oberflächen sehr bald verschlechtert wird.

3. Hydrierung von Kohlenoxyd.

Wie schon erwähnt, stellt die *Hydrierung des Kohlenoxyds* ein Musterbeispiel für die technischen Möglichkeiten der selektiven Katalyse dar (siehe Tabelle 2).

Arbeiten von P. SABATIER und J. B. SENDERENS¹ hatten gezeigt, daß die drucklose Umsetzung von Kohlenoxyd und auch von Kohlendioxyd mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickelkontakten zur Bildung von Methan führt. Im Jahre 1913 wurde dann von A. MITTASCH und CHR. SCHNEIDER (BASF)² die für die ganze weitere Entwicklung dieses in der Folgezeit so wichtig gewordenen Gebietes der technischen Katalyse grundlegende Feststellung gemacht, daß bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds unter *Druck* an verschiedenen Kontaktmassen nicht Methan entsteht, sondern flüssige Produkte, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Säuren usw. Im Jahre 1923 gelang dann die großtechnische Synthese des Methylalkohols³ (A. MITTASCH, M. PIER u. a.).

Synthese des Methanols. Die *Hydrierung von Kohlenoxyd zu Methylalkohol*⁴ findet bei Drucken von etwa 200 Atmosphären und Temperaturen von 200 ÷ 400° an Mehrstoffkontakten statt, die aus mit schwer reduzierbaren Metalloxyden aktivierten Zinkoxydmassen oder aus Kupfer bestehen⁵. Wesentlich für die technische Durchführung der Methanolsynthese ist, daß das verwendete Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch keinen Schwefel (Kohlenoxysulfid) und keine flüchtigen Metallcarbonyle enthält, da letztere bei der Reaktionstemperatur durch thermische Spaltung zur Abscheidung von Metallen führen, die die unerwünschte Methanbildung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gleichzeitiger Verrußung der Kontakte beschleunigen.

Das am Kontakt entstandene Methanol wird vor Erreichung hoher Konzentrationen durch Kondensation aus dem Gas entfernt und die nicht umgesetzten Gase in den Prozeß zurückgeleitet. Der anfallende Methylalkohol ist nach der Destillation praktisch rein und wasserfrei und hat den Methylalkohol der Holzverkohlung weitgehend vom Markte verdrängt.

Unter Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen, wie erhöhter Verweilzeiten des Gasmisches am Kontakt, Verwendung von kohlenoxydreicherem Synthesegasen und von modifizierten Zinkoxydkontakten, werden auch *höhermolekulare aliphatische Alkohole*⁶, wie Isobutanol, gebildet, die als Veresterungskomponenten für Lösungsmittel und als Zwischenprodukte technisch wertvoll sind.

Synthese von Kohlenwasserstoffen durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd (FISCHER-Synthese). Nach vorausgehenden Druckhydrierungsversuchen, die

¹ Siehe P. SABATIER: Die Katalyse in der organischen Chemie. Leipzig 1927.

² BASF: DRP. 293 787 (1913) und Zusätze.

³ Zur Geschichte der Methanolsynthese siehe Chemiker-Ztg. 49, 463, 564 (1925); Angew. Chem. 40, 166 (1927).

⁴ Siehe A. MITTASCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 18 (1926). — E. BIRK, R. NITSCHMANN: Metallbörse 19, 1350ff. (1929). — C. BOSCH: Chem. Fabrik 7, 1 (1934). — H. BÜTEFISCH: Ebenda 8, 227 (1935).

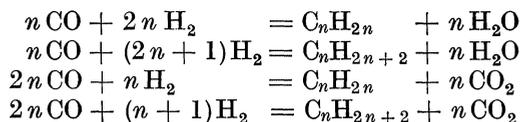
⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 415 686, 565 880 (1923) u. a.

⁶ E. BERL, R. BEMMANN: Angew. Chem. 44, 34 (1931). — G. D. GRAVES: Ind. Engng. Chem. 23, 1381 (1931). — Siehe auch I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 441 433 (1923) u. a.

zu Gemischen von sauerstoffhaltigen Hydrierungsprodukten (Synthol) führten, aus denen durch thermische Behandlung sich Kohlenwasserstoffe (Synthin) herstellen ließen¹, fanden FR. FISCHER und H. TROPSCH (K.W.I. für Kohleforschung, Mülheim-Ruhr), daß die Hydrierung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff an bestimmten Kontakten auch bei gewöhnlichem oder bei wenig erhöhtem Druck bei etwa 200° vorgenommen werden kann und daß sich dabei nur noch Kohlenwasserstoffe und keine sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte bilden (1925)².

Für die Übertragung dieser Erkenntnis in die Technik war die Schaffung von *hochaktiven Katalysatoren* notwendig, die die *drucklose* Hydrierung des Kohlenoxyds schon bei so niederen Temperaturen genügend beschleunigen, daß noch keine nennenswerte Methanbildung eintritt. Solche Kontakte wurden in den Metallen der Eisenreihe, vor allem in kobalthaltigen Katalysatoren, gefunden, die mit Zusätzen von Metalloxyden (Alkalien, Magnesium-, Zink-, Aluminium-, Chrom-, Thoroxyd u. a.) aktiviert und auf Trägerstoffe wie Kieselgur aufgebracht sind.

Die in der Hydrierung des Kohlenoxyds besonders wichtige *Reaktionslenkung* kommt auch darin zum Ausdruck, daß je nach dem Kontakt entsprechend den Gleichungen³:



der Sauerstoff des Kohlenoxyds entweder als Wasser (vorwiegend bei Ni- und Co-Kontakten) oder als Kohlendioxyd (vorwiegend bei Fe-Kontakten) in den Abgasen erscheint.

FISCHER und TROPSCH⁴ nehmen an, daß aus dem Kohlenstoff des Kohlenoxyds zunächst mit dem Grundmetall des Katalysators (Co, Ni, Fe) kohlenstoffreiche Carbide entstehen, die dann durch den Wasserstoff des Synthesegases intermediär unter Rückbildung des metallischen Zustandes reaktionsfähige Methylengruppen bilden. Diese CH₂-Gruppen sollen sich dann im weiteren Reaktionsverlauf zu verschiedenen langen Polymethylenketten zusammenschließen, die entweder durch Hydrierung gesättigte Kohlenwasserstoffe geben oder sich in Olefine umlagern. Dabei ist es für das Ergebnis der Hydrierung von grundsätzlicher Bedeutung, daß die Geschwindigkeit der Polymerisation der Methylengruppen größer ist als die Geschwindigkeit der Hydrierung, da sonst die bei einfachen Nickelkontakten und bei hohen Reaktionstemperaturen begünstigte Methanbildung in den Vordergrund tritt.

Bei der sehr großen Giftempfindlichkeit der hochaktiven Kontakte müssen die Synthesegase weitgehend (bis auf etwa 0,2 g S/100 cbm) von anorganisch und organisch gebundenem Schwefel befreit werden; allerdings bringt dieser Aufwand den Vorteil, daß die erzeugten Produkte schwefelfrei sind.

¹ Brennstoff-Chem. 4, 276 (1923); 5, 201, 217 (1924); 8, 165 (1927).

² FR. FISCHER und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 830, 832, 923 (1926); Brennstoff-Chem. 7, 97 (1926); 9, 21 (1928); 11, 489 (1930); 12, 225 (1931); 13, 61, 428, 461 (1932); 14, 3 (1933); 16, 1 (1935); 17, 24 (1936). — Siehe auch F. MARTIN: Chem. Fabrik 12, 233 (1939). — F. ROSENDAHL: Naturwiss. 24, 254 (1936). — E. BERL, K. JÜNGLING: Angew. Chem. 43, 435 (1930). — S. R. CRAXFORD: Trans. Faraday Soc. 35, 946 (1939). — FR. FISCHER, H. TROPSCH: DR.P. 484337 u. Zus. 531004 (1925). — Ruhrchemie: F. P. 843305 (1937) u. a.

³ FR. FISCHER und Mitarbeiter: Brennstoff-Chem. 13, 428 (1932).

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 832 (1926); Brennstoff-Chem. 13, 428 (1932). — Siehe auch S. R. CRAXFORD: Trans. Faraday Soc. 35, 946 (1939).

Da, wie schon erwähnt, die Synthese von Kohlenwasserstoffen nach FR. FISCHER wegen der Gefahr der Methanbildung an einen ziemlich engen *optimalen Temperaturbereich* gebunden ist, muß besondere Sorgfalt auf die Abführung der etwa ein Fünftel der Verbrennungswärme des Synthesegases betragenden Reaktionswärme durch Kühlung des Kontakts verwandt werden. Da innerhalb dieses Bereiches auch die jeweils günstigsten *Bildungstemperaturen* der einzelnen Kohlenwasserstoffe verschieden hoch liegen, kann durch Einhaltung bestimmter Temperaturen auch das *Mengenverhältnis* der Kohlenwasserstoffe in gewissen Grenzen verändert werden; so wird die Bildung sehr hochmolekularer Kohlenwasserstoffe durch besonders niedere Temperaturen begünstigt¹.

Die Bildung von festen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die in untergeordnetem Maße stets eintritt, wird durch Verwendung von rutheniumhaltigen Kontakten oder auch durch Anwendung von mäßig hohen Drucken von etwa 5 ÷ 20 at (Mitteldruckverfahren)² gesteigert werden, so daß sich hier die technische Möglichkeit einer Paraffinsynthese auf der Grundlage der Kohlenoxydhydrierung ergibt.

Die chemische Natur der gebildeten Kohlenwasserstoffe läßt sich auch durch die Zusammensetzung des Synthesegases variieren; Gase mit höherem Kohlenoxydgehalt führen so zu Reaktionsprodukten, in denen gesteigerte Mengen von Olefinen enthalten sind³.

4. Katalytische Verfahren der Aufarbeitungs- und Veredelungstechnik natürlicher und synthetischer Kohlenwasserstoffe.

Während bis vor nicht allzu langer Zeit die Aufarbeitung des natürlichen Erdöls sich im wesentlichen einer bis ins Feinste entwickelten Destillationstechnik und der Methoden des thermischen Spaltens (Kracken) bedingen, dringen seit einigen Jahren immer mehr katalytische Arbeitsverfahren, wie Hochdruckhydrierung von Ölen, katalytisches Spalten, Polymerisieren, Dehydrieren, Alkylieren, Isomerisieren, Aromatisieren u. a., in dieses Gebiet ein⁴ (siehe Tabelle 4). Mitbestimmend für diese Entwicklung war die Tatsache, daß bei den bisher geübten Verfahren der Erdölverarbeitung das Mengenverhältnis der anfallenden Produkte nicht im Einklang mit den Bedürfnissen des Marktes stand.

Die erdölverarbeitende Industrie bedient sich des ursprünglich für die Überführung von Kohle und Teeren in Treibstoffe (siehe S. 629) entwickelten *Hochdruckhydrierverfahrens*, um aus hochsiedenden Petroleumfraktionen siedegerechte Motorbenzine zu gewinnen. Diese Methode des hydrierenden Spaltens an festangeordneten Kontakten erwies sich in der Ausbeute den übrigen Krackverfahren überlegen. Darüber hinaus finden katalytische Hydrierverfahren auch Verwendung zur Verbesserung des Temperatur-Viskositäts-Verhaltens von Schmierölen, zur Raffination von Rohbenzinen und -benzolen.

Zum *katalytischen Spalten* hochsiedender Öle, wie Gasöle, oder auch von Destillationsrückständen zu niedrig siedenden, für Otto-Motoren geeigneten

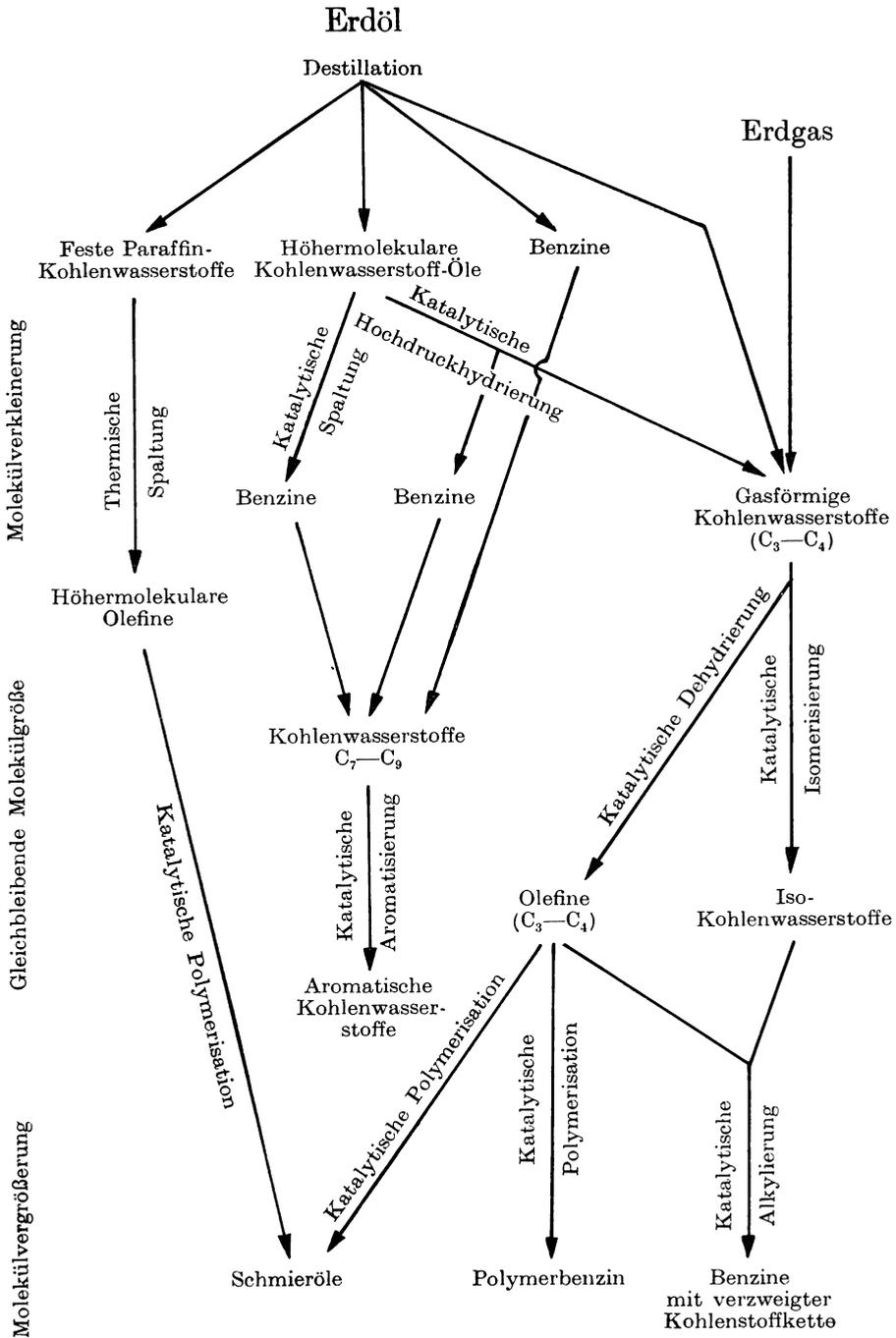
¹ Ruhrchemie: Siehe F. P. 824216 (1936).

² FR. FISCHER und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1330 (1927); Brennstoff-Chem. **12**, 365 (1931); **20**, 41, 221, 247 (1939). — H. PICHLER: Brennstoff-Chem. **19**, 226 (1938). — Studien- und Verwertungsges. m. b. H.: F. P. 824893 (1936) u. a.

³ Siehe W. W. MIDDLETON: E. P. 509325 (1938).

⁴ C. KRAUCH: Petroleum **25**, 699 (1929). — A. L. FOSTER: Nat. Petrol. News **31**, R 123 (1939). — E. UMLAUF: Petroleum **35**, 425 (1939); Kraftstoffe **17**, 74 (1941). — B. KWAL: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **36**, 228 (1939). — Siehe auch Kohlenwasserstofftagung April 1939, Trans. Faraday Soc. **35**, 806ff. (1939). — H. FIELD: Oil Gas J. **38**, Nr. 27, 110 (1939).

Tabelle 4
Katalytische Verfahren der Verarbeitung und Veredelung von Erdöl.



Leichttreibstoffen, z. B. nach dem HOUDRY-Verfahren¹, dienen Katalysatoren auf der Basis von säureaktivierten Aluminiumsilikaten oder auch von Oxyden verschiedener Metalle. Durch Verwendung dieser Katalysatoren gelingt es, die Spaltung bei wesentlich tieferen Temperaturen (400–600°) als bei rein thermischen Krackverfahren durchzuführen, wodurch Verluste durch Koksbildung und erhöhte Gasbildung fortfallen. Dabei treten, wie bei allen stärkeren thermischen Beanspruchungen von Kohlenwasserstoffen, auch Veränderungen in der Konstitution der Kohlenwasserstoffe ein (Isomerisierung, Aromatisierung), die wegen der Bildung von verzweigten und ringförmigen Kohlenwasserstoffen mit günstigem motorischen Verhalten erwünscht sind.

Wie auch bei anderen katalytischen Verfahren der Erdölverarbeitung, geht auch beim katalytischen Spalten die Tendenz dahin, durch Verwendung möglichst engbegrenzter Fraktionen als Ausgangsstoffe möglichst stets bei den diesen eigenen optimalen Bedingungen zu arbeiten².

Gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, vor allem die in den Abgasen der Erdölverarbeitung (Spalt-, Krack-, Stabilisierungsanlagen) oder auch in Erdgasen enthaltenen niederen Methanhomologen können durch *katalytische Dehydrierung* unter Abspaltung von Wasserstoff in die entsprechenden Olefine übergeführt werden³, die wertvolle Ausgangsstoffe für weitere Umsetzungen darstellen. Als Katalysatoren sind hierzu Substanzen wie Kupfer, aktivierte Kohle oder Tonerde, Chromoxyd und Gemische dieser Stoffe geeignet. Diese Verfahren können aber auch zur Erhöhung des Olefingehaltes und damit zur Verbesserung der Oktanzahlen von Treibstoffen dienen⁴.

Die tiefergreifende *Aromatisierung* gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit 6–9 C-Atomen, bei der Dehydrierungs- und Ringschlußreaktionen gemeinsam stattfinden, geht an oxydischen Kontakten der Metalle der V. und VI. Gruppe des periodischen Systems (V, Mo, Cr) vor sich; so lassen sich Hexan und Hexen bei kurzen Verweilzeiten mit guten Ausbeuten zu Benzol cyclisieren⁵.

Durch *Polymerisation* der in den Abgasen der Erdölraffinerien vorhandenen oder durch katalytische Dehydrierung erhältlichen gasförmigen Olefine an sauer reagierenden Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Phosphaten, bei Temperaturen von 120–260° erhält man flüssige, im Siedebereich des Benzins übergehende Kohlenwasserstoffe (Polymerbenzin)⁶, die sich durch gutes Verhalten im Motor auszeichnen.

Zu wesentlich höhermolekularen Polymerisationsprodukten von *schmierölartigem Charakter* gelangt man, wenn man Olefine mit Hilfe von Katalysatoren vom FRIEDEL-CRAFTS-Typ, wie Aluminiumchlorid, kondensiert⁷. Durch die

¹ Siehe E. HOUDRY und Mitarbeiter: Nat. Petrol. News **30**, R 570 (1938). — Siehe auch Ref. in Brennstoff-Chem. **20**, 93 (1939). — G. EGLOFF und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **61**, 3571 (1939).

² Siehe G. EGLOFF und Mitarbeiter: The Cracking Art in 1937. Universal Oil Prod. Cy, Booklet 225, Chicago 1937.

³ Siehe J. BURGİN u. a.: Nat. Petrol. News **30**, R 432 (1938). — A. V. GROSSE u. a.: Oil Gas J. **38**, Nr. 28, 53 (1939).

⁴ Siehe Universal Oil Prod. Cy: E. P. 498247 (1937).

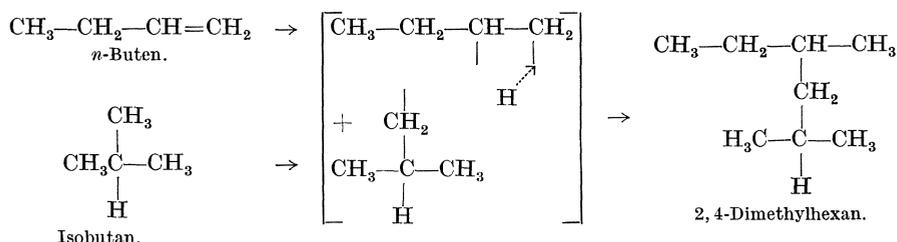
⁵ B. MOLDAVSKIJ, H. KAMUSCHER: Chem. Zbl. **1936 II**, 2339. — H. KOCH: Brennstoff-Chem. **20**, 1 (1939). — H. S. TAYLOR, J. TURKEVICH: Trans. Faraday Soc. **35**, 931 (1939).

⁶ V. N. IPATIEFF u. a.: Ind. Engng. Chem. **27**, 1067, 1077 (1935); **28**, 684, 860 (1936); siehe auch Brennstoff-Chem. **16**, 312 (1935). — R. HEINZE: Chem. Fabrik **9**, 109 (1936). — A. WACHTER: Ind. Engng. Chem. **30**, 822 (1938). — Siehe auch F. JOSTES, J. CRONJÉ: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2335 (1938).

⁷ M. PIER: Chemiker-Ztg. **59**, 937 (1935). — A. HAGEMANN: Erdöl und Teer **7**, 464, 478 (1931). — M. OTTO: Brennstoff-Chem. **8**, 321 (1927).

Möglichkeit, verschiedenartige Olefine dieser Reaktion zu unterwerfen, lassen sich Schmieröle mit den einzelnen Verwendungszwecken angepaßten Eigenschaften, wie Flammpunkt, Temperatur-Viskositäts-Verhalten, herstellen.

Unter dem Einfluß hochprozentiger Schwefelsäure oder auch von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Chlorwasserstoff gelingt es, die in der aromatischen Reihe schon lange bekannte Reaktion der *katalytischen Alkylierung* in die aliphatische Chemie zu übertragen¹. Man kondensiert isoparaffinische Kohlenwasserstoffe (Isobutan), welche aus den entsprechenden unverzweigt gebauten Kohlenwasserstoffen durch *katalytische Isomerisation*², z. B. mit Aluminiumchlorid, hergestellt werden können, mit Olefinen bei niederen Temperaturen zu gesättigten Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kohlenstoffkette. Diese Alkylierungsreaktion läßt sich etwa durch folgendes Gleichungsschema wiedergeben³:



II. Technische katalytische Verfahren in der Fettchemie.

In der technischen Fettchemie haben sich drei im großen durchgeführte katalytische Verfahrensgebiete herausgebildet: Die mit dem Namen von W. NORMANN aufs engste verknüpfte katalytische Hydrierung ungesättigter pflanzlicher und tierischer Fette (*Fetthärtung*), die neuerdings für die Herstellung von modernen Textilhilfsmitteln (Fettalkoholsulfonate) große Bedeutung gewinnende Hydrierung der Carboxylgruppe der Fettsäuren zur *Alkoholgruppe* und endlich die katalytische Oxydation hochmolekularer aliphatischer Kohlenwasserstoffe zu Fettsäuren (*Paraffinoxidation*).

1. Katalytische Hydrierung von Fetten.

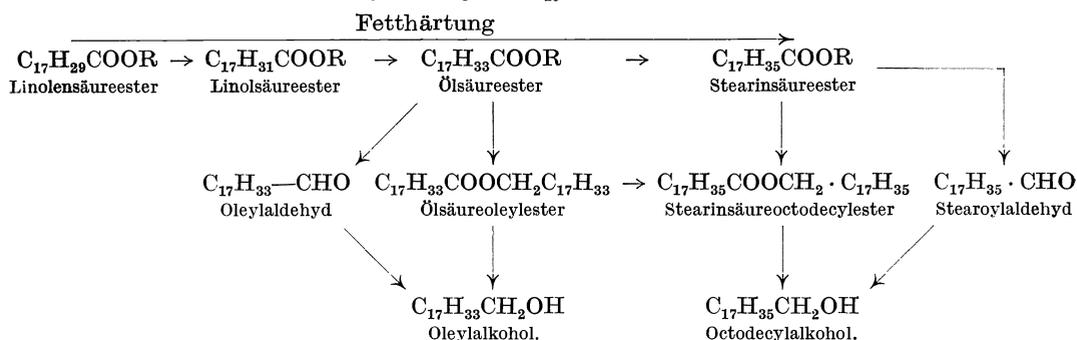
Die *katalytische Hydrierung von Fetten* bzw. Fettsäuren oder deren Estern mit einwertigen Alkoholen, wie sie nach den beiden ersten Verfahren technisch ausgeübt wird, ist ein weiteres charakteristisches Beispiel für die Möglichkeiten, die durch die Lenkung einer katalytisch zu beeinflussenden Reaktion erzielt werden können (siehe Tabelle 5). Je nach den Arbeitsbedingungen und dem angewendeten Katalysator lassen sich einerseits ungesättigte Fette ganz oder teilweise unter Beibehaltung ihrer Glyceridstruktur nur an den Doppelbindungen mit Wasserstoff absättigen (Fetthärtung), andererseits kann aber die Hydrierung von Fettsäuren und deren Estern vor allem durch Anwendung hoher Wasserstoffdrucke auch so geleitet werden, daß die Carboxylgruppe zur primären Alkoholgruppe reduziert wird. Wohl tritt bei dieser Reaktion im allgemeinen bei der Verwendung ungesättigter Fettsäureester als Ausgangsmaterial gleichzeitig eine Hydrierung ihrer Doppelbindungen ein, aber es wurden Verfahren ent-

¹ Siehe F. BIRCH, A. E. DUNSTAN u. a.: Ind. Engng. Chem. **31**, 884, 1079 (1939); siehe auch Trans. Faraday Soc. **35**, 1013 (1939). — V. N. IPATIEFF u. a.: J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1616 (1935); **58**, 913 (1936); **59**, 720 (1937). — E. W. GARD, A. L. BLOUNT, K. CORPI: Oil Gas J. **38**, Nr. 31, 42, Nr. 32, 46 (1939).

² Siehe z. B. Universal Oil Prod. Cy: F. P. 823 595 (1937).

³ E. W. GARD, A. L. BLOUNT, K. CORPI: Oil Gas J. **38**, Nr. 31, 42 (1939).

wickelt, bei denen die Hydrierung der Carboxylgruppe unter Erhaltung der Doppelbindungen vorgenommen werden kann.

Tabelle 5. Hydrierung der C_{18} -Fettsäuren bzw. ihrer Ester.

Man kann die Hydrierung auch so leiten, daß nicht der Fettalkohol als Endprodukt entsteht, sondern der entsprechende Aldehyd.

Die Fetthärtung mit dem Ziele¹, flüssige pflanzliche und tierische Fette in eine für den menschlichen Genuß geeignetere Form zu bringen, bedient sich fast ausschließlich der Nickelkatalysatoren, die meist durch Reduktion von auf Kieselgur niedergeschlagenem Nickelcarbonat mit Wasserstoff in Drehtrommeln oder Tellerröstöfen oder durch thermische Zersetzung von Nickelformiat hergestellt und in fein verteilter Zustand in dem zu hydrierenden Öl (etwa 0,5–1 % Kontaktmetall, bezogen auf das Öl) angewendet werden. Die Öle werden in einer der Hydrierung vorausgehenden Reinigung von Wasser, freier Säure und Schleimstoffen, die die Wirkung des Katalysators beeinträchtigen würden, befreit. Bei sehr reinen Ölen können die Nickelkatalysatoren bis 200mal wiederverwendet werden.

An Stelle von suspendierten Kontakten arbeiten andere Verfahren mit fest angeordneten Kontakten, z. B. auf stückigen Trägern niedergeschlagenem Nickel² oder mit Nickeldrahtnetzen oder Nickelwolle, die durch anodische Oxydation mit nachfolgender Reduktion im Wasserstoffstrom aktiviert werden (Verfahren von BOLTON-LUSH)³.

Die Härtungstemperaturen schwanken je nach dem Verfahren zwischen 170° und 250°. Man führt die Fetthärtung, die bei mehrfach ungesättigte Fettsäurereste enthaltenden Ölen entsprechend der in der Reihe Linolen- → Linol- → Öl- → Stearinsäure abnehmenden Hydriereschwindigkeit stufenweise vor sich geht, nicht bis zur völligen Absättigung (Jodzahl 0) durch, sondern nur so weit, daß die gehärteten Produkte eine für die Margarineindustrie geeignete schmalzartige Konsistenz besitzen.

Arbeitet man nicht wie bei der Fetthärtung unter Anwendung von Wasserstoffdrucken von wenigen Atmosphären, sondern mit solchen von etwa 200 Atmosphären und Temperaturen von 200–350°, so läßt sich die Carboxylgruppe von

¹ W. NORMANN: Chemiker-Ztg. 59, 253 (1935); Fette u. Seifen 44, 330 (1937); 45, 664 (1938). — H. SCHÖNFELD: Hydrierung der Fette. Berlin 1932. — Siehe auch K. SCHNEIDER: Fettchem. Umschau 41, 204 (1934). — L. UBELOHDE, TH. SVANOE: J. angew. Chem. 32 I, 257, 269, 276 (1919). — Leprince & Sivecke (W. NORMANN): DRP. 141029 (1902). — A. PFÄNDER: Fette u. Seifen 44, 439 (1937). — A. BÖMER: Seifensieder-Ztg. 39, 977, 1004 (1912). — K. H. BAUER, W. HERZOG: Fette u. Seifen 46, 203 (1939).

² Siehe z. B. E. ERDMANN: DRP. 211669 (1907).

³ W. NORMANN: Fettchem. Umschau 33, 161 (1926). — L. M. MANDELSTAM: Fette u. Seifen 45, 251 (1938).

Fettsäureestern fast quantitativ unter Bildung von *Fettalkoholen* zur primären Alkoholgruppe hydrieren¹. Die hierzu verwendeten Katalysatoren bestehen meist aus Nickel, Kobalt, Kupfer, ferner sind auch Mehrstoffkatalysatoren, wie Cu-, Zn-, Cd-haltige Chromitkontakte, in Verwendung. Unterbricht man die Hydrierung, wenn die Verseifungszahl auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Wertes gesunken ist, so erhält man Ester aus der angewandten Fettsäure und dem gebildeten Fettalkohol. Die Hydrierung kann aber vor allem durch Anwendung hoher Temperaturen (etwa 400°) und niedrigerer Wasserstoffdrucke (etwa 100 at) auch über die Alkoholstufe hinaus bis zum Paraffinkohlenwasserstoff gehen.

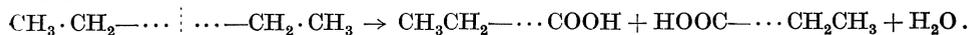
Die Hochdruckhydrierung von Fettsäuren bzw. ihrer Ester wurde auch auf Dicarbonsäuren (z. B. Adipinsäureester → 1,6-Hexamethylenglykol), auf natürliche Harzsäuren (z. B. Kolophonium → Harzalkohole) und auch auf stickstoffhaltige Derivate von Fett- und Harzsäuren (Säureamide, Nitrile) übertragen. In letzterem Falle erhält man die entsprechenden Amine², zu deren Herstellung man aber auch von den Säuren, bzw. deren Estern, ausgehen kann, indem man die Hydrierung derselben in Gegenwart von Ammoniak oder reaktionsfähigen Aminen vornimmt.

Durch besonders entwickelte Katalysatoren, die z. B. Kupfer-, Cadmium-, Mangan-, Chromoxyd u. a. enthalten, kann die Hydrierung ungesättigter Fettsäuren, ihrer Ester und von ungesättigten Aldehyden und Ketonen auch so erfolgen, daß nicht die Doppelbindungen, sondern die Carboxyl- bzw. Carbonylgruppen hydriert werden; man kommt so zu den ungesättigten Fettalkoholen³.

2. Paraffinoxydation.

Unter dem Einfluß katalytisch wirkender Stoffe, z. B. Manganverbindungen, können höhermolekulare aliphatische Kohlenwasserstoffe, vor allem Paraffine natürlicher und synthetischer Herkunft (siehe S. 632) mit Hilfe von Luftsauerstoff zu Fettsäuren oxydiert werden⁴.

Die oxydativen Veränderungen des Paraffinmoleküls erfolgen nicht an den endständigen Methylgruppen, vielmehr werden die weniger oxydationsbeständigen mittleren Methylengruppen vom Sauerstoff unter Spaltung des Moleküls angegriffen, etwa nach folgendem Schema:



Da nun diese Aufspaltung sich innerhalb eines ziemlich weiten Bereiches von mittelständigen Methylengruppen vollzieht, werden bei der Paraffinoxydation keine einheitlichen, gleich großen Fettsäuremoleküle erhalten, sondern Säuregemische mit verschieden langer Kohlenstoffkette⁵. Daneben erfolgt noch eine

¹ W. SCHRAUTH und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1314 (1931); **65**, 93 (1932); Angew. Chem. **46**, 459 (1933); Chemiker-Ztg. **55**, 3, 17 (1931). — O. SCHMIDT: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2051 (1931). — W. NORMANN: Angew. Chem. **44**, 714 (1931). — H. ADKINS und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **53**, 1095 (1931); **54**, 1145 (1932); **55**, 1293 (1933).

² Siehe auch H. ADKINS, B. WOJCIK: J. Amer. chem. Soc. **56**, 247, 2419 (1934).

³ Siehe I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 398 982 (1932); Böhme Fettchemie-Ges. m. b. H.: E. P. 479 642 (1936).

⁴ Siehe E. Schaal: DRP. 32 705 (1884). — R. STRAUSS: Fettchem. Umschau **41**, 45 (1934). — G. WIETZEL: Angew. Chem. **51**, 531 (1938); Fette u. Seifen **46**, 21 (1939). — A. IMHAUSEN: Kolloid-Z. **85**, 234 (1938). — W. SCHRAUTH: Chemiker-Ztg. **63**, 274, 303 (1939). — F. WITTKA: Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe. Leipzig 1940. — Siehe auch E. ZERNER: Chemiker-Ztg. **54**, 257, 279 (1930).

⁵ Siehe E. JANTZEN und Mitarbeiter: Fette u. Seifen **45**, 388 (1938).

Reihe mehr oder minder untergeordneter, technisch meist unerwünschter Nebenreaktionen, wie die Bildung von Oxysäuren, Ketosäuren, Lactonen u. a., deren Entstehung sich durch vorzeitiges Abbrechen der Oxydation weitgehend vermeiden läßt; trotzdem ist aber eine reinigende Aufarbeitung der Oxydationsprodukte notwendig.

Die exotherm verlaufende Paraffinoxidation bedarf zu ihrer Durchführung der Mithilfe von Katalysatoren (z. B. Manganverbindungen), die bei verhältnismäßig niederen Temperaturen (bis etwa 160°) die Reaktion so leiten, daß sie in technisch tragbaren Zeiten unter bevorzugter Bildung der gewünschten Produkte verläuft.

III. Technische Katalysen in der Chemie des Acetylen.

Acetylen, das aus Calciumcarbid durch Zersetzen mit Wasser und neuerdings auch durch Spaltung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen im elektrischen Lichtbogen (I. G. Farbenindustrie AG.) leicht zugänglich ist, wird unter Ausnutzung seiner großen Reaktionsfähigkeit in riesigen Mengen mit Hilfe katalytischer Verfahren verarbeitet (siehe Tabelle 6). So beruht die moderne Chemie der Polymerisationskunststoffe zum großen Teil auf der Grundlage von Acetylen¹ (siehe S. 642).

Durch *partielle Hydrierung* an Edelmetall-, Nickel- oder anderen Hydrierungskatalysatoren geht Acetylen in *Äthylen* über²; ein Zusatz von Wasserdampf zu den reagierenden Gasen wirkt sich hinsichtlich der Haltbarkeit der Kontakte und der Ausbeute an Äthylen günstig aus³.

Die technisch wichtigste Katalyse des Acetylen ist seine Umwandlung in *Acetaldehyd*⁴. Diese Anlagerung von Wasser an die dreifache Kohlenstoffbindung geht bei erhöhten Temperaturen in wässriger Phase in Gegenwart von verdünnten Säuren und katalytisch wirksamen Quecksilberverbindungen vor sich, die als Lösungen der Salze (Quecksilbersulfat), als Aufschwemmung von Quecksilberoxyd in der Säure angewendet oder durch Oxydation von metallischem Quecksilber in der Reaktionsflüssigkeit selbst erzeugt werden. Infolge von Nebenreaktionen wird der Katalysator aber in seiner Wirksamkeit durch Abscheidung von schwer aufzuarbeitendem Quecksilberschlamm geschädigt. Zur Herabsetzung dieser die Wirtschaftlichkeit des ganzen Verfahrens gefährdenden Quecksilberverluste sind verschiedene Methoden entwickelt worden⁵, um diesen Metallschlamm auf regulinisches Quecksilber zu verarbeiten, das dann durch Behandlung mit Säuren oder durch anodische Oxydation wieder in Quecksilbersalz bzw. Quecksilberoxyd verwandelt wird. Andere Vorschläge laufen darauf hinaus, die störende Abscheidung des Quecksilberschlammes von vornherein durch Zusätze von Oxydationsmitteln, wie Ferrisalzen, Mangansalzen u. a. zur Kontaktlösung zu hemmen⁶.

Die Hydratisierung des Acetylen zu Acetaldehyd wird auch mit Hilfe heißer, konzentrierter Chlorzinklösungen⁷ oder durch reine Gaskatalyse bei 200 ÷ 400° an

¹ Siehe O. NICODEMUS: *Angew. Chem.* **49**, 787 (1936); siehe dort „Acetylenbaum“.

² Siehe C. PAAL, CHR. HOHENEGGER: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **48**, 275 (1915). — P. ACKERMANN: *Brennstoff-Chem.* **18**, 357 (1937).

³ I. G. Farbenindustrie AG.: *DRP.* 552 008 (1929).

⁴ *Chem. Fabrik Griesheim-Elektron*: *DRP.* 250 356 (1910) u. a. — Siehe auch *Angew. Chem.* **31 I**, 220 (1918); **32 I**, 31 (1919). — H. THOMMEN: *Chemiker-Ztg.* **58**, 797 (1934); siehe auch ebenda **61**, 196 (1937).

⁵ Siehe u. a. *Chem. Fabrik Griesheim-Elektron*: *DRP.* 307 518 (1913). — Consortium f. elektrochem. Industrie: *DRP.* 317 703 (1918).

⁶ Höchster Farbwerke: *DRP.* 292 818 und Zusätze (1914).

⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: *DRP.* 620 402 (1928) und Zusätze.

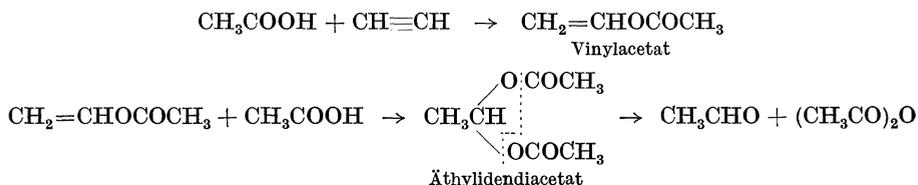
Kontakten wie Tonerde, Zinkoxyd, Boraten, Phosphaten, komplexen Wolframsäuren u. a. erreicht¹.

Der Acetaldehyd kann an aktiven, bei niederen Temperaturen reduzierten Nickel- oder Kupferkatalysatoren in der Gasphase bei Temperaturen oberhalb 100° zu *Äthylalkohol* hydriert werden² (Carbidsprit). Man arbeitet zweckmäßig mit großem Wasserstoffüberschuß und führt den nicht für die Hydrierung des Acetaldehyds verbrauchten Wasserstoff im Kreislauf in die Reaktion zurück. Damit gelangt aber auch durch minimale Zersetzung des Acetaldehyds entstandenes Kohlenoxyd, das den Kontakt schädigt, in die zu verarbeitenden Gase. Durch Zusatz von wenig Sauerstoff zu den reagierenden Gasen gelingt es, diesen Übelstand zu vermeiden³. Gleichzeitig wird dadurch die sonst beobachtete Bildung von Äthyläther zurückgedrängt.

Unter dem Einfluß von Mangan-, Ferro-, Kobalt- oder Nickelsalzen wird der Acetaldehyd in flüssiger Phase bei niederen Temperaturen durch Sauerstoff bzw. Luft zu *Essigsäure* oxydiert⁴. Diese Metallsalzzusätze haben neben der Beschleunigung der Oxydation vor allem die Aufgabe, die Anhäufung der intermediär sich bildenden explosiblen *Acetpersäure* zu vermeiden.

Die Oxydation zu *Essigsäure* kann auch mit der Anlagerung von Wasser an Acetylen zu einem Arbeitsgang verbunden werden, indem man Acetylen und Sauerstoff (Luft) unter Zusatz der theoretisch notwendigen Wassermenge in Essigsäure einleitet, die Quecksilberverbindungen und starke Säuren als Katalysatoren enthält⁵.

Da ein wesentlicher Teil der aus Acetylen gewonnenen Essigsäure nicht als solche, sondern als *Essigsäureanhydrid* verwendet wird, haben jene Verfahren technisches Interesse, die es gestatten, Acetylen direkt in Essigsäureanhydrid überzuführen. Durch Kondensation von 2 Mol Essigsäure mit 1 Mol Acetylen in Gegenwart von Quecksilberverbindungen starker Säuren erhält man über Vinylacetat als Zwischenstufe Äthylidendiacetat, das durch sauer reagierende Stoffe in Acetaldehyd und Essigsäureanhydrid gespalten wird⁶:



Durch Zusatz von oxydierend wirkenden Stoffen wird eine den glatten Verlauf der Reaktion hindernde Verharzung des bei der Reaktion entstehenden Acetaldehyds vermieden⁷.

Nach anderen Verfahren wird das Äthylidendiacetat zunächst isoliert und dann in Acetaldehyd und Essigsäureanhydrid gespalten⁸.

¹ A. WOHL: Chemiker-Ztg. 46, 864 (1922) und zahlreiche Patente von I. G. Farbenindustrie AG., Consortium f. elektrochem. Industrie, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt u. a.

² J. SULSER: Chemiker-Ztg. 60, 801 (1936). — Siehe auch E. F. ARMSTRONG, P. T. HILDITCH: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 97, 259 (1920).

³ Elektrizitätswerk Lonza: DRP. 327241 (1918).

⁴ Chemiker-Ztg. 61, 196 (1937). — Siehe auch z. B. Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 261589 (1911).

⁵ Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 305997 (1914).

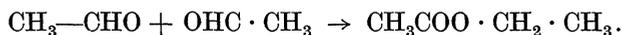
⁶ Shawinigan Laboratories Ltd.: Amer. P. 1425500 (1918).

⁷ Siehe Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt: DRP. 556775 (1927).

⁸ The Shawinigan Water and Power Co.: DRP. 408416 (1922) u. a.

Die leichte *Kondensierbarkeit des Acetaldehyds* unter dem Einfluß katalytisch wirkender Stoffe findet bei verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Estern, Aldehyden und Harzen technische Anwendung.

Mit Hilfe von Aluminiumalkoholat, das eventuell aktivierende Zusätze von anderen Aluminiumverbindungen enthält, vereinigen sich 2 Acetaldehydmoleküle zu dem als Lösungsmittel wichtigen *Essigsäureäthylester*¹.



Erfolgt die Kondensation des Acetaldehyds in Gegenwart von schwachen Alkalien, wie Soda, so treten ebenfalls 2 Moleküle des Aldehyds zusammen, es entsteht aber nicht Essigester, sondern *Acetaldol*²:



Dieses wichtige Zwischenprodukt geht einerseits sehr leicht durch Wasserabspaltung in *Crotonaldehyd* über, aus dem durch Hydrierung *n*-Butyraldehyd und *n*-Butylalkohol hergestellt werden können, andererseits erhält man aus dem Aldol durch Hydrierung der Aldehydgruppe mit hochaktiven Nickel- oder Kupferkontakten bei relativ niedrigeren Temperaturen *1,3-Butylenglykol*³.

Mit Natronlauge tritt eine viel weitergehendere Kondensation des Acetaldehyds ein, die zu hochmolekularen, als Schellackersatz geeigneten Harzen führt⁴.

Crotonaldehyd läßt sich mittels der Salze sekundärer Amine für sich allein oder auch zusammen mit Acetaldehyd in einer Aufeinanderfolge von Aldolisierungsreaktionen und Wasserabspaltungen zu höhermolekularen geradkettig gebauten *Polyenaldehyden* kondensieren⁵, die durch katalytische Hydrierung die entsprechenden *höheren aliphatischen gesättigten Alkohole* ergeben.

Acetylen gibt mit einem großen Überschuß an Wasserdampf, bei etwa 500° über Kontakte wie Eisenoxyde oder Kohle mit aktivierenden Zusätzen von Mangan- oder Zinkoxyd u. a. geleitet, in guten Ausbeuten *Aceton*⁶. Diese exotherme Reaktion kann mit anderen Aceton liefernden, aber mit negativer Wärmetönung vor sich gehenden Umsetzungen, z. B. unter Verwendung von Essigsäure, Alkohol, Essigester als Ausgangsstoffen, gekoppelt werden⁷.

Zur Herstellung unbrennbarer Lösungs- und Reinigungsmittel wie Trichloräthylen wird Acetylen in Gegenwart katalytisch wirkender Stoffe, von denen Eisenpulver, Kiesabbrände, Antimonpentachlorid als Chlorüberträger genannt seien, in großem Umfange zu *Acetylentetrachlorid* chloriert⁸. Zur Vermeidung von Explosionen müssen besondere Vorsichtsmaßnahmen, wie getrenntes Einleiten der reagierenden Gase in die Kontaktlösung (Antimonpentachlorid in Acetylentetrachlorid) oder Herstellung des Gasgemisches aus Acetylen und Chlor in mit fein verteilten Stoffen (Sand, Kieselgur) gefüllten Räumen, getroffen werden.

¹ W. TISCHTSCHENKO: Chem. Zbl. 1906 II, 1309, 1552. — Consortium f. elektrochem. Industrie: DRP. 277 111 (1912). — Höchster Farbwerke: DRP. 308 043 (1914).

² Siehe z. B. I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 531 295 (1927).

³ Siehe O. DALMER: DRP. 394 116 (1922). — I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 489 287 (1927) u. a.

⁴ Consortium f. elektrochem. Industrie: DRP. 379 832 (1920) u. a.

⁵ R. KUHN, M. HOFFER: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2164 (1930). — F. G. FISCHER, A. MARSCHALL: Ebenda 64, 2827 (1931). — I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 675 658 (1933), E. P. 506 850, 507 204 (1937).

⁶ Holzverkohlungsindustrie A.G.: DRP. 503 571 (1924). — Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt: DRP. 565 944 (1926), 577 705 (1929), 567 118 (1930) u. a.

⁷ Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt: DRP. 566 833 (1929). — Holzverkohlungsindustrie A.G.: E. P. 344 449 (1929).

⁸ Consortium f. elektrochem. Industrie: DRP. 154 657 (1903). — Chem. Fabrik Griesheim-Elektron: DRP. 204 883 (1906).

IV. Katalytische Verfahren zur Herstellung von Polymerisations-Kunststoffen.

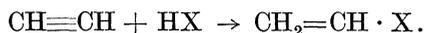
Die Industrie der modernen Polymerisationskunststoffe verwendet zahlreiche katalytische Arbeitsweisen, um zunächst einmal die monomeren Ausgangsstoffe herzustellen und diese dann in die hochmolekularen Produkte mit den erwünschten mechanischen und chemischen Eigenschaften umzuwandeln.

1. Herstellung der monomeren Ausgangsstoffe.

Für die Herstellung der *monomeren*, die polymerisierbare Gruppe $\text{CH}_2=\text{CH}-$ tragenden Ausgangsstoffe durch Anlagerung von Acetylen an Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen (siehe Tabelle 6) sind vor allem Quecksilber- und Kupferverbindungen als Katalysatoren geeignet.

So vereinigen sich 2 Mol Acetylen in Gegenwart von Cuprokomplexverbindungen, z. B. Cuprochlorid + Ammoniumchlorid zu *Monovinylacetylen* ($\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{C}:\text{CH}$)¹, das als Acetylenkohlenwasserstoff 1 Mol Wasser unter Bildung von Methylvinylketon ($\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$) anlagern kann². Bei beidseitiger Vinylierung des Acetylen mit Hilfe von Cuprochlorid-Ammoniumchlorid-Kupferpulver entsteht *Divinylacetylen* ($\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$), dessen flüssige Polymere als synthetische trocknende Öle von Interesse sind³.

Unter dem beschleunigenden Einfluß von Quecksilberverbindungen läßt sich Acetylen an Säuren (Salzsäure, Essigsäure) zu *Vinylverbindungen*⁴ anlagern nach der allgemeinen Gleichung:



Bei der Herstellung von *Vinylacetat* ist es zweckmäßig, die katalytisch wirkenden Quecksilbersalze in der Reaktionsflüssigkeit selbst zu erzeugen, z. B. durch Eintragen von Quecksilberoxyd in Oleum. Um die Anlagerung eines zweiten Moleküls Essigsäure an das gebildete Vinylacetat, die zu dem Äthylidendiacetat (siehe S. 640) führt, zu vermeiden, wird das Vinylacetat unmittelbar nach seiner Entstehung durch Anwendung großer Strömungsgeschwindigkeiten aus der Reaktion entfernt.

Bei den höheren Homologen der Essigsäure versagen die Quecksilberkatalysatoren, an ihre Stelle treten Zink- und Cadmiumverbindungen⁵.

Als Katalysatoren für die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Acetylen zu *Vinylchlorid* sind Quecksilber-, Kupfer- und Wismutverbindungen geeignet.

Analog verläuft unter dem Einfluß von Cuproverbindungen die Addition von Chlorwasserstoff an Monovinylacetylen, die zum 2-Chlor-1,3-butadien ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$) (Chloropren) führt⁶.



Außer an Säuren und dreifach ungesättigte Kohlenwasserstoffe kann Acetylen auch an Alkohole und reaktionsfähige Amine unter Bildung von Vinyläthern

¹ Siehe E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1 811 959 (1931). — I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 451 442 (1935). — Siehe auch J. A. NIEUWLAND und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **53**, 4197 (1931).

² E. I. du Pont de Nemours & Co.: DRP. 594 083 (1931) u. a.

³ Siehe E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1 812 544, 1 812 849 (1929).

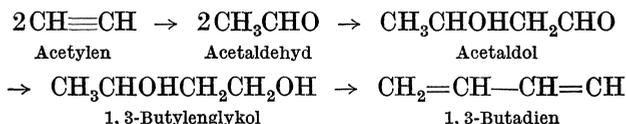
⁴ Chem. Fabrik Griesheim-Elektron u. a.: DRP. 271 381, 278 249 (1912).

⁵ Siehe I. G. Farbenindustrie AG.: E. P. 395 478 (1932).

⁶ W. H. CAROTHERS und Mitarbeiter: J. Amer. chem. Soc. **53**, 4203 (1931); **54**, 4066 (1932). — E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1 950 431 (1930), 1 950 434 (1931) u. a.

und N-Vinylverbindungen addiert werden; hier finden zur Reaktionsbeschleunigung basisch reagierende Stoffe¹ Verwendung.

Das als monomerer Baustein für den großtechnisch erzeugten synthetischen Kautschuk² (Buna)³ dienende *1,3-Butadien*, dessen Weg vom Acetylen durch eine fortlaufende Reihe katalytisch beeinflusster Reaktionen:



gekennzeichnet ist, wird aus dem 1,3-Butylenglykol (siehe S. 641) durch Abspaltung von 2 Molekülen Wasser mit Hilfe von sauer reagierenden Katalysatoren (mit Phosphorsäure getränkte Aktivkohle, saure Salze u. a.) bei Temperaturen von 250–400° erhalten⁴.

Durch katalytische Dehydrierung an Tonerde-Zinkoxyd-Chromoxyd-Katalysatoren können die bei der Erdölverarbeitung in großen Mengen anfallenden C₄-Kohlenwasserstoffe in Butadien übergeführt werden⁵.

Dehydrierungs-, Kondensations- und Dehydratisierungsvorgänge finden in undurchsichtigem Nebeneinander bei dem von S. V. LEBEDEV entwickelten Verfahren zur Gewinnung von Butadien aus Äthylalkohol statt⁶, allerdings fallen bei diesem unter Verwendung von Tonerde-Zinkoxyd-Kontakten vorgenommenen Verfahren, das in der Sowjetunion technisch ausgeübt wird, beträchtliche Mengen schwer verwertbarer Nebenprodukte an.

Bei der Herstellung von *Styrol* (C₆H₅CH=CH₂) benützt man Aluminiumchlorid⁷ zur Kondensation von Äthylen mit Benzol zu Äthylbenzol, aus dem dann durch Dehydrierung an Gemischen schwer reduzierbarer Metalloxyde das Styrol gewonnen wird⁸.

2. Polymerisation der monomeren Vinylverbindungen.

Die monomeren Vinylverbindungen gehen schon vielfach spontan in den hochmolekularen Zustand über, jedoch verlaufen diese Reaktionen entweder mit zu geringer oder mit explosionsartiger Geschwindigkeit oder geben Produkte, die für die Weiterverarbeitung nicht geeignet sind. Die Aufgabe der Polymerisationskatalysatoren und der mitverwendeten, den Ablauf der Polymerisation regelnden Stoffe ist es, den Bildungsvorgang der hochmolekularen Körper so zu leiten, daß er rasch und betriebssicher zu möglichst gleichmäßig anfallenden Produkten führt⁹. In der Regel geht der Katalysator nicht unverändert aus der Polymerisation hervor.

Die Polymerisation wird mit der Bildung angeregter Moleküle aus einem Teil der Monomeren eingeleitet, an diese *aktiven Keime* lagern sich in der Hauptreak-

¹ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 584840 (1930).

² Siehe E. KONRAD: Gummi-Ztg. 50, Jubiläumsheft 13 (1936); Jb. dtsh. Luftfahrtforsch. 1938 I, 574. — A. KOCH: Z. VDI 80, 953 (1936). — H. LAMEL: Österr. Chemiker-Ztg. 40, 127 (1937). — K. ZIEGLER: Chemiker-Ztg. 62, 925 (1938).

³ Der I. G. Farbenindustrie AG. geschütztes Warenzeichen.

⁴ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 578994 (1927) u. a.

⁵ Siehe G. EGLOFF: Nat. Petrol. News 31, R 307 (1939). — Siehe auch W. ESCH: Gummi-Ztg. 53, 956 (1939). — Universal Oil Products Cy.: Ital. P. 386477 (1939).

⁶ S. V. LEBEDEV: F. P. 665917 (1928).

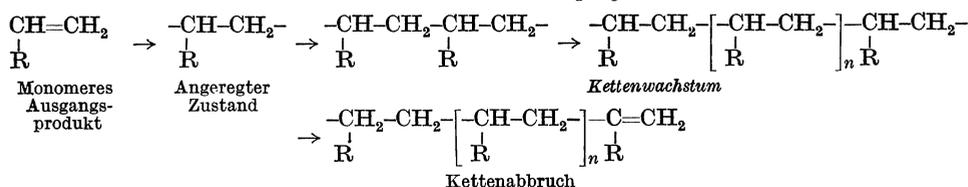
⁷ Siehe G. KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie. Berlin 1939.

⁸ Siehe z. B. I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 550055 (1929).

⁹ Siehe R. HOUWINK: Chemie und Technologie der Kunststoffe. Leipzig 1939. — W. RÖHRS, H. STAUDINGER, R. VIEWEG: Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe. München und Berlin 1939.

tion, dem *Kettenwachstum*, eine große Anzahl nicht angeregter monomerer Moleküle unter Absättigung der Doppelbindungen an, wobei große Fadenmoleküle entstehen. Dieser Wachstumsvorgang wird durch die *Kettenabbruchreaktion* beendet:

Tabelle 7. Schema der Kettenpolymerisation.



Die Polymerisationskatalysatoren greifen im wesentlichen in der ersten Phase des Polymerisationsvorganges, der Bildung des angeregten Zustandes ein, wobei man die Wirkung der vielfach verwendeten Peroxydkatalysatoren (Wasserstoff-superoxyd, Persäuren und ihre Salze, Peroxyde organischer Säuren, wie Acetyl-, Benzoylperoxyd, Peroxyde höherer Fettsäuren, oder von ungesättigten Kohlenwasserstoffen) durch Ausbildung von Reaktionskeimen radikalartiger Natur aus den Monomeren erklärt. Ein anderer Chemismus dieser Phase ist von K. ZIEGLER und Mitarbeitern¹ bei der Verwendung von Alkalimetallen zur Polymerisation von Diolefinen näher untersucht worden; hier lagert sich das Alkalimetall an das Monomere unter Bildung von reaktionsfähigen Metallalkylverbindungen an.

Polymerisationsfördernde Substanzen liegen auch in solchen Stoffen vor, die starke Nebenvalenzkräfte betätigen können, wie Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid, Borfluorid, ferner in Körpern mit stark adsorbierenden Eigenschaften (Bleicherden, Aktivkohlen, Kieselgele).

Die Menge des angewandten Katalysators ist von Einfluß auf den Polymerisationsgrad der erzeugten Produkte: je weniger Katalysator verwendet wird, um so weniger aktive Keime bilden sich, so daß die übrigen nicht angeregten monomeren Moleküle sich nur an diese unter Entstehung sehr langer Ketten anlagern können.

Zur Herstellung der als Kunststoffe geeigneten Polymerisate geht man meist nicht von einem einzigen Monomeren aus, sondern verwendet Gemische verschiedener polymerisierbarer Verbindungen². Es entstehen dabei nicht mechanische Gemenge der einzelnen polymerisierten Komponenten, sondern *Mischpolymerisate*, die die monomeren Bausteine in mehr oder minder regelmäßiger Anordnung durch Hauptvalenzbindungen miteinander verknüpft enthalten.

Verfahrensmäßig haben sich im Laufe der technischen Entwicklung verschiedene Arbeitsweisen herausgebildet, die sich durch Art und Weise der Anwendung der Monomeren unterscheiden:

Bei der in größerem Maßstabe nur schwierig durchführbaren *Blockpolymerisation* wird der Katalysator, z. B. Benzoylperoxyd, in dem unverdünnten Monomeren gelöst angewendet.

Die *Polymerisation in Lösungsmitteln* geht wie die Blockpolymerisation in homogener Phase in Gegenwart von Katalysatoren vor sich, wobei dem verwendeten Lösungsmittel ein spezifischer Einfluß auf den Polymerisationsgrad der erhaltenen Produkte zugeschrieben wird. Nach Entfernung des Lösungsmittels, das vom Polymerisat meist äußerst zäh festgehalten wird, mit Hilfe von Wasserdampf und Vakuum bleibt das Reaktionsprodukt in hochmoleku-

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 254 (1928); Liebigs Ann. Chem. **473**, 57 (1929); **511**, 13, 64 (1934); Angew. Chem. **49**, 455, 499 (1936).

² Siehe H. HOPFF: Kunststoffe **28**, 289 (1938).

larer Form zurück. Einen Fortschritt in der Lösungsmittelpolymerisation bedeutet die Anwendung solcher Lösungsmittel, in denen wohl das monomere Ausgangsmaterial, nicht aber das Polymerisat löslich ist, so daß sich letzteres schon während der Polymerisation aus der Lösung abscheidet¹.

Die technisch wichtigste und leistungsfähigste Methode ist die sehr rasch verlaufende *Polymerisation in Emulsion*, bei der vor allem die Entfernung der oft beträchtlichen Reaktionswärme ohne Schwierigkeiten vonstatten geht. Das Monomere wird mit Dispergiermitteln, wie sie die moderne Chemie der Textilhilfsmittel in zahlreichen Formen entwickelt hat, in hoher Konzentration in Wasser möglichst fein verteilt und nun bei bestimmten p_{H} -Verhältnissen und genau einzuhaltenen Temperaturen in Gegenwart von als Schutzkolloiden wirkenden Stoffen (Leim, Milcheiweiß, Carrageenmoos u. a.) und auf den Reaktionsverlauf regelnd wirkenden Substanzen (z. B. halogenierte organische Verbindungen, Acetale, Mercaptane u. a.) durch die im Medium löslichen peroxydischen Katalysatoren (Natriumperborat, Kaliumpersulfat u. a.) polymerisiert. Bei der Emulsionspolymerisation fällt das Polymerisat als künstlicher Latex an, aus dem es durch Zusatz von Säuren oder Salzen oder auch durch Ausfrieren abgetrennt werden kann.

Eine Weiterentwicklung der Emulsionspolymerisation verzichtete auf die Anwendung von Emulgatoren und zerteilt die monomeren Ausgangsmaterialien durch rein mechanische Maßnahmen unter Zusatz von pulverförmigen anorganischen Stoffen, wie Talkum, Bariumsulfat u. a., die das Zusammenballen der kleinen Tröpfchen verhindern, möglichst fein in der wäßrigen Phase (*Perlpolymerisation*)².

Bei der Polymerisation treten heute die Bestrebungen in den Vordergrund, den ganzen Vorgang *kontinuierlich* zu gestalten. So führt man beispielsweise das Monomere zusammen mit dem Katalysator und den sonstigen Zusätzen an Reglern durch ein mit Heiz- oder Kühlvorrichtungen versehenes langes Rohr, an dessen Ende man das Polymerisat im Maße seiner Bildung stetig abnimmt³.

V. Katalytische Verfahren zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten und Chemikalien.

Als Zwischenprodukte sind hier jene Stoffe zu verstehen — soweit sie nicht aus Gründen des inneren Zusammenhanges an anderer Stelle beschrieben wurden —, die zur Weiterverarbeitung auf Fertigprodukte der chemischen Industrie, wie Farbstoffe, Textilhilfsmittel, Pharmazeutika, Lösungs-, Weichmachungs- und Plastifizierungsmittel für Lacke und Kunststoffe u. a. dienen.

Wenn es sich bei der Herstellung dieser Produkte auch nicht um die gewaltigen Mengen anderer großtechnischer Prozesse handelt, so zeichnet sich dieses Gebiet, in welchem den katalytischen Arbeitsweisen vielfach altbewährte, bis ins kleinste durchgearbeitete nichtkatalytische Methoden gegenüberstanden, durch einen außerordentlichen Reichtum an Verfahren und Reaktionsbedingungen aus.

1. Hydrierungsverfahren.

Auch hier nehmen Nickel, Kobalt und Kupfer eine überragende Stellung als Katalysatormetalle ein, zu denen in neuerer Zeit die modernen Mehrstoffkatalysatoren, wie die Chromite von Kupfer, Zink, Cadmium u. a., und die bei der

¹ Siehe Röhm & Haas G. m. b. H.: E. P. 404 504 (1932).

² Siehe Röhm & Haas G. m. b. H.: E. P. 455 742 (1934/35).

³ Siehe z. B. I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 634 278 (1930).

Hochdruckhydrierung von Kohle und Ölen bewährten robusten Sulfidkontakte kommen.

Technische Beispiele aus der aliphatischen Reihe sind die Hydrierung von *Aceton* zu Isopropylalkohol¹, die Hydrierung von *Hexosen* und Polysacchariden zu Hexiten², die bei intensiveren Arbeitsbedingungen unter Kettenspaltung zu Glycerin und Propylenglykol³ führt.

Von *aromatischen* Stoffen werden Nitrobenzol⁴, Naphthalin⁵ und Phenole⁶ in großen Mengen katalytisch hydriert. In den Fällen, in denen wie bei der Hydrierung des Nitrobenzols keine Hydrierung des Kernes stattfinden soll, finden vorzugsweise Kupferkatalysatoren oder durch entsprechende Zusätze in ihrer Wirkung abgeschwächte Nickelkatalysatoren Verwendung⁷. Durch Abstufung der Reaktionsbedingungen gelingt es, beim Naphthalin zunächst nur einen Kern zu Tetrahydronaphthalin mit Hilfe von Nickelkontakten zu hydrieren, unter schärferen Bedingungen, höherer Temperatur und erhöhtem Wasserstoffdruck, wird dann auch der zweite Kern unter Bildung von Dekahydronaphthalin reduziert. Die Hydrierung von Phenol und Kresolen kann in verschiedenen Richtungen gehen (Hydrierung des Kernes ohne Veränderung der Hydroxylgruppe, Abspaltung der Hydroxylgruppe unter Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe, Zusammenwirkung dieser beiden Reaktionen unter Entstehung kernhydrierter Kohlenwasserstoffe). Technisch bedeutsam ist die Kernhydrierung der Phenole zu den als Zwischenprodukten (Adipinsäure, Cyclohexylester) verwendeten Cyclohexanolen.

2. Katalytische Dehydrierungen und Oxydationen.

Wie schon erwähnt, dienen katalytische Dehydrierungen zur Herstellung von Olefinen (siehe S. 634), von Styrol aus Äthylbenzol (siehe S. 643).

An aktivierten Kupferkontakten oder auch an Schwermetallsulfiden lassen sich Alkohole in die ihnen entsprechenden Aldehyde oder Ketone überführen, so der aus dem Propylen der Abgase der Aufarbeitung natürlicher und synthetischer Treibstoffe zugängliche Isopropylalkohol in Aceton⁸. Kupfer- und Nickelkontakte mit basischen Zusätzen sind zur Dehydrierung des Borneols zu Campher geeignet⁹.

Diole mit 4- und mehr Kohlenstoffatomen zwischen den beiden Hydroxylgruppen lassen sich durch Dehydrierung an Cu-haltigen, sonst zu Hydrierungen verwendeten Katalysatoren in Lactone überführen (z. B. Butandiol-1,4 → γ -Butyrolacton, Hexandiol-1,6 → ϵ -Caprolacton¹⁰).

Es lassen sich auch Dehydrierungen mit Hydrierungsvorgängen verbinden, so daß der abgespaltene Wasserstoff in derselben Reaktion zu Hydrierzwecken

¹ Siehe z. B. I. D. RIEDEL: DRP. 444665 (1919).

² Siehe I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 544666 (1925).

³ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 541362 (1927); Assoc. Amer. Soap and Glycerine Prod.: E. P. 499417 (1936); E. I. du Pont de Nemours & Co.: E. P. 528064 (1938).

⁴ Siehe z. B. J. B. SENDERENS u. a.: DRP. 139457 (1901). — BASF: DRP. 282568 (1913).

⁵ Tetralinges.: DRP. 324861 (1915) u. a. — Siehe auch G. SCHROETER: Liebigs Ann. Chem. **426**, 1 (1922).

⁶ BASF: DRP. 352439 (1913) u. a. — E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 2087691 (1935).

⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 556867 (1926).

⁸ Siehe N. V. Bataafsche Petrol. Mij.: DRP. 564210 (1930).

⁹ Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): DRP. 271157 (1909). — E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1983894 (1930).

¹⁰ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 699945, Zus. 704237 (1938).

verbraucht wird¹, z. B. Cyclohexanol (2 Mol) + Phenol (1 Mol) → Cyclohexanon (3 Mol).

Die Herstellung des *Formaldehyds* aus Methylalkohol² ist wohl in ihrer Grundreaktion als eine reine Dehydrierung zu betrachten, jedoch ist für ihre Durchführung die Anwesenheit von Sauerstoff zweckmäßig, um in einer Sekundärreaktion den abgespaltenen Wasserstoff zu entfernen. Für die Formaldehydherstellung werden als Katalysatoren fast ausschließlich Silber- oder Kupferdrahtnetze verwendet; keiner der vielfach vorgeschlagenen Kontakte auf anderer Grundlage scheint sich in die Technik eingeführt zu haben.

Kontakte aus Silber sind auch dazu geeignet, Äthylen mit Hilfe von Luftsauerstoff zu *Äthylenoxyd*³ zu oxydieren, das als 1,2-Oxyd mit aktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen unter Ringöffnung zu Monoäthylenglykolderivaten zu reagieren vermag.

Vom katalytischen Standpunkt aus ist die Tatsache von Interesse, daß der unerwünschten totalen Verbrennung des Äthylens zu Kohlensäure durch Zusatz von Stoffen entgegengearbeitet werden kann, die im OTTO-Motor Antiklopfwirkung zeigen, wie Bleitetraäthyl, Äthylenbromid u. a.⁴.

Durch katalytische partielle Oxydation von Ammoniak mit Sauerstoff bzw. Luft in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen (Methan) an Platinnetzen erhält man in guten Ausbeuten *Blausäure*⁵.

Zur *katalytischen Oxydation* von aromatischen Stoffen zu Carbonyl- und Carboxylgruppen tragenden Verbindungen dienen hauptsächlich Oxyde der Metalle der V. und VI. Gruppe des periodischen Systems, vor allem des Vanadiums und Molybdäns, die zur Verbesserung der Wärmeabfuhr auf gut wärmeleitenden Trägerstoffen (Metalle, Metallcarbide, Ferrolegierungen) aufgebracht sein können.

So hat die katalytische Oxydation von *Naphthalin* mit Luft zu *Phthalsäureanhydrid*⁶ das alte Quecksilber-Oleum-Verfahren völlig verdrängt. Man führt die Oxydation in der Dampfphase mit beträchtlichem Luftüberschuß in Gegenwart von außerordentlich leistungsfähigen Vanadiumoxydkontakten durch. Als Zwischenstufe bildet sich dabei 1,4-Naphthochinon, das bei Luftmangel auch im Endprodukt auftritt.

Bei Verwendung von Carboxylgruppen abspaltenden Katalysatoren (Calciumcarbonat, Aluminiumoxyd, Kieselgel, Zinkoxyd u. a.) gelingt es, aus der Phthalsäure eine Carboxylgruppe unter Bildung von *Benzoessäure* herauszuspalten⁷.

Die zur Oxydation von Naphthalin entwickelten Katalysatoren eignen sich auch zur Oxydation höher kondensierter aromatischer Ringsysteme; technische Anwendung findet die katalytische Oxydation von Anthracen zu *Anthrachinon*⁸, das auch durch katalytische Kondensation von Benzol mit Phthalsäureanhydrid mit Hilfe von Aluminiumchlorid über *o*-Benzoylbenzoessäure hergestellt werden kann.

¹ Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering): F. P. 672 780 (1928), E. P. 342 010 (1928).

² M. KLAR: Chemiker-Ztg. 59, 742 (1935). — Siehe auch M. LE BLANC, E. PLASCHKE: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 17, 45 (1911).

³ Soc. Franç. de Catalyse Généralisée: F. P. 739 562 (1932) und zahlreiche Zusatzpatente. ⁴ Siehe E. BERL: E. P. 490 123 (1937).

⁵ L. ANDRUSSOW: Angew. Chem. 48, 593 (1935).

⁶ Siehe A. PONGRATZ: Angew. Chem. 54, 22 (1941). — A. SPADA: Ann. Chim. applicata 29, 17 (1939). — Siehe auch A. WOHL: DRP. 379 822 (1916). — H. D. GIBBS, C. CONOVER: Amer. P. 1 284 888 (1917), 1 285 117 (1918). — Monsanto Chem. Co.: Amer. P. 2 229 361 (1939).

⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 445 565 (1925).

⁸ Siehe A. WOHL: DRP. 347 610 und Zusätze (1916). — C. CONOVER, H. D. GIBBS: Amer. P. 1 303 168 u. a. (1917).

Auf katalytischem Wege (Oxyde der Metalle der V. und VI. Gruppe) läßt sich auch die Oxydation von solchen offenen und cyclischen Kohlenstoffverbindungen, die mindestens 4 C-Atome enthalten (Butylen, Butadien, Crotonaldehyd, Butanol, Butylenglykole, Benzol, Toluol, Furfurol u. a.) zu *Maleinsäure* bzw. deren Anhydrid¹ durchführen, wobei wegen der geringeren Oxydationswärme den aliphatischen Verbindungen als Ausgangsmaterial der Vorzug gegeben wird.

3. Anlagerung und Abspaltung von Wasser.

Der reiche Anfall von *Olefinen* in den Gasen der Erdölverarbeitung gab die Veranlassung zur Entwicklung katalytischer Verfahren zur Hydratation dieser ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu *Alkoholen*. Unter dem katalytischen Einfluß konzentrierter Mineralsäuren gelingt diese Reaktion bei intermediärer Bildung der entsprechenden Säureester. Neuerdings nimmt man diese Wasseranlagerung mit Hilfe weniger hochprozentiger Säuren, hauptsächlich Schwefelsäure, unter erhöhtem Druck vor². Außer diesem nassen Verfahren wird die Hydratation der Olefine auch in der Gasphase erreicht, indem man das Olefin zusammen mit Wasserdampf bei erhöhter Temperatur über mit Mineralsäure getränkte poröse Massen oder über freie Säure enthaltende Metallphosphatkontakte leitet³. Der umgekehrte Vorgang der Abspaltung von Wasser aus Alkoholen wird zur Herstellung von Olefinen und Äthern benützt. Als typischer Dehydratisierungskontakt ist die Tonerde zu nennen.

Mit Hilfe *wasserabspaltender Katalysatoren* lassen sich Alkohole mit Carbonensäuren verestern, mit Halogenwasserstoffsäuren in Alkylhalogenide, mit Schwefelwasserstoff in Mercaptane und Sulfide, mit Ammoniak und reaktionsfähigen Aminen in organische Basen überführen. Die technisch wichtige Dehydratisierung von Essigsäure zu *Essigsäureanhydrid*⁴ verwendet Phosphate, aktive Tonerde, Kieselgele zur Wasserabspaltung.

Durch katalytische Abspaltung von Wasser werden aus Säureamiden die entsprechenden Nitrile erhalten, so aus Formamid *Blausäure*⁵.

4. Halogenierungsverfahren.

Die *Chlorierung organischer Verbindungen* wird hauptsächlich durch solche Stoffe beschleunigt, die Halogen in verschiedenen Wertigkeitsstufen zu binden vermögen, wie Antimon-, Schwefel-, Eisenhalogenide⁶. Technisch durchgeführt wird neben den bereits genannten Verfahren zur Herstellung gechlorter Acetylen-derivate (siehe S. 641) die Chlorierung von Methan und dieses enthaltenden Gasen in Gegenwart von Chloriden, wie denen des Eisens oder Kupfers, zu Methyl-, Methylenchlorid und weiteren Chlorierungsprodukten⁷, von Essigsäure mit Hilfe von Schwefel und dessen Chloriden zu Chloressigsäure, von Schwefelkohlenstoff zu Tetrachlorkohlenstoff in Anwesenheit von Schwefelchlorür und Eisen, von Benzol, Diphenyl, Naphthalin zu chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, ferner neuerdings die Einführung von Chlor in hochmolekulare Stoffe, wie Kautschuk oder Vinylpolymere, z. B. Polyvinylchlorid.

¹ Siehe L. LIGHT: Chem. Age **40**, 349 (1939). — Siehe z. B. I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 561081 (1930) und Zusätze, 646704 (1934), 709370 (1937).

² Shell Development Cy.: Amer. P. 2228027 (1938).

³ W. P. JOSHUA und Mitarbeiter: Amer. P. 2110878—81, 2232610 (1932).

⁴ Consortium f. elektrochem. Industrie: DRP. 408715 (1922) u. a.

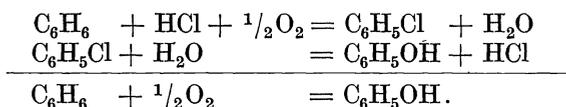
⁵ BASF: DRP. 485989 (1923) u. a.

⁶ Siehe J. T. CONRAY: Trans. Amer. electrochem. Soc. **49**, 209 (1921). — H. B. HASS u. a.: Ind. Engng. Chem. **29**, 1335 (1937).

⁷ Siehe G. EGLOFF u. a.: Chem. Reviews **8**, 1 (1931).

Das als Zwischenprodukt für die Herstellung von Bleitetraäthyl und Äthylcellulose dienende *Äthylchlorid* wird aus Äthan¹ durch Chlorierung bei hohen Temperaturen, z. B. in Gegenwart von Glanzkohle oder, vom Äthylen ausgehend², durch Anlagerung von Chlorwasserstoff mit Hilfe von katalytisch wirkenden Stoffen, wie Metallchloriden oder Aktivkohle, gewonnen.

Wird die Chlorierung in Gegenwart von Sauerstoff vorgenommen, so läßt sich auch das Halogen der bei der Substitution entstehenden Halogenwasserstoffsäure nutzbringend für die Halogenierung verwerten³. Es liegt hier gewissermaßen eine Kombination der katalytischen Chlordarstellung nach DEACON mit der Einwirkung des naszierenden Chlors auf die Kohlenwasserstoffe vor. Diese Entwicklungsrichtung fand in der modernen Synthese des *Phenols* aus Benzol⁴ ihre technische Durchführung, die sich in den nachfolgenden Formeln ausdrücken läßt:

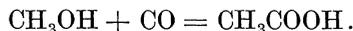


Als Katalysatoren dienen für die erste Phase mit Kupferchlorid getränkte poröse Träger; die Hydrolyse des Monochlorbenzols in der zweiten Stufe erfolgt mit überschüssigem Wasserdampf in Gegenwart von katalytisch wirkenden Stoffen, wie Tonerde, Kieselgel, Permutiten, Bleicherden, Phosphaten u. ä.

5. Katalytische Einführung von Carboxylgruppen.

Unter dem beschleunigenden Einfluß von Alkalialkoholaten gelingt es, Alkohole mit Kohlenoxyd zu *Ameisensäureestern* umzusetzen; so entsteht aus Methanol und Kohlenoxyd in fast quantitativer Ausbeute das Methylformiat⁵.

In den letzten Jahren finden Verfahren erhöhtes Interesse, bei denen bei hohen Drucken und Temperaturen in Gegenwart der verschiedenartigsten katalytisch wirkenden Stoffe (Metalloxyde, Halogenverbindungen, Phosphorsäure, Borfluoridkomplexverbindungen) *Alkohole und Olefine*, letztere in Gegenwart von Wasserdampf, mit *Kohlenoxyd* zu *Carbonsäuren* und deren Estern⁶ umgesetzt werden, z. B. entsprechend der folgenden Gleichung:



Diese Reaktion gibt die Möglichkeit, *Essigsäure* auf der Basis von synthetischem *Methanol*, also von Kohlenoxyd und Wasserstoff ausgehend, herzustellen.

¹ Siehe I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 826808 (1936).

² Farbenfabriken Fr. Bayer & Co.: DRP. 361041 (1920). — Standard Oil Development Cy.: Amer. P. 2225933 (1937) u. a.

³ Siehe z. B. I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 430539, 486952 (1922) u. a.

⁴ Siehe W. MATHES: Angew. Chem. 52, 591 (1939). — Siehe auch J. MAJOR: Rev. gén. Matières plast. 13, 7 (1937).

⁵ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 495935 (1924) u. a.

⁶ D. V. N. HARDY: J. chem. Soc. [London] 1934, 1335; 1936, 358, 362, 364; siehe auch I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 442125 und Zusätze (1923), E. P. 320457 (1928). — E. I. du Pont de Nemours & Co.: Amer. P. 1924762—69 (1931), 2135448—54 (1935).

Sachverzeichnis.

Abkürzungsverzeichnis.

Äthylalkohol A.	Konstitution Konst.	Ultraviolett UV
Alkohol A.	Lösungsmittel Lösungsm.	ungesättigt ungesätt.
Bestimmung Best.	Lösung Lsg.	Verbindung Verb.
Bildung Bldg.	optisch aktiv opt. akt.	Verbindungen Verbb.
Darstellung Darst.	racemisch rac.	Wasser W.
Einwirkung Einw.	Reduktion Red.	Wirkung Wrkg.
gesättigt gesätt.	Reaktion Rk.	Zersetzung Zers.
Kohlenwasserstoffe KW-stoffe	siehe auch s. a.	Zusammensetzung Zus.
Kondensation Kondensat.	Synthese Synth.	

Abbau, thermischer, zum Zwecke der Elementaranalyse *II* 599.
 Abfangmittel bei der Polymerisation der Diolefine durch Alkalimetall *I* 119.
 Abietinsäure, Autoxydation *I* 499; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Absorptionsspektren, Hochpolymerer *I* 312.
 Aceanthrenchinon, Bldg. aus Anthracen und Oxalylchlorid *II* 484.
 Acenaphthen, Diacylierung nach Friedel-Crafts *II* 483.
 — Oxydation zu Acenaphthylen *I* 564, 582.
 — — — — und anderen Produkten *I* 577, 578.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 697.
 — Anlagerung an Olefine *II* 352.
 Acenaphthenchinon, Bldg. aus Acenaphthen *I* 578.
 — — — Acenaphthylen *I* 564.
 — Ketolkondensat. mit Acenaphthenon *II* 373; s. a. Katalysatenverzeichnis.
 Acenaphthenon, Bldg. aus α -Naphthyl-essigsäurechlorid *II* 482.
 — Ketolkondensat. mit Phenanthrenchinon *II* 373.
 — — — Acenaphthenchinon *II* 373.
 Acenaphthylen, Bldg. aus Acenaphthen *I* 564, 578, 582.
 — Oxydation zu Acenaphthenchinon *I* 564.
 — — — Naphthalsäure *I* 578.
 l-Acetäpfelsäure, Verseifung *I* 51.
 Acetaldehyd, Bldg. aus CH_4 und CO *II* 393.
 — — aus Acetylen *II* 54, 515, 617, 638.
 — — bei der Red. von Nitrobenzol mit alkoholischem KOH *I* 784.
 — — aus A. oder Äthylen *I* 558, 559.
 — — — mit Cu *I* 672.
 — — — — an Rhenium *I* 649
 — — — — aus Glycerin *II* 173.

Acetaldehyd, Bldg. aus Äthylidendiace-
 tat *II* 640.
 — — — durch Oxydation von Crotonsäure
 mit H_2O_2 *I* 590.
 — — — — von Bernsteinsäure mit
 H_2O_2 *I* 590.
 — — — — von Fumar und Maleinsäure
 mit H_2O_2 *I* 590.
 — — — — von Milchsäure mit Chlorat
I 597.
 — — — — von Alanin mit Chlorat
I 597.
 — Polymerisation *I* 400.
 — Thermische Zers. *II* 217.
 — Kondensat. zu Acetaldo (β -Oxy-
 butyraldehyd) *II* 369, 617, 641, 617.
 — Disproportionierung zu Essigsäure-
 äthylester *I* 811; *II* 641.
 — — — — technische *II* 617.
 — Oxydation mit H_2O_2 *I* 595.
 — — — mit Persäuren *I* 596.
 — — — mit Peressigsäure *I* 596.
 — — — zu Essigsäure *II* 619, 625, 640.
 — Dehydrierung *I* 621.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 709.
 — — — zu Äthylalkohol *II* 640.
 — Überführung in Aceton *II* 515, 516.
 — Rk. mit Nitromethan zu l-Nitro-iso-
 propylalkohol *II* 377.
 — Kondensat. mit A. zu Butadien *II*
 506.
 — — — mit Formaldehyd zu Pentaerythrit
II 367.
 — — — mit Acetaldehyd zu Crotonalde-
 hyd *II* 432.
 — — — mit Benzaldehyd zu Zimtaldehyd
II 432.
 — Aldolkondensation mit Bernsteinsäure
 oder Brenztraubensäure *II* 375.
 — — — mit β -Ketonsäuren unter physiolo-
 gischen Bedingungen *II* 377.
 — — — mit Acetessigester und Methylacet-
 essigester *II* 374.

- Acetaldehyd, Kondensat. zu Kunstharzen *II* 617, 641.
 — Best. *II* 428; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Acetaldehyddiäthylacetal, technische Darst. aus Acetylen und A. *II* 83.
 — thermische Zers. *II* 182.
- Acetaldehyde (di- und trisubstituierte), Umlagerung in Ketone *I* 251.
- Acetaldehydperoxyd, V. in zur spontanen Polymerisation neigenden Präparaten von Vinylacetat *I* 392.
- Acetaldol s. β -Oxy-butylaldehyd.
- Acetaldoxim, Hydrierung mit H_2 *I* 731.
- Acetale, Mechanismus der Bldg. aus Halbacetalen und A. *I* 26.
 — Bldg. durch Anlagerung von A. an Acetylen *II* 82.
 — — — — — an Vinyläther bzw. Enoläther *II* 75.
 — — aus Aldehyden und A. *II* 305.
 — — — — — und Äthylenoxyden *I* 94; *II* 306.
 — Aufbau und Abbau durch Umacetalisierung *II* 307.
 — thermische Zers. *II* 182
 — Hydrolyse *II* 309.
 — — Mechanismus *I* 23, 64—67.
 — — H^+ -Katalyse *I* 8.
 — acylierende Spaltung *II* 309.
 — aminolytische Spaltung *II* 309.
 — Spaltung durch konzentrierte Jodwasserstoffsäure *II* 309.
 — Alkoholabspaltung bei Kondensat. *II* 469.
 — gemischte, Bldg. aus Chlormethyläthern und Alkoholaten *II* 306.
 — des Glycerins, wechselseitiger Übergang ineinander *I* 293.
- Acetalisierung mit Orthoestern *II* 339.
 — mit Ortho-ameisensäure-estern *II* 308.
 — mit Formimidoäther-hydrochlorid *II* 308.
- Acetamid, thermische Zers. *II* 212.
 — Dehydratation *II* 179.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 732; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Acetanhydrid s. Essigsäureanhydrid.
- Acetanilid, thermische Zers. *II* 213.
 — Isomerisierung zu 2- und 4-Aminoacetophenon *I* 288; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Acetessigester, Keto-Enol-Tautomerie *I* 265.
 — Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 55.
 — Katalysequotient der basischen und sauren Verseifung *I* 60.
 — Bromierung in Gegenwart von Basen *I* 7.
 — — Kinetik *I* 49.
 — Aldolkondensation mit Formaldehyd *II* 375.
 — — mit Acetaldehyd *II* 374.
- Acetessigester, Kondensat. mit aromatischen Aldehyden zu ungesätt. Ketocarbonsäureestern, Dihydropyridinderivaten und Cyclohexenonderivaten *II* 440.
 — — mit Benzaldehyd *I* 183.
 — Anlagerung an Doppelbindungen *II* 349.
 — — an Alkylenoxyde *II* 401.
 — — an ungesätt. Säuren und Ketone *I* 133.
 — — an Chinone *II* 391.
 — — von Blausäure *II* 488.
 — — an Phenylisocyanat *II* 397.
 — — an Phenylpropioisäureester *II* 360.
 — Kondensat. mit Orthocarbonsäureestern *II* 465.
 — Anlagerung an Benzalanilin *II* 397.
 — alkylierte, Ketonspaltung *II* 209.
- Acetessigsäure, Decarboxylierung *II* 209, 214.
 — Bromierung in Gegenwart von Basen *I* 7.
 — Aldolkondensat. mit Aldehyden unter physiologischen Bedingungen *II* 377.
- Acetobromzucker, Hydrolyse des Broms *II* 248.
- Acetohalogenosen, Umsetzung zu Orthoesterderivaten *II* 312.
- Acetoin, fermentative Bldg. aus Acetaldehyd *II* 385.
- p-Aceto-m-kresol, Isomerisierung zu m-Kresylacetat *I* 277.
- Acetolyse von Diäthyläther *II* 304.
 — von Polysacchariden *II* 315.
- Acetomesitylen, Aldolkondensat. mit Formaldehyd *II* 368.
- Aceton, Enolform *I* 21.
 — saure Eigenschaften der C—H-Bindung *I* 21.
 — Bldg. aus Acetylen *II* 61, 515, 617, 641.
 — — durch Dehydrierung von Isopropylalkohol *II* 619, 646.
 — — — — — an Rhenium *I* 649.
 — — aus Acetaldehyd, Äthylalkohol, Diäthyläther und Äthylacetat *II* 515, 516.
 — — aus Essigsäure *II* 209, 508.
 — — aus Äthylacetat in Gegenwart von Wasserdampf *II* 515.
 — — aus Essigsäureanhydrid *II* 513.
 — Selbstkondensat. zu Mesityloxyd, Phoron, Isophoron und Mesitylen *II* 435, 436.
 — — zu Pseudocumol *II* 436.
 — Überführung in Diacetonalkohol *II* 372.
 — thermische Zers. *II* 219.
 — Oxydation zu Formaldehyd *I* 562.
 — — durch Aceton und Al-tert.-butylat *I* 803.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 709.
 — — an Ni *I* 670.
 — — zu Isopropylalkohol *II* 646.
 — — — — — an Zinkchromit *I* 675.

- Aceton, Halogenierung, Säure-Basen-Katalyse *I* 8.
 — — Mechanismus *I* 21.
 — Ketolkondensation *II* 373.
 — Kondensat. mit Chloroform *II* 378.
 — — mit Inden zu Isopropylideninden *II* 430.
 — Rk. mit Diazomethan *I* 21, 91; *II* 501.
 — Aldolkondensat. mit Formaldehyd *II* 367, 368.
 — Kondensat. mit Formaldehyd und Dimethylamin-hydrochlorid zu Dimethylamino-butanon *II* 438.
 — — mit Benzaldehyd zu Benzalaceton und Dibenzalaceton *II* 433.
 — Aldolkondensat. mit substit. Benzaldehyden *II* 371.
 — Kondensat. mit fünfgliedrigen Ringketonen zu Isopropyliden-Derivaten *II* 436.
 — — mit sechsgliedrigen Ringketonen zu Acetonderivaten *II* 436.
 — — mit heterocyclischen Ketonen *II* 438.
 — Anlagerung von Schwefelkohlenstoff *II* 395; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Aceton-Phenol-Kondensationsprodukte *II* 533.
 Acetonchloroform, Bldg. aus Aceton und Chloroform *II* 378.
 Acetondicarbonsäure, Decarboxylierung *II* 213.
 Acetondicarbonsäureester, Anlagerung an Phenylisocyanat *II* 397.
 — — an Benzanilin *II* 397.
 — — an Alkylenoxyde *II* 401.
 Acetondiphenanthrenchinon, Bldg. aus Aceton und Phenanthrenchinon *II* 374.
 Acetone, substituierte, Bromierung *I* 50.
 Acetonitrit (Methylcyanid), Synth. aus Acetylen und NH_3 *II* 553.
 — Polymerisation *I* 409.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 728; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Acetonoxim, Hydrierung mit H_2 *I* 731.
 Acetonperoxyd, Zerfall *II* 198.
 Acetonphenanthrenchinon, Bldg. aus Aceton und Phenanthrenchinon *II* 374.
 Acetonylaceton, Hydrierung mit H_2 *I* 713.
 Acetonylaceton-bis-phenylhydrazon, Umwandlung in 1-Anilino-2,3-dimethylpyrrol *II* 196.
 Acetophenon, Bldg. aus Benzol und Keton *II* 354.
 — — — — und Acetylchlorid *II* 480.
 — — aus Essigsäure und Benzoesäure *II* 509.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 712.
 — — — — Geschwindigkeit *I* 637.
 — Reduktion durch HJ *I* 777.
 — — zu Phenylmethylcarbinol *I* 799, 806.
 — Nitrierung *II* 273.
 — Anlagerung an Olefine *II* 348.
 — — von Acetylen *II* 366.
 Acetophenon, Ketolkondensat. *II* 372.
 — Aldolkondensat. mit Formaldehyd *II* 368.
 — — mit aliphatischen Aldehyden *II* 371 Anm. 2.
 — — mit substit. Benzaldehyden *II* 371.
 — Anlagerung von Schwefelkohlenstoff *II* 395.
 — — an Benzanilin *II* 397.
 Acetophenondimethylacetal, thermische Zers. *II* 183.
 Acetophenondipropylacetal, thermische Zers. *II* 183.
 Acetophenone, Selbstkondensat. zu Triarylbenzolen *II* 435.
 — Bromierung *I* 49.
 — Einfluß von Substituenten auf die Bromierungsgeschwindigkeit *I* 50.
 — Kondensat. mit Benzaldehyden zu Chalkonen *II* 433.
 Acetophenonoxim, Hydrierung mit H_2 *I* 731.
 — Dehydratation *II* 179.
 Acetopiperon, Bldg. aus Piperonal und Diazomethan *II* 501.
 Acetoxim, Anlagerung von HCN *II* 396.
 Acetoxybernsteinsäure, Verseifung *I* 51.
 Acetoxy-bis-norcholensäure, katalytische Hydrierung mit Wasserstoff *I* 760.
 Acetpersäure, Vermeidung der Bldg. bei der Oxydation von Acetaldehyd zu Essigsäure *II* 640.
 0-Acetyl-acetessigester, Isomerisierung zu Diacetessigester *I* 274.
 Acetylaceton, thermische Zers. *II* 219.
 — Hydrolyse zu Aceton und Essigsäure *II* 219.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 713.
 — Anlagerung an Chinone *II* 391.
 — — von Blausäure *II* 488.
 — — an Phenylpropionsäure *II* 360.
 — Kondensat. mit Orthocarbonsäureestern *II* 465.
 9-Acetyl-anthracen, Umwandlung in 1- und 2-Acetyl-anthracen *I* 264.
 0-Acetyl-benzimidosäure, Umlagerung in N-Acetyl-benzanilid *I* 300.
 Acetyl-benzoyl- α -monoxim, Bldg. aus aromatischen Diazoniumsalzen und Isonitrosoaceton *II* 505.
 Acetylbenzoylperoxyd, Zerfall unter Abspaltung von Sauerstoff *II* 198.
 Acetylbromid, Anlagerung an Äthylen *II* 357.
 9-Acetyl-carbazol, Isomerisierung zu 1- und 3-Acetyl-carbazol *I* 288.
 Acetylchlorid, thermische Zers. *II* 211.
 — Anlagerung an Äthylen *II* 357.
 — — an Acetylen *II* 361.
 — — an Cyclohexen und Trimethyläthylen *II* 357.
 — Einw. auf Diopan *II* 402.
 — Molekülverb. mit FeCl_3 *I* 88; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Acetylcellulose, Darst. *II* 320.

- Acetylcyclobutan-hydrazon, Umwandlung in Äthylcyclobutan *II* 193.
- Acetylcyclopentan, Anlagerung von Aldehyden und Ketonen *II* 348.
- 0-Acetyl-dihydroresorcin, Isomerisierung zu C-Acetyl-dihydroresorcin *I* 275.
- Acetylen, Polymerisation *I* 404.
- — Mechanismus *I* 100.
 - Leuchten beim langsamen Erhitzen der Gemische mit Luft *I* 147.
 - Ursache der Explosion der Gemische mit Luft *I* 147.
 - Überführung in Acetaldehyd *II* 54, 617, 638.
 - — — — und Essigsäure *II* 62.
 - — in Ketonen *II* 507.
 - — in Aceton *II* 617, 641.
 - — — — und Essigsäure *II* 61.
 - — in Essigsäure *I* 565; *II* 640.
 - — — — mit H_2O_2 *I* 590.
 - Oxydation mit Chlorat zu Essigsäure und Glyoxylsäure *I* 597.
 - — zu Oxalsäure *I* 566.
 - — — — und Nitroform *I* 602.
 - Überführung in ein KW-stoffe, A., Aldehyde, Ketone, Essigsäure und ihre Homologen, Phenole und Furan enthaltendes Öl *II* 62.
 - Hydrierung mit H_2 *I* 680.
 - — zu Äthylen *II* 638.
 - Anlagerung von W. *II* 625.
 - — — — Mechanismus *I* 99.
 - Überführung in Aceton bei Einw. von Wasserdampf *II* 515.
 - Anlagerung von Halogen *II* 16.
 - — von Halogenwasserstoff *II* 31.
 - Chlorierung *II* 619, 641.
 - Rk. mit Schwefelwasserstoff *II* 108, 567.
 - Kondensat. mit Ammoniak oder organischen Basen *II* 559.
 - Synth. von aliphatischen Nitrilen aus — und NH_3 oder Aminen *II* 553, 554.
 - Anlagerung von Arsenhalogenid *II* 137.
 - — von Siliciumchlorid *II* 137.
 - — von Paraffinen *II* 359.
 - — von Äthylen zu Butadien *II* 359.
 - Überführung in Monovinylacetylen *II* 642.
 - technische Kondensat. zu Vinylacetylenen *II* 617.
 - Anlagerung aromatischer Verbb. *II* 360.
 - Kondensat. mit A. zu homologen Acetylenen *II* 427.
 - Anlagerung von A. und weiteren hydroxylhaltigen, organischen Verbb. *II* 82.
 - — an A. unter Bldg. von Vinyläthern *II* 642.
 - — von Phenolen und Phenoläthern *II* 360.
 - — von Mercaptanen unter Bldg. von Vinylsulfiden und Äthandithioläthern *II* 112.
- Acetylen, technische Kondensat. mit Säuren zu Vinylverbb. *II* 617.
- Anlagerung von Säuren *II* 642.
 - — von Carbonsäuren unter Bldg. von Vinylestern und Äthylidencarbon-säureestern *II* 99.
 - — von Blausäure *II* 361.
 - Kondensat. mit Essigsäure *II* 640.
 - Anlagerung von Acetylchlorid *II* 361.
 - gleichzeitige Anlagerung von p-Toluol-sulfinsäure und Diäthylamin *II* 115.
 - Anlagerung an Amine unter Bldg. von N-Vinylverbb. *II* 642.
 - Kondensat. mit aromatischen Basen *II* 565.
 - — mit Anilin unter Bldg. von Indol und Chinolinbasen *II* 125, 560.
 - — mit Aminobenzoesäureestern zu Schiffchen Basen *II* 556.
 - Bldg. von N-Vinyl-Verbb. durch Anlagerung an Diphenylamin, Pyrrol, Indol, Carbazol, Lactame, Carbonsäureimide und Sulfonsäureimide *II* 124.
 - Komplexverb. mit $HgCl_2$ *I* 99
- Acetylenaldehyde, Bldg. durch Kondensat. von Ameisensäureester mit Acetylenatriumverbb. *II* 469.
- Acetylenalkohole, Isomerisierung unter Wanderung der Hydroxylgruppe *I* 261.
- Anlagerung von Aminen *II* 126.
 - tertiäre, Wasseranlagerung an die dreifache Bindung *II* 63.
- Acetylenbindung, Aktivierung durch Komplexbildung *I* 99—100.
- Anlagerungen *II* 359—361.
- Acetylen-carbinole, Bldg. aus Acetylen und Ketonen *II* 365.
- Acetylen-carbonsäuren, Bldg. aus CO_2 und Acetylenen *II* 366.
- Wasseranlagerung unter Bildung von β -Ketocarbonsäuren *II* 64.
 - Anlagerung von A. und Phenolen *II* 88.
 - — von Thiophenolen *II* 112.
- Acetylen-derivate, Isomerisierung durch Verschiebung der Dreifachbindung *I* 240.
- Reversibler Übergang in Derivate mit konjugierter Doppelbindung und Alene *I* 240
 - katalytische Hydrierung mit Wasserstoff zu cis- und trans-Äthylenderivaten *I* 751.
 - halogen substituierte, Isomerisierung unter Wanderung von Halogen *I* 258.
- Acetylendicarbon-säure, katalytische Hydrierung mit Wasserstoff *I* 752.
- Acetylendicarbon-säure-ester, Polymerisation *I* 462.
- Anlagerung von Oxalessigester *II* 360.
- Acetylene, Anlagerung von W. unter Bldg. von Ketonen *II* 62.
- — von Halogenwasserstoff *II* 35.
 - Chlorierung, Bromierung mit Hypohalogenit *II* 235.

- Acetylene, Mischpolymerisation mit SO_2 *I* 477, 478.
 — Kondensat. zu Carbonylverb. *II* 617.
 — Anlagerung von A. unter Bldg. von Vinyläthern und Ketalen *II* 86.
 — — an Carbonyl-Verbb. *II* 364—367.
 — — von Carbonsäuren *II* 103.
 — Bldg. von N-substituierten Anilinen beim Behandeln mit primären oder sekundären aromatischen Aminen *II* 126.
 — s. a. Acetylenbindung; Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, dreifache.
 Acetylenglykole, Isomerisierung zu Keto-tetrahydrofuran-Derivaten *I* 261.
 Acetylenhomologe s. Acetylene.
 Acetylenketone, Anlagerung von Alkoholen und Phenolen *II* 88.
 Acetylenkohlenwasserstoffe s. Acetylene.
 Acetylenatriumverbindungen, Rk. mit Säurebromiden *II* 469.
 — Kondensat. mit Ameisensäureester *II* 469.
 Acetylennitrile, Anlagerung von A. und Phenolen *II* 88.
 Acetylenpolysulfone *I* 477.
 Acetylentetrachlorid s. 1,1,2,2-Tetrachlor-äthan.
 Acetylenyl- β -ionol, Bldg. aus β -Ionon und Acetylen *II* 366.
 Acetylglutaminsäure, Racemisierung *I* 94.
 Acetylierung von Alkoholen, Phenolen, Carbonsäuren und Aminen mit Keten *II* 324.
 Acetylmesitylen, Anlagerung an Chinone *II* 391.
 N-Acetyl-pyrrol, Isomerisierung zu 2-Acetyl-pyrrol *I* 288.
 N-Acetyl-o-toluidin, thermische Zers. *II* 213.
 N-Acetyl-m-toluidin, thermische Zers. *II* 213.
 1-Acetyl-1,2,2-trimethyl-3-cyan-cyclopentan, Cyclisierung *I* 278.
 Acetylvanillin, Bldg. durch Oxydation von Isoeugenolacetat mit H_2O_2 *I* 594.
 Aconitsäureester, Dimerisation *II* 396.
 Acridin zur Hydrierung an Ni vgl. *I* 703; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Acridone, Best. durch intramolekulare Kondensation von aromatischen Aminocarbonsäuren *II* 425.
 Acrolein, Bldg. durch Oxydation von Petroleumcrackgasen *I* 560.
 — — — — von Allylalkohol *I* 560, 706; *II* 175.
 — — — — aus Glycerin *II* 173.
 — Polymerisation *I* 451.
 — — Stabilisatoren *I* 338.
 — thermische Zers. *II* 218.
 — Oxydation mit Chloraten zu Glycerinaldehyd *I* 599.
 — Hydrierung mit Ni *I* 670.
 — Kondensat. mit aromatischen KW-stoffen *II* 411.
 Acrolein, Anlagerung von Aldehyden und Ketonen *II* 348.
 β -Acrose s. d,l-Sorbose.
 Acrylsäure, Bldg. aus Äthylen und CO_2 *II* 364.
 — Polymerisation der Säure, des Chlorids, der Ester und von Halogenderivaten *I* 453, 454.
 — — Stabilisatoren *I* 337.
 — — Einfluß von anorganischen Halogenverb. *I* 328.
 — Geschwindigkeit der Hydrierung mit H_2 *I* 637.
 — Anlagerung an Acetylen *II* 103.
 — — von Ammoniak, Aminen und heterocyclischen Iminen an die Doppelbindung von funktionellen Derivaten *II* 121.
 Acrylsäureäthylester, Hydrierung mit H_2 *I* 717.
 — Verseifung *I* 55, 61.
 Acrylsäurederivate, Bewahrung vor Selbstpolymerisation *II* 623.
 Acrylsäureester, Polymerisation, Einfluß von anorganischen Halogenverbindungen *I* 328.
 — Lichtpolymerisation *I* 158.
 — Dimerisation *II* 346.
 Acrylsäuremethylester (Methylacrylat), Polymerisation, Stabilisatoren *I* 335 ff.
 — Kinetik der Hydrierung mit H_2 *I* 636.
 — Geschwindigkeit der Hydrierung mit H_2 *I* 637.
 Acrylsäurenitril s. Vinylcyanid.
 Acylgruppe, Wanderung *I* 274, 288, 296, 298, 302.
 — — in aromatischen Ketonen *I* 264.
 2-Acyl-indazole, Isomerisierung zu 1-Acyl-indazolen *I* 303.
 Acylierende Spaltung von Acetaten *II* 309.
 Acylierung am Benzol *I* 465.
 — von A. mit Ketonen *II* 324.
 — — — mit Säureanhydriden *II* 319.
 — — — mit Säurechloriden *II* 322.
 — — — mit Säureamiden *II* 323.
 Acyloinkondensation *II* 382—386.
 — fermentative *II* 385.
 Acylperoxyde, Spaltungsschema *I* 157 Anm. 2.
 Acylwanderung, partiell subst. Polyoxyverb. *II* 332.
 Additionsreaktionen *I* 131—134.
 — normale und anormale *I* 160.
 — organische Katalysatoren bei — *I* 184.
 Additionsverbindungen von Vulkanisationsbeschleunigern mit Schwefel *I* 190.
 Adipinsäure, Bldg. durch Autoxydation von Cyclohexen *I* 544.
 — — durch Oxydation von Cyclohexanol *I* 602.
 — Überführung in Cyclopentanon *II* 512.
 — Oxydation zu Maleinsäureanhydrid *I* 567.

- Adipinsäurediäthylester, thermische Zers. *II* 186.
- Adipinsäureester, Überführung in 1,6-Hexamethylenglykol *II* 637.
- Adipinsäuren, substituierte, Überführung in cyclische Ketone *II* 512.
- Adrenosteron, katalytische Hydrierung mit Wasserstoff *I* 769.
- Adsorption bei katalytischer Dehydrierung *I* 615.
- Adsorptionswärme bei der Hydrierung mit H_2 *I* 628.
- Äpfelsäure, Autoxydation *I* 543, 545.
- Oxydation mit H_2O_2 zu Oxalessäure *I* 590.
- Äthan, Bldg. aus Äthylen und H_2 *I* 648, 679.
- — aus Acetylen und H_2 *I* 681.
- — aus n-Amylacetylen und H_2 *I* 681.
- langsame Verbrennung *I* 148.
- Chlorierung zu Äthylchlorid *II* 649.
- Äthandithioläther ($R \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot R$), Bldg. aus Acetylen oder Vinylsulfiden ($R \cdot S \cdot CH : CH_2$) und Mercaptanen *II* 112.
- Äthane, dissoziierende, Autoxydation *I* 145.
- Äthanol s. Äthylalkohol.
- Äthanolamin, Bldg. aus Äthylenoxyd + NH_3 *II* 265.
- Äthan-tricarbonsäure-(1,1,2), Aldolkondensat. mit Acetaldehyd *II* 375.
- Äther, Bldg. aus Alkoholen *II* 151, 170, 292, 617.
- — — Mechanismus *I* 25.
- — — durch Kontaktkatalyse *II* 293.
- — — durch Anlagerung an Olefine *II* 71.
- — — durch Alkylierung *II* 294.
- Entstehung von Säureanhydrideigenschaften durch Komplexbldg. *I* 72.
- Polarisation durch Komplexbildung *I* 91.
- Isomerisierung aromatisch substituierter — zu Carbinolen *I* 274.
- Autoxydation *I* 145 Anm. 5, 500f.
- Oxydation durch O_2 *I* 143.
- — Theoret. *I* 145.
- Hydrolyse *II* 301.
- — Mechanismus *I* 64—67.
- Mechanismus der sauren Hydrolyse *I* 23.
- — der Spaltung durch organische Säuren *I* 93.
- — — durch Carbonsäurechloride und -anhydride *I* 94.
- chlorierende Aufspaltung *II* 303.
- ammonolytische Spaltung *II* 265.
- Überführung in Ketone *II* 507.
- Alkoholabspaltung bei Kondensationen *II* 468.
- Alkylierungen durch — *II* 468.
- Äther, Bldg. von Komplexverbindungen von Oxoniumsalzen bei der Rk. mit Alkylhalogeniden und Borfluorid oder Metallhalogeniden *II* 143; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- — aliph., Spaltung *II* 304.
- — thermische Zers. *II* 180, 181.
- — aromatische, Bldg. durch Alkylierung von Phenolen *II* 295.
- — Spaltung *II* 303.
- — Rk. mit Säurechloriden nach Friedel-Crafts *II* 481.
- — cyclische, Bldg. *II* 300, 301.
- — halogenierte, Anlagerung an Doppelbindungen *II* 357.
- — ungesätt., Bldg. aus Acetalen bei der thermischen Zers. *II* 182.
- — Anlagerung aromatischer KW-stoffe *II* 353, 354.
- Ätherbindung, Spaltung *II* 402.
- Äthin- s. Acetylen-.
- β -Äthoxyacroleindiäthylacetat, Kondensat. mit Cyanacetamid *II* 469.
- Äthoxyäthylene, mit konjugierten Doppelbindungen, Rk. mit Natriummalonester *II* 469.
- Äthoxyessigsäureäthylester, Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 55.
- Äthoxygruppe, Wanderung der — beim symmetrischen Diäthoxybernsteinsäure-diäthylester *I* 260.
- Äthoxymethylen-acetessigester, Kondensat. mit Indandion-(1,3) *II* 466.
- 4-Äthoxy-1-propenyl-benzol, Polymerisation *I* 442.
- Äthoxyvinylessigester, aus Acetanhydrid und Orthoessigsäureester *II* 466.
- Äthylacetat s. Essigsäureäthylester.
- Äthylacetoacetat s. Acetessigester.
- Äthyläther s. Diäthyläther.
- Äthylalkohol (Äthanol), Bldg. aus CO und H_2 *I* 742, 743.
- — aus Äthylen durch Wasseranlagerung *II* 46.
- — bei der thermischen Zers. von Äthyläther *II* 181.
- — aus Acetaldehyd *I* 709; *II* 618, 640.
- Abspaltung aus Carbäthoxyl und aromatischen Ringen *II* 462.
- Abdestillieren während der Esterkondensat. *II* 449
- Steigerung der Azidität durch Substitution *I* 70.
- thermische Zers. *I* 617.
- Zers. an BaO *I* 620.
- Dehydrierung *I* 617, 620f., 801.
- — an Rhenium *I* 649.
- Oxydation zu Acetaldehyd *I* 558, 559, 672.
- — zu Essigsäure *I* 565.
- — — mit H_2O_2 *I* 590.
- — zu Oxalsäure durch Nitrobenzol *I* 782.
- Wasserstoffdonator bei Red. von Nitrobenzol *I* 782.

- Äthylalkohol (Äthanol), Wasserstoffdonator bei katalytischer Enthalo-genierung *I* 772.
- Red. von Nitrotoluol durch — und Alkali *I* 789.
- Lösungsm. bei der Hydrierung mit H_2 *I* 634, 635.
- Hydrierung bzw. Dehydratation mit Co *I* 672.
- Dehydratation *II* 151, 167, 171, 172, 624.
- Überführung in Butadien *II* 506, 643.
- Kondensat. mit Acetaldehyd zu Butadien *II* 506.
- Anlagerung an Allen unter Bldg. von Äthylallyläther *II* 77.
- Überführung in Aceton *II* 515, 516.
- schwerer, zur Best. der Ionisierungsgeschwindigkeit bei prototropen Umlagerungen *I* 20.
- s. a. Alkohole sowie im Katalysatorenverzeichnis.
- Äthylallyläther, Bldg. aus Allen und A. *II* 77.
- Äthylamin, Bldg. aus Nitroäthan und H_2 *I* 733.
- — aus Äthylen und Ammoniak *II* 120.
- — aus Äthylnitrit und H_2 *I* 737.
- — aus Acetaldoxim und H_2 *I* 731.
- — aus Methylisonitril und H_2 *I* 728.
- — aus Acetonitril und H_2 *I* 728.
- — aus Acetamid und H_2 *I* 732.
- thermische Zers. *II* 194; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Äthyl-tert.-amyl-keton aus α - α -Dimethyl- α' - α' -diäthyl-äthylen-glykol *II* 200.
- Äthylanilin, thermische Zersetzung *II* 196.
- Hydrierung mit H_2 *I* 726.
- Bldg. von N-Substitutionsprodukten beim Behandeln mit Acetylenhomo-logen *II* 126.
- Äthylbenzol, Bldg. aus Benzol und Äthylhalogenid *II* 476.
- — aus Benzol und Äthylen *II* 351.
- — — — — Mechanismus *I* 97 bis 99.
- — aus Acetophenon und H_2 *I* 713.
- — aus Phenyllessigsäureäthylester und H_2 *I* 725.
- Dehydrierung zu Styrol *I* 551, 614; *II* 618, 643.
- Äthylbromid, Bldg. neben Dijodäthan aus Äthyljodid und Äthylenbromid *I* 86.
- Friedel-Craftssche Reaktion mit Benzol, Mechanismus *I* 103.
- Halogenaustausch mit Methyljodid *I* 85.
- Abspaltung von Bromwasserstoff *II* 188; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Äthylbutylacetaldehyd, Aldolkondensation mit Aceton *II* 370.
- Äthylbutyrat s. Buttersäureäthylester.
- α -Äthyl- α' -carbäthoxy-adipinsäureester, innere Esterkondensat. *II* 456.
- Äthylchlorid, Bldg. aus Äthan und aus Äthylen *II* 649.
- — neben Jodoform aus Äthyljodid und Chloroform *I*, 85; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- α -Äthylcrotonsäure, Decarboxylierung *II* 211.
- Äthylcyanid s. Propionitril *I* 728.
- Äthylcyclohexan, Bldg. aus Phenyllessigsäureäthylester und H_2 *I* 725.
- Äthylcyclobutan aus Acetylcyclobutanhydrazon *II* 193.
- 2-Äthyl-cyclopentanon-(1)-dicarbonsäureester-(2,5), Bldg. durch innere Kondensat. *II* 456.
- α -Äthyl- α -diphenyl-aceton aus α -Methyl- α -äthyl- α' - α' -diphenyl-äthylen-glykol *II* 201.
- Äthylendiamin s. Katalysatorenverzeichnis.
- Äthylen, Bldg. aus Acetylen *I* 681; *II* 638.
- — aus n-Amyl-acetylen und H_2 *I* 681.
- — durch Dehydratation von Äthylalkohol *II* 151, 168, 171, 172, 293, 624.
- — bei der thermischen Zersetzung von Äthyläther *II* 181.
- — aus Äthylmercaptan *II* 197.
- — aus Valeriansäureäthylester oder Benzoesäureäthylester *II* 515.
- Polymerisation *I* 156, 354.
- — durch Phosphorsäure *I* 333.
- Mischpolymerisation *I* 389.
- — mit SO_2 *I* 475.
- Oxydation mit H_2O_2 zu Äthylenglykol *I* 595.
- — zu Formaldehyd und Äthylenoxyd *I* 144, 558.
- — zu Essigsäure *I* 550.
- — zu Äthylenoxyd *I* 556; *II* 619, 647.
- — von — + NH_3 zu Blausäure *I* 554.
- Hydrierung mit H_2 *I* 647, 648, 670, 678.
- — — — — Mechanismus *I* 627, 628.
- — — — — Kinetik *I* 630.
- — — — — Apparatur *I* 651.
- Hydrierungswärme *I* 646.
- Anlagerung von W *II* 46; vgl. a. *II* 115.
- — von Halogen *II* 12, 14.
- — von Halogenwasserstoff *II* 22.
- Überführung in Äthylchlorid *II* 649.
- Anlagerung von Ammoniak und Aminen *II* 120.
- Reaktion mit Schwefel und schwefelhaltigen Verb. *II* 105.
- Anlagerung von Schwefelwasserstoff *II* 105, 108.
- — von Schwefelsäure unter Bldg. von Äthylschwefelsäure und Diäthylsulfat *II* 115.
- Bldg. von β - β -Dichlor-diäthylsulfid bei der Rk. mit Schwefeldichlorid bzw. Dischwefeldichlorid *II* 105.
- Anlagerung von Arsen-trichlorid *II* 138.
- — von Siliciumchlorid *II* 137.

- Äthylen, Anlagerung an Acetylen zu Butadien *II* 359.
- — an aromatische KW-stoffe *II* 351.
- Alkylierung von aromatischen KW-stoffen *I* 384, 385.
- Kondensat. mit Benzol, Mechanismus *I* 97—99.
- technische Kondensat. mit Benzol zu Äthylbenzol *II* 617.
- Umwandlung in Äthyläther *II* 47.
- Anlagerung von Chlormethyläthern *II* 357.
- — von Carbonsäuren unter Bldg. von Äthylestern *II* 94.
- — von Säurechloriden zu Chlorketonen *II* 357, 358.
- Verb. mit AlCl_3 *I* 96.
- Komplexverbb. mit Pt und Pd *I* 96.
- Äthylenbindung, Elektronenstruktur *I* 31.
- semipolarer Zustand nach Lowry *I* 74.
- Polarisierbarkeit *II* 9.
- Aktivierung durch Komplexbldg. *I* 96—99.
- Verschiebung *I* 112—115.
- Polymerisation *I* 354.
- katalytische Hydrierung der semicyclischen — mit Wasserstoff *I* 758.
- Mechanismus der Wasseranlagerung an die aliphatische — *I* 32.
- bei der Säure-Basen-Katalyse *I* 31 bis 36.
- Anlagerungen an — *II* 346—359.
- — von halogenierten KW-stoffen und Äthern *II* 357.
- — von Malonester u. ä. *II* 348—350.
- s. a. Bindung.
- Äthylenbromid, Hydrolyse *II* 247.
- Umsetzung mit Äthyljodid zu Äthylbromid und Dijodäthan *I* 86.
- Antiklopfmittel *II* 647.
- Äthylenchlorhydrin, Oxydation zu Chloressigsäure *I* 566.
- Äthylenchlorid, Hydrolyse *II* 247.
- Äthylenderivate, Bldg. aus Acetylenderivaten durch katalytische Hydrierung mit Wasserstoff *I* 751.
- — durch Isomerisierung aus Cyclopropanen und Cyclobutanen *I* 244, 245.
- Polymerisation durch Floridin *I* 331.
- cis-, trans-Umlagerung *I* 212.
- Isomerisierung durch Verschiebung der Doppelbindung *I* 228—240.
- — unter Wanderung von Alkylgruppen *I* 243.
- katalytische Hydrierung mit Wasserstoff unter Bldg. von meso- und racem-Formen *I* 754.
- Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff *I* 749.
- chlorierte, Dimerisation *II* 357.
- — Anlagerung von Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und höheren chlorierten KW-stoffen *II* 357.
- Äthylenderivate, cyclische, katalytische Hydrierung mit Wasserstoff und Bldg. von cis,trans-Isomeren *I* 751, 753.
- Äthylenglycerin, Oxydation mit Chlorat zu rac. Arabit *I* 598.
- Äthylenglykol s. Glykol.
- Äthylenhalogenide, Polykondensat. mit aromatischen KW-stoffen *II* 545.
- Äthylenoxyd, Bldg. aus Äthylen *I* 144, 556; *II* 647.
- Polymerisation *I* 465.
- — durch Natrium *I* 331.
- — Wärmebedarf *I* 314.
- — Stabilisatoren *I* 335.
- Isomerisierung unter Bldg. von Aldehyden und Ketonen *I* 261.
- Umsetzung mit Ammoniak zu Äthanolamin *II* 265.
- Anlagerung von aliphatischen und hydroaromatischen KW-stoffen *II* 402.
- — von Benzol *II* 402.
- — von Verbb. mit aktiven Methylengruppen *II* 401; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Äthylenoxyde, Bldg. aus Ketonen und Diazomethan *II* 501.
- Umlagerung zu Aldehyden und Ketonen *I* 28, 261.
- Umsetzung mit Aldehyden zu cyclischen Acetalen *II* 306.
- Äthylenperoxyd, intermediäre Bldg. bei der Oxydation von Äthylen mit Luftsauerstoff *I* 144.
- Äthylester, Einfluß der Säurekomponente auf die Esterkondensat. *II* 451.
- Äthyl-[hepten-(1)-yl-(1)]-äther aus Önantholdiäthylacetal *II* 182.
- Äthyl-tert.-heptylketon s. 3,3-Diäthylhexanon-(4).
- 2-Äthylhexen-(1), Polymerisation *I* 379.
- Äthylidendiacetat, Bldg. aus Acetylen und Essigsäure *II* 99, 640.
- — aus Vinylacetat und Essigsäure *II* 97.
- Überführung in Essigsäureanhydrid *II* 342.
- Äthylisocyanat, Hydrierung mit H_2 *I* 730.
- Äthylisocyanid, Hydrierung mit H_2 *I* 728.
- Äthylisopropyläther, Hydrolysegeschwindigkeit *I* 66.
- Äthyljodid, Bldg. neben Methylbromid aus Methyljodid und Äthylbromid *I* 85.
- Umsetzung mit Chloroform zu Äthylchlorid und Jodoform *I* 85.
- Umsetzung mit Äthylenbromid zu Äthylbromid und Dijodäthan *I* 86.
- zur Bildung von Triäthylsulfoniumjodid bei der Rk. mit Diäthylsulfid *II* 144; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Äthylmercaptan, thermische Zers. zu Diäthylsulfid und Äthylen *II* 197; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Äthylnitrit, Hydrierung mit H_2 *I* 736; s. a. Katalysatorenverzeichnis.

- 3-Äthylpenten-(2)**, Polymerisat *I* 381.
Äthyl- $[\alpha$ -phenäthyl]-äther, Bldg. von aktivem — aus α -Phenäthylchlorid, Mechanismus *I* 86.
 β -Äthyl- β -phenyl-butylalkohol, Dehydratation *II* 206.
Äthylphenylketon s. Propiophenon.
2-Äthyl-propen, Polymerisation *I* 379.
Äthylpropionat s. Propionsäureäthylester.
1-Äthyl-1-propionyl-cyclohexan aus 1- $[\alpha$ -Oxy- α -äthyl-propyl]-cyclohexanol-(1) *II* 204.
1-Äthyl-1-propionyl-cyclopentan aus 1- $[\alpha$ -Oxy- α -äthyl-propyl]-cyclopentanol-(1) *II* 202.
9-Äthyl-9-propionyl-fluoren aus α, α -Diäthyl- α', α' -diphenyl-äthylenglykol *II* 204.
3-Äthyl-2-propyl-indol aus Dipropylketon-phenylhydrazon *II* 196.
Äthylschwefelsäure, Bldg. aus Äthylen und Schwefelsäure *II* 115; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
Äthylvinyläther aus Acetaldehyddiäthylacetal *II* 182.
Äthylvinylcarbinol, Dehydratation *II* 175.
Akrylsäure s. Acrylsäure.
Aktivatoren, Theoretisches *I* 137.
 — bei der Polymerisation der Diolefine durch Alkalimetall *I* 128.
Aktivierung von organischen Katalysatoren *I* 175.
 — von Carboxylasemodellen *I* 178.
Aktivierungsenergie der katalytischen Dehydrierung *I* 614.
 — der katalytischen Hydrierung *I* 628.
 — der Katalysatoren bei der Hydrierung mit H_2 *I* 627.
 — der Styrolpolymerisation *I* 330.
Aktivierungsgeschwindigkeit der Kettenpolymerisation *I* 318, 323.
Alanin, Autoxydation *I* 536.
 — Dehydrierung *I* 181.
 — Oxydation mit Chlorat zu Acetaldehyd *I* 597; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
Aldehydalkoholat bei Red. mit Alkoholaten *I* 801.
Aldehyde, Synth. nach Gattermann-Koch *I* 105.
 — Bldg. aus CO *II* 619.
 — — — — und H_2 *I* 743.
 — — — — durch Druckhydrierung *II* 630.
 — — — — aus KW-stoffen *II* 393.
 — — — — und aromatischen KW-stoffen *II* 479.
 — Darst. aus KW-stoffen *I* 556.
 — Bldg. durch Oxydation von Olefinen *I* 562.
 — — aus Alkoholen oder KW-stoffen *I* 562.
 — — durch Dehydrierung von A. *II* 646.
 — — aus niederen einwertigen A. *I* 562.
Aldehyde, Bldg. aus Ameisensäure + Monocarbonsäuren *II* 516.
 — — aus α -Ketosäuren *I* 177.
 — Polymerisation *I* 156.
 — Dimerisation zu Estern *II* 324.
 — Disproportionierung *I* 808—812.
 — thermische Zers. *II* 217.
 — Zerfall in CO und KW-stoffe *I* 617ff.
 — Verhinderung des Zerfalls bei der Methanoldehydrierung durch Kontaktgifte *I* 619.
 — Oxydation, Theoretisches *I* 145.
 — — durch O_2 *I* 143.
 — Autoxydation *I* 502ff., 534, 542, 546ff.
 — Beschleunigung der Oxydation mit Luftsauerstoff durch Ozon *I* 148.
 — Oxydation mit Chloraten *I* 599.
 — — zu Carbonsäuren *I* 565; *II* 619.
 — — — — mit CuO *I* 603.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 640, 709.
 — — — — zu A. *I* 672.
 — Hydrierungsgleichgewichte *I* 619.
 — Reduktion durch Alkoholate *I* 805f.
 — Kondensat. mit Ammoniak zu Pyridinderivaten *II* 562.
 — Zusammenoxydation mit NH_3 zu Blausäure *I* 581.
 — Darst. von Nitrilen aus — und Stickstoffwasserstoffsäure *II* 552.
 — Umwandlung in KW-stoffe über die Hydrazone *II* 192.
 — Überführung in Ketone *I* 251; *II* 507.
 — technische Kondensat. zu Aldolen *II* 617.
 — Kondensat. zu Estern, Mechanismus *I* 93.
 — — — — techn. *II* 617.
 — Acyloinkondensation *II* 382.
 — Mechanismus der Acetalbildung *I* 26.
 — Acetalisierung mit Orthoameisensäureester *II* 308.
 — Anlagerung von Nitroverb. zu Nitroalkoholen *II* 377.
 — Kondensat. mit Chloroform und Bromoform zu Trihalogenmethyl-carbinolen *II* 378.
 — — mit Nitroparaffinen zu Nitroalkoholen *II* 377, 378.
 — Anlagerung an Olefine *II* 348.
 — Kondensat. mit Inden, Fluoren, Cyclopentadien *I* 134.
 — Aldolkondensationen mit Formaldehyd *II* 367—369.
 — Kondensat. mit Nitrilen *II* 442.
 — Anlagerung von Carbonsäuren und Estern *II* 374—377.
 — Kondensat. mit Malonsäure zu β -Lactonsäuren *II* 441.
 — — mit Säureamiden zu Schiffschen Basen *II* 556.
 — — mit aliphatischen Aminen zu Pyridinbasen *II* 563.
 — Darst. von Chinolinen aus aromatischen Aminen und — *II* 562.

- Aldehyde, Kondensat. mit o-Aminobenzaldehyd zu Chinolinen *II* 562.
- — mit Ketonen und sek. Aminen zu β -Ketobasen *II* 438.
- Rk. mit Diazomethan *II* 500.
- aliphatische, Bldg. aus Dihalogenverbb. *II* 248.
- — — aus Alkylhalogeniden *II* 249.
- — — aus 1,2-Alkylen-dihalogeniden oder Halogenhydrinen *II* 249.
- — — durch Dehydrierung von primären aliphatischen Alkoholen *I* 709.
- — Polymerisation *I* 398.
- — Isomerisierung zu cyclischen A. *I* 268.
- — Cannizzaro-Reaktion *I* 811.
- — Acetalisierung *II* 305.
- — Kondensat. mit aromatischen KW-stoffen *II* 412.
- — — mit Phenolen bzw. Phenoläther *II* 416.
- — Polykondensat. mit Phenol *II* 532.
- — — mit Resorcin *II* 533.
- — — Verdrängung von Benzaldehyd und Furfurol *II* 428.
- — Kondensation mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden zu aliphatischen und aromatischen ungesätt. Aldehyden *II* 432.
- — — mit Ketonen zu α, β -ungesätt. Ketonen *II* 432.
- aromatische, Bldg. aus KW-stoffen und CO *II* 487.
- — — aromatischer Oxyaldehyde aus Phenolen, HCl und Blausäure oder Zinkeyanid *II* 487, 488.
- — — Oxydation mit Peressigsäure *I* 596.
- — — Acetalisierung *II* 305.
- — — Kondensat. mit aromatischen KW-stoffen und Heterocyclen *II* 412, 414.
- — — mit KW-stoffen, Nitro-KW-stoffen und N-haltigen Heterocyclen mit reaktionsfähiger Methylengruppe *II* 428, 429.
- — — mit aliphatischen Aldehyden zu ungesätt. aromatischen Aldehyden *II* 432.
- — — mit Ketonen zu α, β -ungesätt. Ketonen *II* 432.
- — — Aldolkondensat. mit Ketonen (Einfluß von Substituenten) *II* 371.
- — — Kondensat. mit Fettsäuren oder Fettsäureanhydriden zu α, β -ungesätt. Säuren *II* 439.
- — — mit Fettsäureester zu substituierten Zimtsäureestern *II* 441.
- — — mit Säureamiden *II* 441.
- — — mit Malonsäure zu Zimtsäuren *II* 440.
- — — — zu Cumarinen *II* 559.
- — — — mit Acetessigestern zu ungesätt. Ketocarbonsäureestern, Dihydropyridinderivaten und Cyclohexenonderivaten *II* 440.
- Aldehyde, aromatische, Kondensat. mit aromatischen Aminen *II* 419.
- halogenierte, Red. durch Alkoholat *I* 802.
- ungesättigte, Bldg. aus tertiären Acetylenalkoholen *II* 63.
- — Polymerisation *I* 451.
- — Arylierung *II* 504.
- — Anlagerung von A. an die Doppelbindung *II* 77.
- — Kondensat. mit aliphatischen, ungesätt. Aldehyden zu Polyenaldehyden *II* 432.
- α, β -ungesättigte, Oxydation mit H_2O_2 *I* 595.
- — Wasseranlagerung an die Doppelbindung *II* 50.
- — Anlagerung von Schwefeldioxyd oder Natriumbisulfit *II* 114.
- — — von Malonester u. ä. *II* 349, 441.
- Aldehydkondensation, Knoevenagelsche *I* 183.
- Aldehydperoxyde, Bldg. bei der kalten Flamme *I* 145 Anm. 2.
- Aldehyd-Phenol-Kondensationen, Theorie der Harzbdg. *II* 528.
- Aldimine, Bldg. aus Nitrilen und H_2 *I* 729.
- Anlagerung von Verbb. mit aktiven Methyl-, Methylen- oder Methingruppen *II* 397.
- Aldol s. β -Oxybutyraldehyd.
- Aldole, technische Bldg. aus Aldehyden *II* 617.
- Bldg. von gemischten — aus Acetaldehyd und anderen Aldehyden *II* 370.
- s. a. β -Oxyaldehyde.
- Aldolisierung *I* 398.
- Aldolkondensationen *II* 361—390, 411.
- Mechanismus *I* 40; *II* 364 Anm. 1.
- praktische Regeln *II* 374.
- unter physiologischen Bedingungen *II* 377.
- Reaktionsgeschwindigkeiten *II* 370.
- mit Formaldehyd *II* 367—369.
- Aldonsäurelactone, Gleichgewichtseinstellung *II* 334.
- Ringweitenbest. *II* 334.
- Aldoxime, Übergang in Carbonsäureamide und Nitrile *I* 281, 283.
- Dehydratation *II* 179.
- Alizarin, Nitrierung *II* 274.
- Alkalkalkoholate, Herstellung *II* 458.
- Umsetzung mit Chlormethyläthern zu gemischten Acetalen *II* 306.
- — mit Säureanhydriden zu Estern *II* 321; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Alkalicellulose, oxydativer Abbau *I* 151.
- Alkalimetall, Anlagerung an Butadienderivate *I* 330; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Alkalimetallverbindungen, organische, Bldg. aus ungesätt. oder aromatischen KW-stoffen und Alkalimetall *II* 127.

- Alkalimetallverbindungen, organische, Kondensat. mit Äthern, Acetalen oder Estern *II* 468.
- Alkohol s. Äthylalkohol.
- Alkoholate, Dehydrierung *I* 800.
- Reduktionen durch — *I* 799, 806; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Alkohole, Bldg. aus CO und H₂ *I* 737, 742; *II* 618, 619, 624, 630.
- — bei der Paraffinoxydation *I* 495.
- — durch Hydrolyse von Alkylhalogeniden *II* 246—248.
- — — — — Mechanismus *I* 29—31.
- — durch Oxydation von Olefinen *I* 562.
- — — — — mit H₂O₂ *I* 593, 594.
- — durch Wasseranlagerung an Olefine *II* 37, 648; s. a. bei Vinylacetylen *II* 64.
- — — — — an Terpene *II* 48.
- — bei der thermischen Zers. aliphatischer Äther *II* 181.
- — aus aromatisch substituierten Äthyläthern *I* 274.
- — durch Hydrierung von Carbonylverb. *II* 618.
- — aus Aldehyden oder Ketonen mit Cu *I* 672.
- — aus aliphatischen Aldehyden und Ketonen *I* 268.
- — bei der thermischen Zers. von Acetalen *II* 182.
- — aus Carbonsäuren mit H₂ *I* 626, 725; *II* 618.
- — — — — oder ihren Estern und H₂ *I* 724.
- — bei der thermischen Zers. von Estern *II* 183.
- — aus Säureamiden und H₂ in A. *I* 732.
- Abspaltung bei Kondensat. mit Äthern *II* 468.
- — — — — mit Acetalen *II* 469.
- — — — — von Orthocarbonsäureestern mit reaktionsfähigem aromatischem Kernwasserstoff *II* 467.
- Abdest. der bei der Esterkondensat. abgespaltenen — *II* 457.
- Isomerisierung von ungesätt. — zu gesätt. Ketonen und cyclischen Oxyden *I* 267.
- Autoxydation *I* 501, 543.
- Oxydation durch O₂ *I* 143.
- — — — — zu Aldehyden *I* 562.
- — — — — Ketonen und Säuren *I* 562.
- — — — — zu Säuren *I*, 565.
- Überführung in Ketone *II* 507.
- Oxydation mit Natriumdichromat zu Ketonen *I* 603.
- — mit Chloraten *I* 597, 598, 600.
- — durch Aldehyde (Ketone) und Alkoholat *I* 803f., 805f.
- Dehydrierung *I* 617—621, 709; *II* 163, 164, 618.
- — Gleichgewicht *I* 619.
- Alkohole, Dehydrierung zu Aldehyden und Ketonen *II* 646.
- — zu Carbonsäureestern *I* 618f.
- Hydrierung mit H₂ *I* 705.
- — bzw. Dehydratation, mit Co *I* 672.
- — — — — Beeinflussung durch Katalysatoren *I* 619.
- Wasserabspaltung *II* 151, 170, 173, 174, 176, 617, 648.
- — Mechanismus *I* 90.
- Mechanismus der Dehydratation zu Olefinen *I* 25.
- Wasserabspaltung unter Bldg. von Äthern *II* 292.
- Aminierung durch Ersatz der OH-Gruppe *II* 262—265.
- Rk. mit NH₃ in der Dampfphase *II* 264.
- Kondensat. mit NH₃ zu heterocyclischen Basen *II* 566.
- Umsetzung mit Salmiak zu Aminen *II* 263.
- Zusammenoxydation mit NH₃ zu Blausäure *I* 581.
- Umsetzung zu Mercaptanen mit H₂S *II* 281.
- Anlagerung an CO zu Carbonsäuren *II* 393.
- — — — — zu Ameisensäureestern *II* 79.
- — — — — zu Ameisensäureestern und Carbonsäuren *II* 649.
- — an Nitroderivate ungesätt. Verb. *II* 78.
- — aromatischer KW-stoffe *II* 353, 354.
- — an Olefine (Überführung in Äther) *II* 71.
- — an Acetylen und Bildung von Vinyläthern und Acetalen *II* 82.
- — an substituierte Acetylene unter Bildung von Vinyläthern und Ketalen *II* 86, 89.
- — an Vinylacetylen *II* 89.
- — an ungesätt. Terpene unter Bldg. von Äthern der Terpenalkohole *II* 74.
- — an Vinyläther bzw. Enoläther unter Bildung von Acetalen *II* 75.
- — an die Doppelbindung ungesätt. Aldehyde *II* 77.
- — — — — von Vinylketonen *II* 77.
- — an Ketene *II* 80.
- — an Nitrile *II* 90.
- — an die Doppelbindung ungesätt. Nitrile *II* 78.
- — an Acetylen-carbonsäuren, Acetylen-nitrile und Acetylenketone *II* 88.
- — an α , β -ungesätt. Carbonsäuren *II* 78.
- — an Isocyansäureester *II* 81.
- — an Phenylformylessigester *II* 80.
- — von Phosgen *II* 358.
- Bldg. von Äthern *II* 617.
- Alkylierung zu Äthern *II* 294.
- Mechanismus der Verätherung *I* 25.
- Methylierung mit Diazomethan, Theorie *I* 76.

- Alkohole, Veresterung mit Carbonsäuren *I* 89; *II* 316.
- Umsetzung mit Trihalogenverbb. zu Orthoestern *II* 337.
 - — mit Iminoätherchlorhydraten zu Orthoestern *II* 337.
 - Acylierung mit Ketenen *II* 324.
 - — mit Säureamiden *II* 323.
 - — mit Säureanhydriden *II* 319.
 - — mit Säurechloriden *II* 322.
 - Kondensat. mit ungesätt. aliphatischen kohlstoffreicheren KW-stoffen *II* 427.
 - — mit aromatischen KW-stoffen, Phenolen, Phenoläther und aromatischen Aminen *II* 405, 406, 407, 408.
 - Umsetzung mit Kohlenhydraten zu Glykosiden *II* 310.
 - Komplexbldg. mit Carbonylverbb. *I* 91.
 - Entstehung saurer Eigenschaften durch Komplexbldg. *I* 71.
 - opt. akt., Racemisierung *I* 201, 202, 209.
- Alkoholyse von Acetalen *II* 309.
- Alkoxosäuren, Definition *I* 71.
- Bldg. in Alkoholatlsg. *I* 91.
- 2-Alkoxybutadiene-1,3, Polymerisation *I* 429.
- Alkoxybestimmung nach Zeisel *II* 309.
- Alkoxygruppe in der Säure-Basen-Katalyse *I* 23—28.
- Alkoylester, Umsetzung mit o-Phenylendiaminen zu Benzimidazolen *II* 560.
- Kondensat. mit Diazobenzolimid zu Osotriazolonen *II* 561.
- Alkylamine, Bldg. aus Salmiak und A. *II* 263.
- Alkylanilin, Isomerisierung zu kernalkylierten Aminen *I* 285.
- β -Alkyl-benzhydroximsäuren, Umlagerung in Benzhydroxamsäure-alkyläther *I* 284.
- n-Alkyl-aromaten, Bldg. durch Anlagerung von aromatischen CH-Gruppen an aufgespaltene Cycloparaffine *II* 401.
- Alkylaryläther, Bldg. *II* 294.
- 1-Alkyl-2-chlor-butadiene-1,3, Polymerisation *I* 429.
- Alkylchlorid, Abspaltung aus Dichloralkoxy-essigsäureestern *II* 216.
- gem.-Alkyldihalogenide, Hydrolyse *II* 248, 249.
- Alkylchlorhydrine, Bldg. von cyclischen Äthern aus — *II* 300.
- S-Alkyl-N,N-dibenzoyl-isothioharnstoffe, Isomerisierung zu S-Alkyl-N,N'-dibenzoylderivaten *I* 302.
- 1,2-Alkyl-dihalogenide, Hydrolyse zu Aldehyden *II* 249.
- Alkylhalogenide, Polykondensat. mit aromatischen KW-stoffen *II* 545.
- Alkylenoxyde, Anlagerung von aliphatischen und hydroaromatischen KW-stoffen *II* 402.
- — von Verbb. mit aktiver Methylen-gruppe unter Lsg. der OC-Bindung *II* 401.
- Alkylgruppe, Wanderung *I* 241, 285, 293, 296.
- Alkylhalogenide (Halogenalkyl), Verknüpfung bei der Wurtzischen Synth. *II* 499.
- Isomerisierung unter Wanderung von Halogen *I* 254.
 - Red. zu Paraffinen *II* 494.
 - Hydrolyse *II* 246—250.
 - Mechanismus der Hydrolyse und Olefinbildung *I* 29—31.
 - Chlorierung *I* 165.
 - Abspaltung von Halogenwasserstoff *II* 187.
 - — — Mechanismus *I* 86.
 - Einw. von Natrium *II* 499.
 - Anlagerung an Halogenolefine, Mechanismus *I* 86.
 - Bldg. von quartären Ammoniumsalzen mit tertiären Aminen *II* 139.
 - — von Komplexverbb. von Oxoniumsalzen bei der Rk. mit Äthern und Borfluorid oder Metallhalogeniden *II* 143; s. a. Halogen-KW-stoffe; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Alkylhydroperoxyde, Bldg. bei der Oxydation von KW-stoffen mit O₂ *I* 144.
- — bei der Verbrennung von KW-stoffen *I* 147.
- Alkylierung, katalytische *II* 635.
- von Ammoniak und Aminen *II* 258, 259.
 - von KW-stoffen *II* 405.
 - bei der katalytischen Polymerisation von Olefinen *I* 384.
 - von Cyclohexen *I* 395.
 - von aromatischen KW-stoffen *II* 400, 401.
 - von Alkoholen bzw. Phenolaten *II* 295.
 - der glykosidischen OH-Gruppe *II* 311.
 - mit Äthylen *I* 361, 362.
 - mit Propen *I* 368.
 - mit Isobuten *I* 379.
 - durch Äther *II* 468.
 - mit Alkylschwefelsäuren *II* 297.
 - mit Dialkylsulfaten *II* 297.
 - mit Trialkylphosphaten *II* 298.
 - mit Phthalsäureester *II* 298.
 - mit p-Toluolsulfosäureester *II* 298; s. a. Kernalkylierung.
- Alkylmalonester, Anlagerung an Doppelbindungen *II* 349.
- N-Alkyl-methylendihydropyridine, Addition an Cyansäureester *II* 398.
- S-Alkyl-2-mercapto-benzthiazole, Isomerisierung zu 3-Alkyl-benzthiazolthionen *I* 298.
- Alkylnitrite, Hydrierung mit H₂ *I* 736.

- Alkylolphenole, Bldg. aus Phenolen und Aldehyden *II* 379.
- Alkylphenole, Bldg. durch Kondensat. von aliphatischen Aldehyden mit Phenolen *II* 416.
- Alkylschwefelsäuren, Alkylierungen mit — *II* 297.
- Alkylschweflige Säure, Alkalisalze, Umlagerung in die Alkalisalze der Alkylsulfonsäuren *I* 294.
- Alkylsulfonsäuren, Alkalisalze, Bldg. aus den Alkalisalzen der alkylschwefligen Säure *I* 294.
- Allen, Polymerisation *I* 458.
— Hydrierungswärme *I* 646.
— Anlagerung von A., weiteren Oxy- und Polyoxyverb. und Bldg. von Äthern *II* 77.
- Allene, Isomerisierung unter Wanderung von Alkylgruppen *I* 244.
— reversibler Übergang in Derivate mit konjugierter Doppelbindung und Acetylenderivate *I* 240.
— halogensubstituierte, Isomerisierung unter Wanderung von Halogen *I* 258.
- Allocholesterin, katalytische Hydrierung mit Wasserstoff *I* 761.
- Allodulcit, Bldg. durch Oxydation von *ms*-Divinylglykol mit Chlorat *I* 598.
- Alloxan, Entstehung bei der Autoxydation der Dialursäure *I* 531.
— Benzilsäure-Umlagerung *I* 813.
— Kondensat. mit Aminodimethyl-d-ribitylanilin *II* 567; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Allozimtsäuremethylester, Umlagerung zu Zimtsäuremethylester *I* 166.
- Allyläther, Mischpolymerisation mit SO_2 *I* 474.
- Allylalkohol, Isomerisierung zu Propionaldehyd *I* 267.
— Oxydation zu Glycerin mit H_2O_2 *I* 595.
— — — mit Chlorat *I* 598.
— — zu Formaldehyd und Acrolein *I* 560.
— Überführung in Propionaldehyd und Acrolein *II* 174.
— Dehydrierung *I* 705.
— Hydrierung mit H_2 *I* 670, 705.
— — — im Gemisch mit Pinen *I* 639.
— Anlagerung von Bisulfit *II* 114.
— — von Phosgen *II* 358; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Allylbenzole, Umlagerung in Propenylbenzole *I* 112.
- Allylbromid, Bldg. aus Allylalkohol und konz. HBr *II* 241.
— Addition von Brom *I* 167.
— — von HBr *I* 160.
- Allylcarbinol s. Buten-(3)-ol-(1).
- Allylchlorid, Polymerisation, Einfluß von anorganischen Halogenverb. *I* 328.
— Mischpolymerisation mit SO_2 *I* 477.
— Anlagerung aromatischer KW-stoffe *II* 352.
- Allylessigsäure, Isomerisierung zu γ -Valerolacton *I* 270.
— Mechanismus der Lactonbildung *I* 33.
- 2-Allyl-phenol, Isomerisierung zu 2-Methyl-cumaran *I* 270.
- Allylphenole, Bldg. aus Phenolallyläthern *I* 20 Anm. 5, 272.
— Umlagerung in Propenylphenole *I* 230.
- Allyltautomerie *I* 113.
- Alterung von Mineralölen und Benzin *I* 154.
- Alterungsschutzmittel *I* 150; *II* 623.
- Aluminium, Verwendung von Legierungen mit Ni zur Darst. von Hydrierungskatalysatoren *I* 669, 672; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Aluminiumbromid, Molekülverb. mit Benzol *I* 95.
- Aluminiumchlorid, Komplexbldg. mit Nitroverb. *I* 77.
- Aluminiumchloridammoniakat, saure Eigenschaften *I* 72.
- Aluminiumschwefelchlorid *II* 237.
- Ameisensäure, Bldg. aus Kohlenoxyd und W. *II* 51.
— — bei der Oxydation von Petroleum *I* 565.
— — aus Glykolsäure *I* 590.
— — bei Kondensationsrk. des Form-aldehyds *II* 537, 538.
— kat. Zerfall an Pd *I* 774.
— — — — zu $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ *I* 775.
— Zerfall in Kohlendioxyd und Wasserstoff *II* 208.
- Bldg. von Aldehyden aus Ameisensäure + Monocarbonsäuren *II* 516.
— Oxydation mit H_2O_2 zu CO_2 *I* 590.
— — mit Chlorat zu CO_2 *I* 597.
— — mit Jodsäure *I* 600.
— — durch NaNO_2 *I* 602.
— Dehydratation und Dehydrierung *II* 177.
— Überführung von Formiaten in Oxalate *II* 499.
— Wasserstoffabspaltung aus Formiaten *II* 499.
— als Wasserstoffdonator bei katalytischen Hydrierungen *I* 775; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Alkalisalze, Verwendung zur Red. von PtCl_4 *I* 659.
- Ameisensäureäthylester, thermische Zers. *II* 216.
— Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 55.
- Ameisensäureessigsäureanhydrid, Einführung der — HCO -Gruppe durch — *II* 340.
- Ameisensäureester, Bldg. aus Kohlenoxyd und A. *II* 79, 649.
— thermische Zers. *II* 216.
— Kondensat. mit aktiven Methyl- oder Methylengruppen enthaltende Verb. *II* 448.
— — mit Acetylnatriumverb. *II* 469.

- Ameisensäureester, Darst. von Blausäure aus — und NH_3 *II* 550.
 — — von Formamid aus — und NH_3 *II* 550.
 Ameisensäureisoamylester, thermische Zers. *II* 216.
 Ameisensäuremethylester, thermische Zers. *II* 216.
 Amide s. Säureamide.
 Amidine, Bldg. aus Nitrilen und Ammoniak *II* 127.
 Amine, Bldg. durch Alkylierung von NH_3 oder Aminen *II* 258, 259.
 — — aus ungesättigten Verb. und Ammoniak *II* 120.
 — — aus Äthern und NH_3 oder Aminen *II* 265.
 — — durch Hydrierung von Säureamiden und Nitrilen *II* 637.
 — — aus Säureamiden, Säureaziden oder Hydroxamsäuren *II* 268.
 — Abbau nach v. Braun *II* 245.
 — thermische Zers. *II* 194.
 — Oxydation zu Nitroso- und Nitroverb. *II* 278.
 — Dehydrierung zu Nitrilen *I* 728.
 — Alkylierung *II* 258.
 — vollständige Alkylierung in alkalischem Medium *II* 258.
 — Methylierung mit Diazomethan *II* 259.
 — Arylierung *II* 260.
 — Anlagerung an die konjugierte Doppelbindung *II* 120.
 — — an Olefine *II* 120.
 — — an Diolefine *I* 132.
 — — an Acetylenalkohole *II* 126.
 — — an Vinylsulfoxyde oder Vinylsulfone *II* 122.
 — — an α, β -ungesätt. Ketone *II* 120.
 — — an ungesätt. Carbonsäuren *II* 121.
 — Darst. von Nitrilen aus verschiedenen C-Verb. und — *II* 551, 552.
 — Kondensat. mit 1,4-Diolen zu Pyrrolderivaten *II* 560.
 — Polykondensat. mit Formaldehyd *II* 543.
 — Acylierung *II* 260.
 — — mit Keten oder CO *II* 261, 324.
 — Entstehung saurer Eigenschaften durch Komplexbildung *I* 72.
 — aliphatische, Synth. von aliphatischen Nitrilen aus Acetylen und — *II* 554.
 — — Kondensat. mit Aldehyden oder ungesätt. KW-stoffen zu Pyridinbasen *II* 563.
 — aromatische, Bldg. durch Hydrierung von aromatischen Nitroverb. *II* 618.
 — — Isomerisierung von N-alkylierten aromatischen Aminen zu kernalkylierten Aminen *I* 285.
 — — Dehydrierung mittels Schwefel oder Selen *I* 589.
 — — Entstehung von Stereoisomeren bei der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff *I* 765.
 Amine, aromatische, Red. von Nitroverb. *I* 785.
 — — Hydrolyse von aromatischen Polyaminen *II* 253.
 — — Kernalkylierung durch Behandeln mit Olefinen *II* 120.
 — — Rk. mit Acetylen unter Bildung von Indol und Chinolinbasen *II* 125.
 — — Bldg. von Anilen beim Behandeln von primären aromatischen Aminen mit Acetylenhomologen *II* 126.
 — — — von N-Substitutionsprodukten beim Behandeln von sekundären aromatischen Aminen mit Acetylenhomologen *II* 126.
 — — Darst. von Chinolinen aus — und Glycerin oder Aldehyden *II* 561, 562.
 — — Kondensat. mit aliphatischen und aromatischen Alkoholen *II* 406, 408.
 — — — mit Aldehyden *II* 419.
 — — — mit Ketonen zu Schiffischen Basen *II* 555.
 — — — mit Carbonsäuren zu Amino-ketonen *II* 424.
 — — — mit Säureanhydriden zu Rhodaminen *II* 426.
 — — Anlagerung an aromatische Isocyanate *II* 122.
 — primäre, Bldg. aus Alkalamiden *II* 258.
 — — Rk. mit HNO_2 *II* 254.
 — sekundäre, Kondensat. mit Aldehyden und Ketonen zu β -Ketobasen *II* 438.
 — tertiäre, Überführung in quartäre Ammoniumsalze *II* 139.
 — vgl. a. Imine.
 — s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Aminierung durch Ersatz der alkoholischen oder phenolischen OH-Gruppe *II* 262—265.
 — mit Ammoniak, Metallamiden, Hydroxylamin *II* 257.
 — durch Umsetzung von Grignardverb. mit Chloramin *II* 267.
 Aminoalkohole, Anlagerung an Acetylen *II* 84.
 Aminoanthrachinon, Anlagerung an Acetylenalkohole *II* 126.
 — — an Vinylketone *II* 120 Anm. 9.
 — dehydrierende Kondensat. von β - *II* 496.
 4-Amino-azobenzol, Bldg. aus Diazoaminobenzol *I* 291.
 2-Amino-benzaldehyd, Kondensat. mit Aldehyden oder Ketonen zu Chinolinen *II* 562.
 4-Amino-benzaldehyd durch Red. von 4-Nitro-toluol mit Schwefel *I* 790.
 Aminobenzaldehyde, Spaltung durch KCN *II* 382.
 4-Amino-benzoesäure, Hydrierung mit H_2 *I* 636, 727.
 Aminobenzoesäureester, Kondensat. mit Acetylen zu Schiffischen Basen *II* 556.

- 2-Amino-benzophenon, diazotiertes, innere Kondensat. zu Fluorenon *II* 504.
 N-[2-Amino-benzyl]-acetanilid, Umlagerung in 2-Acetamino-benzyl-anilin *I* 303.
 2-Amino-benzylalkohol, O-Acetylderivat, Umlagerung in das N-Acetylderivat *I* 299.
 4-Amino-benzylanilin, Bldg. *II* 541.
 Aminobenzylidenanilin durch Red. von Nitrobenzylanilin *I* 790.
 Aminocarbonsäuren s. Aminosäuren.
 Aminoderivate, aromatische, Hydrierung mit H_2 *I* 726.
 2-Amino-diarylsulfone, Isomerisierung zu Sulfinsäuren *I* 298.
 Aminodimethyl-d-ribitylanilin, Kondensat. mit Alloxan *II* 567.
 2-Amino-diphenyläther, Derivate, Umlagerung in 2-Oxy-diphenylamin-Derivate *I* 297.
 4-Amino-diphenylamin, Oxydation mit H_2O_2 zu Emeraldin *I* 591.
 Aminogruppe, Einführung in aromatische Verb. *II* 256.
 — Wanderung *I* 290.
 Aminohalogen — s. Halogenamino —.
 4-Amino-hexahydrobenzoesäure, Bldg. aus 4-Amino-benzoesäure und H_2 *I* 727.
 Aminoketone, Kondensat. mit Ketonen zu Pyrrolderivaten *II* 559.
 — aromatische, Bldg. durch Kondensat. von Carbonsäuren mit aromatischen Aminen *II* 424.
 Aminonaphthalin s. Naphthylamin.
 3-Amino-oxindol beim Abbau der α -Aminosäuren zu Aldehyden *I* 180; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Aminoxyverbindungen, Acylderivate, Umlagerung zwischen O-Acylverb. und N-Acylverb. *I* 298.
 Aminophenole, Red. von Nitrotoluol durch — und Alkali *I* 789.
 — Kondensat. mit Phthalsäureanhydrid *II* 426, 486.
 — N-acylierte, Acylwanderung vom N zum O *II* 324.
 2-Amino-phenole, O-Acylderivate, Umlagerung in N-Acylderivate *I* 299.
 4-Amino-phenole, Bldg. aus β -Aryl-hydroxylaminen *I* 280.
 2-Amino-phenyläthylalkohol, innere Kondensat. zu Indol *II* 560.
 α -Aminosäureester, Aldolkondensat. mit substituierten Benzaldehyden *II* 376.
 Aminosäuren, Bldg. aus ungesätt. Carbonsäuren und Ammoniak *II* 121.
 — Autoxydation *I* 537, 546f.
 — Oxydation mit H_2O_2 *I* 590.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 636.
 — N-Alkylierung *II* 258.
 — Anlagerung an Cyanamid *II* 127.
 — aromatische, Hydrierung mit H_2 *I* 727.
 Aminosäuren, aromatische, intramolekulare Kondensat. zu Acridonen *II* 425.
 — opt. akt., Racemisierung *I* 197, 202, 208.
 Amino-1,2,3-triazole, arylsubstituierte, Isomerisierung unter Arylwanderung *I* 302.
 Aminoxyde, aromatische, Wanderung von Sauerstoff in den Kern *I* 284.
 Ammelin, Polykondensat. mit Formaldehyd *II* 543.
 Ammoniak, Bldg. aus Oxyden des Stickstoffs und H_2 *I* 733.
 — Mehrstoffkatalysatoren bei der technischen Darst. *II* 620.
 — Bldg. aus Stickstoffwasserstoffsäure und H_2 *I* 730.
 — Abspaltung aus Aminen, Azomethan, N,N'-Dimethyl-hydrazin, Phenylhydrazonen und Carbonsäure-alkyl(aryl)-amiden *II* 194.
 — thermische Zers. *I* 579.
 — Oxydation *I* 579.
 — Bldg. von Blausäure aus Kohlenoxyd oder KW-stoffen bzw. anderen Kohlenstoffverb. u. — *II* 547, 548.
 — — — aus Ameisensäureestern u. — *II* 550.
 — — von Formamid aus CO u. — *II* 550.
 — — — aus Ameisensäureestern und — *II* 550.
 — — von Formamidderivaten aus —, CO und einem A. *II* 550.
 — — von Harnstoff aus — und CO_2 *II* 551.
 — Alkylierung *II* 258.
 — Oxydation von Methan und Ammoniak zu Blausäure *I* 553, 578.
 — — — — oder Äthylen zu Blausäure *I* 554.
 — Kondensat. mit ungesättigten KW-stoffen zu Pyridinbasen *II* 563.
 — Rk. mit Äthylen unter Bldg. von Äthylamin und Diäthylamin *II* 120.
 — Kondensat. mit Acetylen, Butadien und Vinylacetylen *II* 559.
 — Anlagerung an Diolefine *I* 132.
 — — an Butadien *II* 120.
 — Synth. von Acetonitril aus Acetylen und — *II* 553.
 — Arylierung *II* 260.
 — Oxydation zusammen mit Naphthalin zu Phthalimid *I* 577.
 — Kondensat. mit aliphatischen A. zu heterocyclischen Basen *II* 566.
 — — mit 1,4-Diolen zu Pyrrolderivaten *II* 560.
 — Anlagerung an Vinylsulfoxyde und Vinylsulfone *II* 122 Anm. 3.
 — Kondensat. mit Formaldehyd im Licht *II* 567.
 — — mit Aldehyden zu Pyridinderivaten *II* 562.
 — Darst. von Ketimiden aus Ketonen und — *II* 554.

- Ammoniak, Anlagerung an α, β -ungesätt. Ketone *II* 120.
 — Acylierung *II* 260.
 — mit Keten oder CO *II* 261.
 — Bldg. von Amidinen durch Anlagerung an Nitrile *II* 127.
 — Anlagerung an ungesätt. Carbon-säuren *II* 121.
 — Bldg. von Aminen durch Hydrierung von Säuren in Gegenwart von — *II* 637.
 — Esterspaltung durch — *II* 329.
 — Darst. von Dinitrilen von ringförmigen o- oder peri-Dicarbonsäuren aus ihren Anhydriden, Imiden, Mono- oder Diamiden und NH_3 *II* 553.
 — von aliphatischen Dinitrilen aus Diamiden und — *II* 552.
 — von Nitrilen aus verschiedenen C-Verbb. und — *II* 551, 552, 553.
 — Entstehung saurer Eigenschaften durch Komplexbldg. *I* 72; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Ammoniumbisulfit, Anlagerung an Propylen, Styrol oder Zimtalkohol *II* 114.
 Ammoniumformiat, Darst. von Blausäure aus — *II* 549.
 Ammoniumsalze, quartäre, Bldg. aus tertiärem Amin und Halogeniden *II* 139.
 — opt. akt., sterische Isomerisation *I* 220.
 Amylacetat s. Essigsäureamylester.
 n-Amylacetylen s. Heptin-1.
 Amylalkohol, Dehydrierung *I* 620f.
 — vgl. a. Isoamylalkohol.
 n-Amylalkohol, Bldg. aus CO und H_2 *I* 742, 743.
 — — aus n-Valeriansäureäthylester und H_2 *I* 724.
 — — aus Furfurol und H_2 *I* 712.
 tert.-Amylalkohol, Dehydratation *II* 168, 169, 172.
 Amycyanid, Hydrierung mit H_2 *I* 729.
 Amylen, Bldg. aus Amylalkohol *II* 169, 171.
 — — aus Isoamylmercaptan *II* 197.
 — Polymerisation *I* 379.
 — Mischpolymerisation *I* 382.
 — Anlagerung aromatischer KW-stoffe *II* 352.
 — — von Phenolen *II* 353.
 — — von Mercaptanen *II* 110.
 — s. a. Penten.
 Amylvinyl-äthyl-äther s. Äthyl-[hepten-(1)-yl-(1)]-äther.
 Amyvinyl-propyl-äther s. Propyl-[hepten-(1)-yl-(1)]-äther.
 Analyse, durch thermischen Abbau und Red. *II* 599.
 — s. a. Elementaranalyse.
 Androstendion, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 769.
 Androstenolonacetat, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 760.
 Anethol, Polymerisation *I* 442.
 — Oxydation mit H_2O_2 zu Anisaldehyd *I* 593, 594.
 α -Angelicalacton, Polymerisation *I* 397.
 Anhydro-p-aminobenzylalkohol *II* 540, 542.
 — polymerer *II* 540.
 Anhydroenneheptit, Bldg. aus Form-aldehyd und Aceton *II* 368.
 Anhydroformaldehydanilin, Bldg. *II* 540, 541, 542.
 Anhydrosäuren, Definition *I* 89.
 Anilide s. Säureanilide.
 Anilin, Bldg. aus Benzol + NH_3 *II* 257.
 — — aus Nitrobenzol und H_2 *I* 649, 733; *II* 618.
 — — — — durch alkohol. KOH *I* 782f.
 — — — — mit Isopropylalkohol und NaOH *I* 785.
 — — aus alkylierten Anilinen durch thermische Zers. *II* 196.
 — — aus Phenylhydrazin *II* 192.
 — — aus Phenylhydrazonen aliphatischer Aldehyde *II* 196.
 — — aus Phenylazid und H_2 *I* 731.
 — — aus Azobenzol und H_2 *I* 731.
 — thermische Zers. *II* 195.
 — Oxydation mit H_2O_2 zu Anilinschwarz *I* 591.
 — — mit Permanganat zu Nitrosobenzol *I* 603.
 — — mit Chlorat zu Anilinschwarz *I* 597, 600.
 — Red. von Nitrobenzol durch Alkali und — *I* 786.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 726.
 — saure Hydrolyse *II* 252.
 — Nitrierung der freien Base und quartärer Salze *II* 273.
 — — mit Salpeter-Schwefelsäure *II* 271.
 — Alkylierung mit Aluminiumalkoholaten *II* 262.
 — Methylierung mit Methanol in der Dampfphase *II* 264.
 — Anlagerung an Butadien *II* 120.
 — Rk. mit Acetylen unter Bldg. von Indol und Chinolinbasen *II* 125, 560.
 — Bldg. von Anilen beim Behandeln mit Acetylenhomologen *II* 126.
 — Rk. mit Cyclohexen unter Bldg. von o-, p- und N-Cyclohexyl-anilin *II* 120.
 — Kondensat. mit Benzotrichlorid *II* 472.
 — — mit Formaldehyd *II* 539.
 — — — — techn. *II* 617.
 — — mit Butyraldehyd *II* 543.
 — — mit Orthoameisensäureester *II* 468.
 — Reaktionsverlauf der Kondensat. mit Harnstoff *II* 541.
 — Anlagerung an 2-Nitro-phenylsenföhl *II* 123.
 — — an Benzalanilin *II* 398; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Aniline, Bldg. durch Arylierung von Ammoniak oder Aminen *II* 259, 260.
 — — aus Phenolen und Ammoniumsulfid *II* 265.
 — — aus N-Alkyl-Anilinen *I* 285.

- Aniline, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 765.
 — Nitrierung *II* 274.
 — Alkylierung über die Metallanilide *II* 258.
 — Kondensat. mit Mesoxalsäureester *II* 381.
 — s. a. Arylamine.
 1-Anilino-2,3-dimethyl-pyrrol, Bldg. aus Acetylaceton-bis-phenylhydrazon *II* 196.
 Anilinschwarz, Bldg. durch Oxydation von Anilin mit H_2O_2 *I* 591.
 — — — — — mit Chlorat *I* 597, 600.
 Anisotropie *I* 20.
 Anisaldehyd, Bldg. aus Anisol, HCN und HCl *II* 488.
 — — — — — durch Oxydation von Anethol mit H_2O_2 *I* 593, 594.
 — Red. durch Benzylalkohol *I* 806.
 — Acyloinkondensat. *II* 382.
 Anisalfluoren, Polymerisation *I* 449.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 648.
 Aniscumoin, Bldg. durch Acyloinkondensat. *II* 383.
 Anisol, Oxydation mit H_2O_2 zu Guajacol *I* 591.
 — Rk. mit Benzoylchlorid nach Friedel-Crafts *II* 481.
 Ankereffekt bei der Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 643.
 Anlagerung von W. an Acetylen *II* 625.
 — an Säureanhydride 2-bas. Säuren *II* 402.
 — an die Enden eines aufgespaltenen Ringkohlenwasserstoffs *II* 400.
 — an Doppelbindungen *II* 346—359.
 — an Alkylenoxyde und Äther *II* 401.
 — unter Lösung einer O—C-Bindung *II* 401.
 — an die S=C-Doppelbindung *II* 395.
 — an die N=C-Doppelbindung *II* 395.
 — von aktiven Methyl-, Methylen- oder Methingruppen an die N=C-Doppelbindung *II* 397.
 — von aromatischen CH-Gruppen an N=C-Doppelbindungen *II* 398.
 — von Blausäure an die N=C-Doppelbindung *II* 396.
 — an die N≡C-Dreifachbindung *II* 399.
 — von aromatischen OH-Gruppen an die N:C-Dreifachbindung *II* 400.
 Ansolvosäuren, Definition *I* 26 Anm. 2, 71; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 — s. a. Hydroxosäuren.
 Anthracen, Bldg. aus Tetrabromäthan und Benzol *II* 478.
 — Reinigung durch katalytische Oxydation *I* 582.
 — Oxydation zu Anthrachinon *I* 564, 602; *II* 619, 647.
 — — — — — mit Chloraten *I* 597, 600.
 — — — — — durch CO_2 *I* 583.
 — — — — — Hydrierung mit H_2 *I* 648, 699.
 Anthracen, Anlagerung an Olefine *II* 352.
 — Diacylierung nach Friedel-Crafts *II* 483.
 — Reaktion mit Säurechloriden nach Friedel-Crafts *II* 481; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Anthracencarbonsäuren, Bldg. aus Anthracen und Oxalylchlorid *II* 488.
 Anthracenderivate, Bldg. durch intramolekulare Kondensat. von o-alkylierten Benzophenonen *II* 420.
 Anthrachinon, Bldg. aus Benzol und Phthalylchlorid *II* 471.
 — — bei der Oxydation von Toluol *I* 561.
 — — aus Anthracen *I* 564, 602; *II* 619, 647.
 — — — — — mit Chloraten *I* 597, 600.
 — — — — — mit CO_2 *I* 583.
 — Oxydation zu Oxyanthrachinonen *I* 601.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 715.
 — Red. zu Anthracen mit A. und Alkoholaten *I* 799.
 Anthrachinonderivate, Synth. *II* 402.
 — Abbau mit H_2O_2 zu Naphthochinonderivate *I* 593.
 — Aminierung mit $NaNH_2$ *II* 257.
 Anthrachinonmonoxim aus 9-Nitroanthracen + KOH *I* 793.
 Anthrachinonsulfonsäuren, alkalische Hydrolyse *II* 255.
 Anthrahydrochinon, Red. von Indigo *I* 781.
 Anthranil bei Umsetzung von o-Nitrotoluol mit Alkali *I* 791.
 Anthranilsäure, Bldg. aus o-Nitrotoluol + Alkali *I* 791.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 727.
 Anthranilsäuremethylester, thermische Zers. *II* 187.
 Anthroesäuren s. Anthracencarbonsäuren.
 Anthron, Bldg. aus Benzol und ω -Halogen-o-toluylsäurehalogenid *II* 482.
 — Anlagerung an Olefine *II* 398.
 — — von Acetylen *II* 366.
 Antiklopfmittel *I* 148; *II* 647.
 Antimon(III)-chlorid, Molekülverb. mit aromatischen KW-stoffen *I* 95.
 Antimon(V)-chlorid, Chlorierung mit — *II* 237.
 Antioxydantien s. Katalysatorenverzeichnis.
 Antipyrin, Bldg. aus 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxy-pyrazol *I* 297.
 Apparate für technische Katalysen *II* 623, 624, 626.
 — zur Gewinnung von KW-stoffen aus CO und H_2 *I* 746.
 — zur Untersuchung von höheren KW-stoffen auf Spaltbarkeit beim Crackprozeß *II* 220.
 — zur Hydrierung in der gasförmigen und flüssigen Phase *I* 650.

- Apparate zur Überführung von A. in Äthylen *II* 156.
 — — — von Propylalkohol oder Isopropylalkohol in Propylen *II* 166.
 — zur Dehydratation von Glykolen *II* 158.
 Apparaturen für katalytische Oxydationen in der Gasphase *I* 554.
 Aquosäuren, Definition *I* 71.
 — Stärke *I* 72.
 — Umlagerung in Einlagerungsverbb. *I* 72.
 Arabinose, Bldg. aus Gluconsäure und aus Chitarsäure durch Oxydation mit H_2O_2 *I* 590.
 — — aus Glucose *I* 590.
 — Überführung in Furfurol *II* 176.
 Arabit, Bldg. durch Oxydation von Äthylenglycerin mit Chlorat *I* 598.
 — Oxydation mit H_2O_2 zur Ketopentose *I* 590.
 Arabonsäure, Oxydation mit H_2O_2 zu Erythrose *I* 590.
 Aromatisierung von Paraffinen *II* 494.
 — gesätt. oder ungesätt. KW-stoffe *II* 634.
 Aroylbenzoesäuren, intramolekulare Kondensat. zu p-Chinonen *II* 423.
 Aroylessigester, Umsetzung mit o-Phenylendiaminen zu Benzimidazolen *II* 560.
 — Kondensat. mit Diazobenzolimid zu Osotriazolen *II* 561.
 o-Aroyloxy-acetophenon, Isomerisierung zu o-Oxy-diaroyl-methanen *I* 278.
 Arsen, Best. durch nasse Verbrennung *II* 603, 605.
 Arsenverbindungen, Bldg. durch Anlagerung von Arsenhalogenid an Acetylen *II* 137.
 Arsoniumsalze, Bldg. aus Triphenylarsin und Brombenzol *II* 143.
 Arsonsäuren, Red. durch $SO_2 + HJ$ *I* 779.
 N-Aryl-N-acyl-isothioharnstoffe, Isomerisierung zu N-Aryl-N'-acylverbb. *I* 302.
 N-Aryl-N-acyl-thioharnstoffe, Isomerisierung zu N-Aryl-N'-acylverbb. *I* 302.
 Arylamine, Bldg. aus Salmiak und Phenolen *II* 263.
 α -Aryl- β -amino-propanol-ester, Umlagerung in α -Aryl- β -acylamino-propanole *I* 298.
 Arylgruppe, Wanderung *I* 241, 285, 293, 296, 301.
 Arylhalogenide, alkalische Hydrolyse *II* 251.
 Arylhydroxylamine, Umlagerung von β - in p-Amino-phenole *I* 280.
 — Autoxydation *I* 533.
 Arylierung von Ammoniak und Aminen *II* 259, 260, 261.
 — — — — mit Keten oder CO *II* 261.
 — aromatischer Amine mit Acetanhydrid *II* 261.
 — aromatischer KW-stoffe *II* 503.
 Arylierung von Phenolen *II* 296.
 — ungesätt. Aldehyde, Ketone und Säuren *II* 504.
 — des Cyanrestes *II* 503.
 — durch aromatische Diazoverbb. *II* 502.
 Arylketone, Bldg. durch Kondensat. von Carbonsäuren mit aromatischen KW-stoffen *II* 422.
 3-Aryl-pseudothiohydantoine, Isomerisierung unter Arylwanderung *I* 302.
 2-Aryl-semicarbazide, Isomerisierung unter Wanderung des Carbaminsäurerestes *I* 302.
 Arylsulfamide, Isomerisierung zu o-Aminosulfonen *I* 290.
 — Kondensat. mit Formaldehyd *II* 543.
 Arylsulfamidsäuren, Wanderung der Sulfonsäuregruppe in den Kern *I* 290.
 2-Aryl-thiosemicarbazide, Isomerisierung unter Wanderung des Carbaminsäurerestes *I* 302.
 Ascorbinsäure (Vitamin C), Bldg. aus Glyoxylsäureester und l-Threose *II* 385.
 — Autoxydation *I* 524.
 — Reduktionswirkung *I* 808.
 Asparaginsäure, Bldg. aus Ammoniak und Fumarsäure oder Maleinsäure *II* 121.
 Assimilation *I* 152.
 Assoziationskomplexe, Definition *I* 73.
 Austauschreaktionen *I* 134, 135.
 Autokatalyse der Formaldehydkondensat. zu Zuckern *I* 186.
 Autoklaven zur Hydrierung mit H_2 unter Druck *I* 656.
 Autoxydation, Definition *I* 480.
 — Theorie *I* 484ff.
 — induzierte *I* 483, 485.
 — in flüssiger Phase *I* 479—548.
 — Peroxyde als Aktivatoren *I* 145, 146.
 — Butadien-1,3 *I* 414.
 — Isopren *I* 422.
 — 2,3-Dimethyl-butadien-1,3 *I* 425.
 — Cyclohexen *I* 394.
 — Styrol *I* 435.
 — α, α -Diphenyl-äthylen *I* 445.
 — von natürlichen Fetten und Ölen *I* 149; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Azelainsäureester, Geschwindigkeitsverhältnis der Verseifungsstufen *I* 62, 63.
 Azine, Bldg. durch Dehydrierung von aromatischen Aminen *I* 589.
 Azobenzol, cis-, trans-Umlagerung *I* 226.
 Azobenzoesäure aus Azoxybenzaldehyd + H_2SO_4 *I* 792.
 — bei Umsetzung von o-Nitrotoluol mit Alkali *I* 791f.
 Azobenzol, Bldg. aus Nitrobenzol und H_2 *I* 733.
 — — durch Red. von Nitrobenzol mit alkoholischem KOH und Pyridin *I* 784.
 — — — — mit Benzylalkohol und Alkali *I* 784.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 731.
 — Red. zu Benzidin durch HJ *I* 779.

- Azobenzol, Red. zu Hydrazobenzol durch Alkoholat *I* 800.
- Azodicarbonsäure, Säurehydrolyse *I* 7.
- Azomethan, thermische Zers. *II* 195.
- Azomethine, Polymerisation *I* 403.
— polymere *II* 540.
- Azoverbindungen, Bldg. durch Dehydrierung von aromatischen Aminen *I* 589.
- Azoxybenzaldehyd, Umsetzung mit H_2SO_4 zu Azobenzoessäure *I* 792.
- Azoxybenzol aus Nitrobenzol und H_2 *I* 733.
— durch Red. von Nitrobenzol mit alkohol. KOH *I* 782ff.
— Umlagerung in Oxyazobenzol *I* 284.
- Azoxybenzolderivate, Umlagerung zu Oxyazobenzolen durch H_2SO_4 *I* 792.
- α, α' -Azoxynaphthalin, Umlagerung in 2-Oxy- α, α' -azonaphthalin *I* 285.
- Azoxystilbene durch Umsetzung von Nitrotoluol mit Methylat *I* 789.
- Azoxyverbindungen durch Red. von Nitroverb. *I* 782, 786.
- Azulene durch Dehydrierung kondensierter Ringsysteme *I* 610.
- Bakelit C**, Bldg. durch Polykondensat. von Phenol und Formaldehyd *II* 523.
- Balsohnsche Reaktion *I* 97.
- Basen, Definition nach Brönsted und Lowry *I* 2.
— Stärke nach Brönsted *I* 9.
— aromatische, Kondensat. mit Acetylen *II* 565.
— heterocyclische, Bldg. durch Kondensat. von aliphatischen A. mit NH_3 *II* 566.
— hydrierte heterocyclische, Bldg. *II* 566.
— tertiäre, Überführung von Säurechloriden in Säureanhydride durch — *II* 341.
- Baumwollsaatöl, Hydrierung mit H_2 *I* 719.
— — — Kinetik *I* 633.
- Beckmannsche Umlagerung *I* 280, 281.
— — als anionotrope Rk. *I* 20 Anm. 6.
- Benzalacetale, hydrierende Spaltung *II* 309.
- Benzalacetessigester, Anlagerung von Aldehyden und Ketonen *II*, 348.
- Benzalaceton, Anlagerung von Thiophenol an die Doppelbindung *II* 111.
- Benzalacetophenon, Anlagerung aromatischer KW-stoffe *II* 354.
— — von Aldehyden und Ketonen *II* 348.
— — von HCN *II* 356 Anm. 6.
- Benzalacetophenonoxim, Isomerisierung zu 3,5-Diphenyl-isoxazolin *I* 271.
- Benzal-o-acetylanilin, Cyclisierung zu α -Phenyl- γ -oxo-tetrahydro-chinolin *II* 397.
- Benzalanilin, Anlagerung von HCN *II* 396.
— — von Anilin *II* 398.
- Benzalchlorid, Hydrolyse *II* 249.
— — Mechanismus *I* 31, 86.
— Nitrierung *II* 273.
- Benzaldehyd, Bldg. aus Benzol und CO *II* 487.
— — aus Toluol *I* 550, 560, 561.
— — — mit Cl_2 und Wasserdampf *II* 249.
— — — mit unterchloriger Säure *I* 597.
— — — mit CO_2 *I* 583.
— — aus Benzalchlorid *II* 249.
— — — Mechanismus *I* 86.
— — durch Oxydation von Stilben mit H_2O_2 *I* 595.
— — aus Benzylalkohol *I* 560, 672.
— — aus Benzol *I* 594.
— — durch Oxydation von Zimtsäure mit Chlorat *I* 597.
— Disproportionierung *I* 809ff.
— thermische Zers. *II* 217.
— Oxydation mit H_2O_2 *I* 595.
— — mit CuO zu Benzoessäure *I* 603.
— — mit Persäuren *I* 596.
— Autoxydation in Gegenwart von Olefinen *I* 145 Anm. 5.
— Dehydrierung *I* 621.
— Hydrierung mit H_2 *I* 640, 711.
— Red. durch HJ zu Toluol *I* 777.
— — zu Benzylalkohol durch Al-Iso-propylat *I* 806.
— Einw. von Brom *I* 176; *II* 229.
— Verhalten bei der Hydratisierung von Dicyan *I* 186.
— Verdrängung durch Furfurol *II* 428.
— Polykondensat. mit Phenol *II* 532.
— — mit Resorcin *II* 533.
— Kondensat. mit Acetaldehyd zu Zimtaldehyd *II* 432.
— — mit Aceton zu Benzalaceton und Dibenzalaceton *II* 433.
— — mit Acetophenonen zu Chalkonen *II* 433.
— Acyloinkondensat. *II* 382.
— Aldolkondensat. mit Cyclohexanon *II* 371.
— — mit Malonsäure *II* 375.
— — mit Bernsteinsäure oder Brenztraubensäure *II* 375.
— — mit β -Ketonsäuren unter physiologischen Bedingungen *II* 377.
— Kondensat. mit Acetessigester *I* 183.
— — mit Homophthalsäureanhydrid zum Lacton der α -Oxybenzyl-homophthalsäure *II* 403.
- Benzaldehydcyanhydrin, opt. akt. Synth. *I* 188.
- Benzaldehyde, Bldg. durch Oxydation von Benzolhomologen *I* 561.
— Aldolkondensat. mit α -Aminocarbonsäureestern *II* 376.
— — mit α -Halogen-carbonsäureestern *II* 377.
- Benzaldehydperoxyd, Zerfall *II* 198.

- Benzaldehydphenylhydrazon, Bldg. monomerer Peroxyde bei der Oxydation von *I* 144.
- Benzaldoxim, Hydrierung mit H_2 *I* 731.
- Benzalfluoren, Polymerisation *I* 448.
— Hydrierung mit H_2 *I* 648.
- Benzalinden, Polymerisation *I* 448.
- Benzalmalonester, Anlagerung von Aldehyden und Ketonen *II* 348.
— Kondensat. mit Isobutyrylessigester *II* 455.
- Benzalpinakolin, Anlagerung von Aldehyden und Ketonen *II* 348.
- Benzal . . . s. a. Benzyliden.
- Benzamid, Bldg. aus Benzol und Harnstoffchlorid *II* 489.
— thermische Zers. *II* 212.
— Dehydratation *II* 179.
- Benzanilid, Bldg. durch Anlagerung von Benzol an Phenylisocyanat *II* 398.
- Benzanisoin, Bldg. durch Acyloinkondens. *II* 383.
- Benzanthron, Bldg. aus Phenyl- α -naphthylketon *II* 497.
— Anlagerung von Acetylen *II* 366.
- Benzcumino, Bldg. durch Acyloinkondensat. *II* 383.
- Benzdianthron, innere Kondensat. zu Naphthodianthron *II* 497.
- Benzdioxin-(1,3)-derivate, Bldg. durch Kondensat. von chlorierten, aliphatischen Aldehyden mit p-substituierten Phenolen *II* 417.
- Benzhydrol (Diphenylcarbinol), Bldg. aus Benzophenon und H_2 *I* 713.
— Disproportionierung *I* 800.
— Dehydrierung *I* 617, 800.
- Benzhydrolderivate, Red. durch Ameisensäure zu Diphenylmethan *I* 776.
- Benzidin (4,4'-Diamino-diphenyl), Bldg. aus Hydrazobenzol *I* 287.
— — durch Red. von Azobenzol mit $HJ + SO_2$ *I* 779.
— Oxydation mit H_2O_2 *I* 592; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Benzidinumlagerung *I* 94, 287.
— als kationotrope Rk. *I* 20 Anm. 5.
- Benzil, Umlagerung zu Benzilsäure *I* 813.
— innere Kondensat. zu Phenanthrenchinon *II* 497.
— Ketolkondensat. mit Aceton *II* 373, 374.
— — mit Dibenzylketon *II* 374.
- Benzile, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 770.
- Benzilsäure, Red. zu Diphenylessigsäure *I* 777.
— Überführung in Fluoren-carbonsäure-(9) *II* 498.
- Benzilsäureumlagerung *I* 813.
— Mechanismus *I* 40.
— als anionotrope Rk. *I* 20 Anm. 6.
— Pinakonelektronenwanderung *I* 28.
- Benzin, Bldg. aus CO und H_2 *I* 748.
- Benzin, Bldg. durch Polymerisation von Olefinen und Olefingemischen bzw. Paraffinen *I* 387.
— — durch katalytische Hydrierung von Kohle, Teeren und Ölen *II* 618.
— — durch Hydrierung von Ölen *II* 624.
— aus Mittelöl *II* 625.
— Gewinnung durch Cracken von Erdöl, Paraffin, Teer und hochsiedenden Ölen *II* 219, 633.
— Alterung *I* 154.
— Vermeidung der Harzbdg. *II* 622.
- Benzimidazole, Darst. aus Alkoyl- oder Aroylessigester und o-Phenylendiaminen *II* 560.
- 5,6-Benzochinaldin, Kondensat. mit Benzoesäureestern *II* 462.
- p-Benzochinon s. Chinon.
- Benzoessäure, Bldg. durch Oxydation von Toluol *I* 560, 561, 571, 602.
— — — — mit unterchloriger Säure *I* 597.
— — — — von Naphthalin *I* 571.
— — durch Disproportionierung von Benzaldehyd *I* 809.
— — durch Oxydation von Benzaldehyd mit CuO *I* 603.
— — aus Benzoin *I* 594.
— — aus Phthalsäure *II* 647.
— technische Bldg. aus Phthalsäureanhydrid *II* 617.
— Autoxydation *I* 545.
— Hydrierung mit H_2 *I* 717, 722.
— — — Geschwindigkeit *I* 637.
— Umwandlung in Benzophenon *II* 211, 511.
— in Benzoessäureanhydrid *II* 341.
— Decarboxylierung *II* 210.
— Nitrierung *II* 273.
— — mit Salpeter-Schwefel-Säure *II* 271.
— gleichzeitige Nitrierung und Oxydation zu Trinitrooxybenzoessäure *I* 602; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Benzoessäureäthylester, thermische Zers. *II* 183, 187.
— Überführung in Benzoessäure und Äthylen *II* 515.
- Benzoessäureamylester, thermische Zers. *II* 183.
- Benzoessäureanhydrid, Überführung in Benzophenon *II* 513.
— Veresterungen mit — *II* 321; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Benzoessäurebenzylester, Bldg. durch Disproportionierung von Benzaldehyd *I* 811.
— thermische Zers. *II* 187.
- Benzoessäureester, Hydrierung mit H_2 *I* 722.
— Kondensat. mit aktiven Methyl- oder Methylengruppen enthaltenden Verbb. *II* 448.
— — mit Resorcin *II* 464.

- Benzoessäureester, Kondensat. mit Chin-
aldin, 5,6-Benzochinaldin oder 2,3-
Dimethyl-chinoxalin *II* 461, 462.
- Benzoessäureisoamylester, thermische
Zers. *II* 187.
- Benzoessäureisopropylester, thermische
Zers. *II* 185.
- Benzoessäuremethylester, thermische Zers.
II 187.
- Benzoessäurepropylester, thermische Zers.
II 187.
- Benzoguanamin, Polykondensat. mit
Formaldehyd *II* 543.
- Benzohydrindon, Bldg. durch innermole-
kulare Esterkondensat. *II* 463.
- Benzoin, Darst. *II* 383.
— Isomerisierung zu Diphenylessigsäure
I 259.
— Oxydation mit H_2O_2 zu Benzaldehyd
und Benzoessäure *I* 594.
— Red. von Nitrobenzol durch — *I* 785.
— Hydrierung mit Wasserstoff *I* 762; s. a.
Katalysatorenverzeichnis.
- Benzoindenon, Bldg. durch innermoleku-
lare Esterkondensat. *II* 463.
- Benzoine, Enolform *II* 384.
— gemischte, Bldg. durch Acyloinkon-
densat. *II* 383.
— — — aus Glyoxalen und aromati-
schen KW-stoffen *II* 380.
- Benzol, Mesomerie *I* 34.
— Bldg. aus aliphatischen KW-stoffen
I 551.
— — aus Hexan und Hexen *II* 634.
— — — durch Polymerisation von Acety-
len *I* 404.
— — aus Nitrobenzol und H_2 *I* 735.
— — — aus Cyclohexanol an Ni *I* 714.
— — — aus Phenol und H_2 *I* 706.
— — — aus Dioxybenzolen und H_2 *I* 708.
— — — aus Benzochinon und H_2 *I* 715.
— Überführung in Diphenyl *II* 495.
— Oxydation in der Gasphase *I* 563.
— — mit Persulfat zu Chinon *I* 596.
— — mit H_2O_2 *I* 590, 593.
— — — — zu Phenol *I* 595.
— — — zu Phenol *I* 555.
— — — — technische *II* 649.
— — — zu Maleinsäure *I* 566, 568, 569;
II 648.
— — — zu Maleinsäureanhydrid *II* 619.
— Hydrierung mit H_2 *I* 624, 639, 685
bis 688.
— — — — Geschwindigkeit *I* 637.
— — — — unter Druck *I* 656.
— Befreiung von S-Verbb. vor der Hy-
drierung *I* 649.
— Hemmung der Hydrierung mit H_2
durch Phthalsäureanhydrid *I* 639.
— Hydrierwärme *I* 616, 646.
— Einfluß des Substituenten bei der
Deuterierung *I* 35.
— Halogenanlagerung *II* 14.
— Chlorierung *II* 619, 648.
- Benzol, Aminierung *II* 257.
— Nitrierung mit Salpeter-Schwefel-
Säure *II* 271.
— gleichzeitige Nitrierung und Oxyda-
tion zu Pikrinsäure *I* 602.
— Anlagerung von CO_2 *II* 381.
— Alkylierung *II* 401.
— — — — Methylierung, Äthylierung *II* 476.
— — — — Friedel-Craftssche Rk. mit Äthylbro-
mid, Mechanismus *I* 103.
— Alkylierung durch Olefine *I* 384;
II 352.
— Anlagerung an Äthylen *II* 351.
— — — — Mechanismus *I* 97—99.
— — — — technische Kondensat. mit Äthylen
zu Äthylbenzol *II* 617.
— Anlagerung an Acetylen *II* 360.
— Friedel-Craftssche Rk. mit Cyclo-
hexylhalogenid *II* 478.
— Kondensat. mit Benzylchlorid und mit
Phenylbromessigsäure *II* 471.
— — — — mit Diäthyläther *II* 468.
— Rk. mit Chlormethyläther *II* 468.
— Anlagerung an Chinone *II* 392.
— Acylierung *II* 465.
— Kondensat. mit Phthalsäureanhydrid
II 647.
— Rk. mit Äthylbromid und CS_2 unter
Bldg. von Dithiobenzoessäureester *II*
395.
— Anlagerung an Cyansäure *II* 398.
— — — an Knallquecksilber *II* 394.
— — — an Phenylisocyanat *I* 95; *II* 398.
— — — an Äthylenoxyd *II* 402.
— Molekülverb. mit $AlBr_3$ *I* 95; s. a.
Katalysatorenverzeichnis.
- Benzolderivate, Bldg. aus höheren alipha-
tischen KW-stoffen *II* 494.
- Benzolhomologe, Oxydation zu den ent-
sprechenden Aldehyden *I* 561.
— Anlagerung an Knallquecksilber *II*
394.
- Benzolsulfamid, Kondensat. mit Form-
aldehyd *II* 543.
- Benzonitril (Phenylcyanid), Bldg. aus
Benzol und Bromcyan *II* 489.
— — — aus Benzylamin *I* 728.
— — — — Polymerisation *I* 410.
— — — — Hydrierung mit H_2 *I* 728, 729.
- Benzophenon, Bldg. aus Benzol und CCl_4
oder CO_2 *II* 479.
— — — — und Phosgen *II* 479.
— — — — und Benzoylchlorid, Mecha-
nismus *I* 100.
— — — — durch Disproportionierung von
Benzhydrol *I* 800.
— — — — aus Benzoessäure *II* 511.
— — — — aus Benzoessäureanhydrid *II* 513.
— Dehydrierung zu Fluoren *I* 608;
II 498.
— Hydrierung mit H_2 *I* 712.
— Red. durch HJ zu Diphenylmethan
I 777.
— — — mit alkoholischem KOH zu Benz-
hydrol *I* 799.

- Benzophenonhydrazon aus Diphenyldiazomethan und H_2 *I* 730.
- Benzophenonoxim, Hydrierung mit H_2 *I* 731.
- Dehydratation *II* 180.
- Benzotrichlorid, Überführung in Benzoesäureanhydrid *II* 341.
- Nitrierung *II* 273.
- Bldg. von Säurechloriden mit — *II* 244.
- Kondensat. mit Anilin *II* 472.
- Benzoylacenaphthen, Anlagerung von Acetylen *II* 366.
- 2-Benzoyl-benzoesäure, Bldg. aus Benzol und Phthalsäureanhydrid *II* 486.
- Benzoylbenzoesäureester, Übergang der Pseudoester in die normalen Ester *I* 293.
- Benzoylcarbinolacetat, Verseifung *I* 182.
- Benzoylchlorid, thermische Zers. *II* 211.
- Hydrierung an Pd *I* 678.
- Anlagerung an Äthylen *II* 358.
- — an Vinylchlorid *II* 358.
- Kondensat. mit Phenol oder Benzoesäureanhydrid *II* 472.
- Bldg. von Säurechloriden mit — *II* 244.
- Molekülverbindungen mit $AlCl_3$, $FeCl_3$ u. ä. Verbb. *I* 88; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Benzoylessigester, Kondensat. mit Orthocarbonsäureestern *II* 465.
- Anlagerung an Phenylisocyanat *II*, 397.
- — an Benzalanilin *II* 397.
- — an Alkylenoxyde *II* 401.
- Benzoylessigsäure, Aldolkondensat. mit Aldehyden unter physiologischen Bedingungen *II* 377.
- Benzoylformoin, Bldg. aus Phenylglyoxal *II* 383.
- β -Benzoyloxy-propylamin, Umlagerung in β -Oxypropyl-benzamid *I* 298.
- Benzoylperoxyd, Zerfall in Lsg. *I* 323f.
- Abspaltung von Sauerstoff in Gegenwart von W. unter Übergang in Benzoesäure *II* 198; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Benzoylphenylacetylen, Anlagerung von Cyanessigester und α -Cyanpropionsäureester *II* 360.
- Benzpiperoin, Bldg. durch Acyloinkondens. *II* 383.
- β -Benzoyl-propionsäure, Bldg. aus Bernsteinsäureanhydrid und Benzol *II* 485.
- 1,2-Benzpyren, Synth. aus 9,10-Dihydrophenanthren und Bernsteinsäureanhydrid *II* 486.
- 3,4-Benzpyren, Synth. aus Pyren und Bernsteinsäureanhydrid *II* 486.
- Benzyläther, hydrierende Spaltung *II* 304.
- Benzylalkohol, Bldg. aus Benzylchlorid, Mechanismus *I* 86.
- — durch Disproportionierung von Benzaldehyd *I* 809.
- — aus Benzaldehyd und H_2 *I* 711.
- — — mit Al-Isopropylat *I* 806.
- Benzylalkohol, Oxydation durch Anisaldehyd *I* 806.
- — zu Benzaldehyd *I* 560, 561.
- Dehydrierung *I* 621.
- Red. von Nitrobenzol durch — *I* 784.
- — durch HJ zu Toluol *I* 777.
- — zu Benzaldehyd mit Cu *I* 672.
- Dehydratation *II* 170.
- Anlagerung an Acetylen *II* 84.
- Benzylamin, Bldg. aus Benzaldoxim und H_2 *I* 731.
- — aus Benzonitril und H_2 *I* 728, 729.
- thermische Zers. *II* 194.
- Dehydrierung zu Benzonitril *I* 728.
- Hydrierung mit H_2 *I* 726, 727; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Benzylaminbasen, mehrkernige, Darst. *II* 542.
- Benzylbenzole durch Alkylierung mit Äthern *II* 468.
- Benzylbrenztraubensäure, Aldolkondensat. mit Aceton *II* 376.
- Benzylchlorid, Bldg. aus Chlormethyläther und Benzol *II* 468.
- Oxydation zu Benzaldehyd *I* 561.
- Mechanismus der Hydrolyse *I* 86.
- Abspaltung von Chlorwasserstoff *II* 189.
- Verharzung beim Kochen mit Metallen *II* 471.
- Kondensat. mit Naphthalin *II* 471.
- Benzylcyanid s. Phenylacetonitril.
- Benzylester s. bei den Säuren.
- Benzylglykoside, hydrierende Spaltung *II* 316.
- Benzylhalogenide, Polykondens. *II* 520.
- Benzylidenacetessigester, Darst. aus Benzaldehyd + Acetessigester *I* 183.
- Benzylidendipiperidin bei der Knoevenagel-Kondensat. *I* 183.
- Benzyliden . . . s. a. Benzal . . .
- Benzylketone, Anlagerung an Benzalanilin *II* 397.
- 2-Benzylol-cyclohexanon, Bldg. aus Cyclohexanon und Benzaldehyd *II* 371.
- Benzylolmalonsäure, Bldg. aus Malonsäure und Benzaldehyd *II* 375.
- Benzylxanthogensäure, Zerfall *I* 176.
- Bernsteinsäure, Bldg. aus Maleinsäure mit H_2 *I* 718.
- Oxydation mit H_2O_2 zu Acetaldehyd *I* 590.
- Dehydrierung durch Methylenblau *I* 781.
- Aldolkondensat. mit Aldehyden zu Paraconsäuren *II* 375; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Bernsteinsäureanhydrid, Bldg. aus Bernsteinsäurediäthylester bei der thermischen Zers. *II* 186.
- Rk. mit KW-stoffen nach Friedel-Crafts *II* 485, 486.
- Bernsteinsäurediäthylester, thermische Zers. *II* 185, 187.
- Hydrierung mit H_2 *I* 724.

- Bernsteinsäurediäthylester, Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 56.
 Bernsteinsäurediamid s. Succinamid.
 Bernsteinsäureester, Geschwindigkeitsverhältnis der Verseifungsstufen *I* 62.
 Beryllium, Racemisierung von opt. akt. Komplexverb. *I* 227.
 Betain, Bldg. aus Glykokoll + Diazomethan *II* 259.
 Biaryle s. Diaryle.
 Bicyclo-[1, 2, 2]-hepten-Derivate, katalytische Hydrierung mit Wasserstoff *I* 753, 758.
 2, 2, 2-Bicyclo-octan-Ring, Dehydrierung *I* 608.
 Bindung, Aktivierung durch Komplexbldg. *I* 95—96.
 — Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung in der Säure-Basen-Katalyse *I* 18—23.
 — C—C-Bindungs bldg. unter Alkoholabspaltung *II* 462.
 — Beeinflussung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung durch Basenkatalyse *I* 29—31.
 — Anlagerung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung an Acetylene *II* 359, 360.
 — — an die $N\equiv C$ -Dreifachbindung von aktivierten Methylen- oder Methingruppen *II* 399.
 — — — — von aromatischen CH₃-gruppen *II* 400.
 — s. a. Acetylenbindung; Äthylenbindung; Doppelbindung.
 Bisacetessigsäure s. Diacetessigsäure.
 3, 4-Bis-[p-methoxy-phenyl]-hexen-(2), katalytische Hydrierung mit Wasserstoff *I* 762.
 Bis-triphenylmethyl-äther, Bldg. aus Bis-triphenylmethyl-carbonat *II* 211.
 Bis-triphenylmethyl-carbonat, Umwandlung in Bis-triphenylmethyl-äther *II* 211.
 Bisulfite s. Disulfite.
 Blausäure (Cyanwasserstoff), Bldg. aus NH₃ und CO *I* 581; *II* 547.
 — — durch Oxydation von Methan und Ammoniak *I* 553; *II* 647.
 — — — — — Theoretisches *I* 578, 579.
 — — durch Oxydation von Methan + NH₃ oder Methan + Stickoxyden *I* 578.
 — — — — von Methan oder Äthylen + NH₃ *I* 554.
 — — aus Methan, Äthylen oder Acetylen und Stickoxyden *I* 579.
 — — aus KW-stoffen und Ammoniak *I* 578, 581.
 — — aus KW-stoffen bzw. Sauerstoff oder Halogen enthaltenden C-Verbb. und NH₃ oder NO *II* 548.
 — — — — + Stickoxyd *I* 580.
 Blausäure, Bldg. bei der Oxydation von stickstoffsubstituierten Naphthalinen *I* 579.
 — — durch Zusammenoxydation von A., Aldehyden, Carbonsäuren, Phenolen usw. mit NH₃ *I* 581.
 — — aus Ameisensäureestern und NH₃ *II* 550.
 — — aus Formamid *II* 648.
 — — — — bzw. Ammoniumformiat *II* 549.
 — Polymerisation *I* 409.
 — Dimerisat. *II* 399.
 — Kinetik der Wasseranlagerung *II* 67.
 — Bldg. von Nitrilen aus verschiedenen C-Verbb. und — *II* 551, 553.
 — Anlagerung an konjugierte Doppelbindungen *II* 356.
 — — an Acetylen *II* 361.
 — — von aromatischen KW-stoffen, Phenolen, Phenoläthern oder Heterocyclen *II* 400.
 — — an die Carbonyl-Gruppe *II* 389 bis 390.
 — — an Chinone *II* 391.
 — — an Imine der Formel R₁R₂C:NH *II* 396.
 — — an Oxime R₁R₂C:N·OH *II* 396.
 — — an Isocyanate *II* 396.
 — — an Schiffsche Basen oder ähnliche Verbb. *II* 396.
 Blei(IV)-acetat als Oxydationsmittel *I* 603.
 Blei(IV)-fluorid, Fluorierung mit — *II* 238.
 Bleitetraäthyl s. Tetraäthylblei.
 Blockpolymerisation s. Polymerisation.
 Borfluoridessigsäure, Bldg. *I* 71.
 Borneol, Bldg. durch Red. von Campher mit A. und Na-Alkoholat *I* 799.
 — — — — mit Na-Isopropylat *I* 806.
 — Gleichgewicht mit Isoborneol und Camphenhydrat *I* 85.
 — Umwandlung in Camphen *II* 205, 208.
 — Umlagerung, Einfluß des Lösungsm. *I* 75.
 — Oxydation zu Campher *I* 563; *II* 618, 646.
 Bornylchlorid, Bldg. aus Pinenhydrochlorid *II* 206.
 — Umwandlung in tertiäres Camphenhydrat *II* 207.
 Bornylen, Rk. mit Diazoessigester *II* 500.
 Bornylester, Bldg. aus Pinen und Carbonsäuren *II* 95.
 Bortrifluorid s. Borfluorid.
 Bougaultscher Ringschluß *II* 415, 418, 420.
 Brennstoffe, Einleitung der Explosion von —-Luft-Gemischen *I* 148.
 — Ursache des Klopfens im Explosionsmotor *I* 147.
 Brenzcatechin, Bldg. aus Phenol *I* 591.
 — Autoxydation *I* 528.

- Brenzcatechin, Hydrierung mit H_2 *I* 708.
 — Anlagerung an Olefine *II* 353; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Brenzcatechit s. Cyclohexandiol-(1,2).
 Brenzschleimsäure, Bldg. durch Oxydation von Furfurol mit CuO *I* 603.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 723.
 Brenzschleimsäureäthylester, Hydrierung mit H_2 *I* 723.
 Brenztraubenaldehyd, Aldolkondensat. mit β -Ketonsäuren unter physiologischen Bedingungen *II* 377.
 Brenztraubensäure, Bldg. aus Milchsäure durch Oxydation mit H_2O_2 *I* 590.
 — Autoxydation *I* 545, 548, 507.
 — Oxydation mit H_2O_2 *I* 590.
 — Decarboxylierung *II* 209, 214.
 — Bromierung *I* 50.
 — Aldolkondensat. mit Aldehyden zu Paraconsäuren *II* 375.
 — — mit Formaldehyd *II* 368 Anm. 4.
 Brenztraubensäureäthylester, Geschwindigkeit der alkal. Verseifung *I* 55.
 Brönsted, Säure-Basen-Begriff von — und Lowry *I* 2.
 Brönstedsche Beziehung *I* 8—12.
 Brom, Einw. auf Benzaldehyd *I* 176; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 N-Brom-acetamid, Bromierung mit — *II* 236.
 N-Bromacetanilid, Umlagerung zu p-Bromacetanilid *I* 12.
 α -Brom-acetessigester, Umlagerung in den γ -Bromacetessigester *I* 166, 258.
 — Kinetik der Bromierung *I* 49.
 4-Brom-acetophenon, Aldolkondensat. mit 2-Nitro-benzaldehyd *II* 371.
 Bromacetylene, Bldg. aus Acetylenen und Hypobromit *II* 235.
 Bromal, Disproportionierung *I* 811.
 — Kondensat. mit Nitromethan *II* 377.
 2-Brom-anilin, komplexisomere Verbb. mit Pikrinsäure *I* 73.
 2-Brom-benzoesäure, Bldg. durch Oxydation von o-Bromtoluol *I* 571.
 Brombenzol, Bldg. von Phosphoniumsalzen, Arsoniumsalzen und Stiboniumsalzen mit Triphenylphosphin, Triphenylarsin oder Triphenylstibin *II* 143.
 2-Brom-butadien-1,3, Polymerisation *I* 429.
 3-Brom-campher-carbonsäure-(3), Decarboxylierung *II* 215.
 Bromcyan, Polymerisation *I* 409.
 — Bromierung mit — *II* 238.
 Bromierung, direkte — im ultravioletten Licht, Hemmung durch W. und Schwefel *II* 229.
 — mit Schwefelbromür in Gegenwart von Salpetersäure *II* 237.
 — mit Bromtrinitromethan, Bromcyanid, Tetrabromkohlenstoff und Phosphor-pentabromid *II* 238.
 — mit N-Brom-acetamid *II* 236.
 Bromierung mit Dichlorharnstoff und Alkalibromiden *II* 236.
 — aromatischer Verbb. mit Dibromotropin *II* 236.
 — durch Einw. von Br auf Nitro-Verbb. oder Sulfonsäuren *II* 245.
 — — — von HBr auf A. *II* 241.
 — von Säuren zu Säurebromiden mit $COBr_2$ *II* 244.
 — aromatischer Kerne in Pyridin *II* 230.
 — s. a. Halogenierung.
 Bromnitromethan, Kondensat. mit Formaldehyd *II* 377.
 Bromoform, Kondensat. mit Aldehyden zu A. *II* 378.
 Bromopren, Polymerisation *I* 429.
 — Stabilisatoren der Polymerisation *I* 334.
 1-Brom-propan, Isomerisierung zu 2-Brom-propan *I* 254.
 2-Brom-toluol, Oxydation zu 2-Brom-benzoesäure *I* 571.
 Bromtrinitromethan, Bromierung mit — *II* 238.
 Bromwasserstoffsäure, Rk. mit A. *II* 241, 242; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Buccocampher, Autoxydation *I* 543.
 Buna, Definition *I* 116.
 — Struktur *I* 126.
 — Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der Reinheit des Butadiens *I* 129.
 Butadien-(1,3) (Divinyl), Bldg. aus 2,3-Dibrom-butan *II* 188.
 — — aus Acetylen und Äthylen *II* 359.
 — — aus Butylen *I* 589; *II* 618.
 — — aus Vinylacetylen *I* 763.
 — — aus C_4 -KW-stoffen der Erdölverarbeitung *II* 643.
 — — aus A. *II* 506, 643.
 — — aus Propylalkohol *II* 506.
 — — aus Buten-(2)-ol-(1) *II* 175.
 — — aus Butandiol-(1,3) *II* 173, 643.
 — — aus Acetaldehyd und A. *II* 506.
 — Umwandlung in cis-Dimethyl-äthylen durch Natrium in Gegenwart von sek. Aminen *I* 121.
 — Polymerisation, Mechanismus *I* 116.
 — — technisches *II* 618.
 — — Abhängigkeit von der Reinheit *I* 129.
 — — durch Alkalimetalle und organischen Alkalimetallverbb. *I* 411.
 — — durch Natrium, Theorie *I* 124.
 — — an Natriumboberflächen in der Dampfphase *I* 124.
 — — durch Natrium in Pentan und Buten-(2) *I* 132.
 — Geschwindigkeit der Polymerisation durch Natrium und Temperatur *I* 124.
 — Hemmung der Natriumpolymerisation durch CO , CO_2 , O_2 , Acetylen *I* 128, 129.
 — Struktur des Natrium-Polymerisats *I* 126.

- Butadien-(1,3), Polymerisation durch Lithium *I* 118.
 — — durch Triphenylmethylnatrium *I* 119.
 — — — Mechanismus *I* 131.
 — Rk. mit Triphenylmethylnatrium in Gegenwart von Dicyclohexylamin *I* 120.
 — Polymerisationswärme *I* 127 Anm. 4.
 — Mischpolymerisation *I* 415, 417.
 — — mit SO₂ *I* 338, 478.
 — — mit Trimethyläthylen *I* 471.
 — mit Olefinen und Acrylsäurederivaten *I* 470, 471.
 — Stabilisatorwrkg. bei Polymerisation von Methylacrylat *I* 335.
 — Oxydation zu Maleinsäure *I* 569; *II* 648.
 — Hydrierungswärme *I* 646.
 — Anlagerung von Halogenwasserstoff *II* 28.
 — — von HBr *I* 162.
 — — von Ammoniak und Aminen *II* 120.
 — — von Buten-(2) (?) und Isobutylene *I* 132.
 — — von Toluol und Tetralin *I* 131.
 — — von Triphenylmethan *I* 131.
 — Bldg. von 2,2-Dimethyl-chroman durch Behandeln mit Phenol in Gegenwart von Mineralsäuren *II* 76.
 — Anlagerung von Chlormethyläthern *II* 357.
 — — von Carbonsäuren *II* 97.
 Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1), Hydrierung mit Wasserstoff *I* 763.
 Butadienderivate, Polymerisation durch Alkalimetall *I* 330.
 Butadienkautschuke, Bldg. *I* 116—131; *II* 618.
 — s. a. Butadien-(1,3), Abschnitt Polymerisation.
 Butadien-(1,3)-ol-(2), Polymerisation von Estern *I* 429.
 Butadienoxyd, Polymerisation *I* 466.
 Butadienpolymerisate s. Buna; Butadien-(1,3).
 Butan, Bldg. aus Cyclobuten und H₂ *I* 683.
 — Umlagerung in Isobutan *I* 241.
 — Beschleunigung der Oxydation mit Luftsauerstoff durch Ozon *I* 148.
 — Überführung in Butylen *I* 551, 613, 616; *II* 618.
 Butandiol-(1,3) (1,3-Butylenglykol), Bildung aus Acetaldol *II* 641.
 — Dehydratation *II* 173, 643.
 Butandion-(2,3) s. Diacetyl.
 Butanol, Oxydation zu Maleinsäure *II* 648.
 Butanol-(1) s. Butylalkohol.
 Butanol-(2) s. Methyläthylcarbinol *I* 710.
 Butanon s. Methyläthylketon.
 Buten-(1) (α -Butylen), Bldg. aus Butylalkohol *II* 153.
 — Überführung in Buten-(2) *I* 228.
 Buten-(1), Umlagerung in Isobuten *I* 243.
 — Polymerisation *I* 369.
 — Dimerisationsprodukte *I* 364.
 — Mischpolymerisation *I* 381, 382.
 — — mit SO₂ *I* 335ff., 340, 476.
 — — zu Treibstoffen *I* 388.
 — Hydrierung an Ni *I* 680.
 — Hydrierungswärme *I* 646.
 — Addition von HBr *I* 160.
 Buten-(2) (α,β -Dimethyl-äthylen), sterische Umlagerung *I* 111.
 — Polymerisation *I* 372.
 — Dimerisationsprodukte *I* 364.
 — Mischpolymerisation *I* 381, 382, 416.
 — — mit SO₂ *I* 475.
 — — mit Butadien-(1,3) *I* 470.
 — — zu Treibstoffen *I* 388.
 — Hydrierung an Ni *I* 680.
 — Addition an Butadien *I* 132.
 cis-Buten-(2) (cis- α,β -Dimethyl-äthylen), Bldg. aus Butadien durch Natrium in Gegenwart von sek. Aminen *I* 121.
 Butene (Butylene), Bldg. aus Butan *I* 551; *II* 618.
 — — aus Butylbromid *II* 188.
 — — aus Butylalkoholen *II* 167, 172.
 — — aus Estern des sek.-Butylalkohols bei der thermischen Zers. *II* 185.
 — Dehydrierung zu Butadien(1,3) *I* 589; *II* 618.
 — Oxydation zu Maleinsäure *I* 569; *II* 648.
 — Anlagerung von aromatischen KW-stoffen *II* 352.
 — — von Phenolen *II* 353.
 Buten-(1)-carbonsäure-(1) aus Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1) *I* 763.
 Buten-(2)-ol-(1), Dehydratation *II* 175.
 Buten-(3)-ol-(1), thermische Zers. *II* 177.
 Buttersäure, Decarboxylierung *II* 209.
 — Überführung in Butyron und Dimethylbutyron *II* 508.
 Buttersäureäthylester, thermische Zers. *II* 183.
 — Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 55.
 Buttersäureamid, Dehydratation *II* 179.
 Buttersäureanhydrid, Veresterungen mit — *II* 321.
 Buttersäurebenzylester, thermische Zers. *II* 187.
 Buttersäureisoamylester, thermische Zers. *II* 187.
 Buttersäuremethylester, Verseifung *I* 182.
 Butylalkohol, Bldg. aus CO und H₂ *I* 742, 743.
 — Oxydation zu Butyraldehyd *I* 559.
 — Lösungsm. bei der Hydrierung mit H₂ *I* 635.
 — Dehydratation *II* 153, 167, 172.
 sek.-Butylalkohol s. Methyläthylcarbinol.
 tert.-Butylalkohol s. Trimethylcarbinol.

- Butylbromid, Abspaltung von Bromwasserstoff *II* 188.
- tert. Butylcarbinol, Bldg. aus Trimethyl-essigsäureäthylester und H_2 *I* 724.
- d-sek.-Butyl- α -chloracrylat, Polymerisation durch Benzoylperoxyd *I* 324.
- Butylchloral (2, 2, 3-Trichlor-butyraldehyd) Polymerisation *I* 402.
- Kondensat. mit Nitromethan *II* 377.
- tert.-Butylchlorid, Bldg. aus Trimethylcarbinol und konz. HCl *II* 240.
- Butylcyclopentan, Dehydrierung zu o-Methyl-äthyl-benzol *I* 609.
- Butylen s. Buten.
- β -Butylenglykol (1, 3-Butylenglykol) s. Butandiol-(1, 3).
- Butylenglykole, Oxydation zu Maleinsäure *II* 648.
- tert.-Butylglyoxal, Kondensat. mit aromatischen KW-stoffen zu Benzoinen *II* 380.
- tert.-Butylhalogenide, Mechanismus der Halogenwasserstoffabspaltung und der Hydrolyse *I* 31.
- Butyl-tert.-heptylketon s. 5, 5-Dimethyl-decanon-(6).
- Butylvinylcarbinol, Dehydratation *II* 175.
- Butyraldehyd, Bldg. aus Butylalkohol *I* 559.
- Polymerisation *I* 401.
- — durch Druck *I* 314.
- — durch Sauerstoff und Druck *I* 320.
- Polykondensation mit Phenol *II* 532.
- Aldolkondensat. mit Acetaldehyd *II* 370.
- Kondensat. mit Anilin *II* 543.
- Butyron, Bldg. aus Buttersäure *II* 508.
- Butyronitril, Polymerisation *I* 409.
- Butyrophenon, Anlagerung an Olefine *II* 348.
- Camphan, Bldg. aus Campher-hydraxon *II* 193.
- Camphen, Bldg. aus Pinenhydrochlorid *II* 208.
- — aus Borneol *II* 205, 208.
- — aus Isoborneol *I* 90; *II* 208.
- Polymerisation *I* 379.
- Oxydation mit Dichromat-Schwefelsäure *I* 603.
- Hydrierung mit Wasserstoff *I* 759.
- Anlagerung von W. *I* 90.
- Mechanismus der Überführung in Isoborneol durch Zinkchlorid-Lsg. *II* 49.
- Umwandlung in Isobornylchlorid *II* 206.
- — in Isobornyläther *II* 74.
- — in Isobornylacetat *II* 95.
- Rk. mit Diazoessigester *II* 500.
- Camphenhydrat, Gleichgewicht mit Borneol und Isoborneol *I* 85.
- Umlagerung, Einfluß des Lösungsmittels *I* 75.
- Camphenhydrat, Umlagerung der Ester von — in die des Isoborneols *I* 263.
- Camphenilol, Umwandlung in Santen *II* 206.
- Campher, Bldg. aus Borneol und Isoborneol *I* 563.
- — aus Isoborneol *II* 208.
- — von Borneol *II* 619, 646.
- Isomerisierung zu α -Campholenaldehyd und Carvenon *I* 252.
- Hydrierung mit Wasserstoff *I* 759.
- Red. zu Borneol durch Na-Alkoholat und A. *I* 799.
- — — mit Na-Isopropylat *I* 806.
- Anlagerung von Acetylen *II* 365.
- Campherderivate, Isomerisierungen von halogenierten — unter Wanderung von Halogen *I* 256.
- Campher-hydraxon, Umwandlung in Camphan *II* 193.
- Campherimin, Anlagerung von HCN *II* 396.
- Camphocarbonsäure, Decarboxylierung *II* 215.
- Zers. durch Chinidin *I* 188.
- α -Campholensäure, Umwandlung in β -Campholensäure *II* 206.
- α -Campholytsäure, Umwandlung in β -Campholytsäure *II* 206.
- Cannizzarosche Reaktion *I* 166, 808—812.
- — Mechanismus *I* 40.
- — als anionotrope Reaktion *I* 20 Anm. 6.
- Capronsäure, Bldg. aus Sorbinsäure und H_2 *I* 718.
- Capronsäureamid, Dehydratation *II* 179.
- Caprylen, Polymerisation *I* 372.
- Caprylsäure, Hydrierung mit H_2 *I* 725.
- Caran, Bldg. aus Caronhydraxon *II* 193.
- Dehydrierung *I* 608.
- α -Carbäthoxyketone, cyclische, Bldg. durch innere Kondensat. aus Dicarbonsäureestern *II* 448.
- Carbäthoxygruppen, Rk. mit aromatischen Ringen unter Alkoholabspaltung *II* 462.
- Carbaminsäurechlorid s. Harnstoffchlorid.
- Carbanil, Anlagerung von aromatischen Aminien *II* 122.
- Carbanilsäureester, Bldg. aus Phenylisocyanat und Enolaten *II* 398.
- Carbazol, Bldg. aus Dicyclohexylamin *II* 498.
- — aus Diphenylamin *I* 608; *II* 498.
- Hydrierung mit H_2 *I* 701.
- Bldg. von N-Vinyl-carbazol durch Anlagerung von Acetylen *II* 124.
- Carbeniumsalze als Zwischenstufen bei Anlagerungsrk. an die Doppelbindung *I* 39; *II* 9.
- — — der Polymerisation von Olefinen *II* 9.
- Carbide, Bldg. bei der Hydrierung von CO *II* 631.

- Carbidsprit, Darst. aus Acetaldehyd *II* 640.
- Carbinole, aromatische, Bldg. durch Kondensat. chlorierter, aliphatischer Aldehyde mit aromatischen KW-stoffen *II* 412.
- Carbodiphenylimid, Anlagerung von HCN *II* 396.
- — von Malonester *II* 397. .
- Carboligase *II* 385.
- Carbonate, Anlagerung an CO zu Oxalaten *II* 394.
- Carbonsäureamide s. Säureamide.
- Carbonsäurechloride s. Säurechloride.
- Carbonsäureester s. Säureester.
- Carbonsäureimide s. Säureimide.
- Carbonsäuren, Einführung der Carboxylgruppe *II* 649.
- Bldg. oder Verstärkung durch Komplexbildung *I* 71.
- — aus CO und H₂ *I* 743; *II* 619, 630.
- — aus gem. Trihalogeniden *II* 250.
- — durch Oxydation von Olefinen *I* 562.
- — aus Olefinen, CO und H₂O *II* 393, 649.
- — durch Alkoholdehydrierung *I* 620.
- — aus niederen einwertigen A. *I* 562.
- — aus Alkoholen und CO *II* 393, 649.
- — bei der Autoxydation der Aldehyde *I* 503ff. .
- — durch Oxydation der entsprechenden Aldehyde *I* 603; *II* 619.
- — aus Diazoketonen *II* 192.
- — durch Verseifung von Nitrilen *II* 66.
- — aus Estern bei der thermischen Zers. *II* 183.
- Stärke nach Brönsted *I* 9.
- Messung der Stärke schwacher — *I* 10 Anm. 2.
- Beeinflussung der Dissoziationskonstanten durch Substituenten *I* 68.
- Isomerisierungen unter Wanderung der Carboxylgruppe, anderer Gruppen im Molekül oder unter Änderung des Ringsystems *I* 254.
- — von halogenhaltigen — unter Wanderung von Halogen *I* 258.
- Racemisierung von opt. akt. — *I* 196, 200, 204, 208.
- partielle Racemisierung von — der Zuckergruppe *I* 206.
- Abbau mit H₂O₂ *I* 592.
- Oxydation mit Chloraten *I* 599.
- Hydrierung mit H₂ *I* 626, 716.
- — zu A. *II* 618.
- Überführung in Ketone *II* 506, 617.
- — in Säureanhydride *II* 339, 507, 617.
- Chlorierung *I* 165.
- Ersatz der Carboxylgruppe durch die Nitrogruppe *II* 278.
- Zusammenoxydation mit NH₃ zu Blausäure *I* 581.
- Carbonsäuren, Rk. mit KW-stoffen nach Friedel-Crafts *II* 480.
- Alkylierung zu Estern *II* 318.
- Kondensat. mit ungesätt. aliphatischen KW-stoffen *II* 443.
- Anlagerung an Olefine unter Bildung von Estern *II* 91.
- — an Butadien *II* 97.
- — an Acetylen unter Bldg. von Vinyl-estern und Äthylidencarbonsäure-estern *II* 99.
- — an Acetylenhomologe *II* 103.
- — an Vinylacetylen unter Bldg. von Estern des 2-Oxy-butadiens-(1,3) *II* 104.
- Rk. mit Pinen und Camphen *II* 95.
- Veresterung *I* 59.
- — Mechanismus *I* 39.
- Umsetzung mit Alkoholen zu Estern *II* 316.
- — von Salzen mit A. unter Einw. von CO zu Estern *II* 318.
- Anlagerung an Carbonyl-Verbb. *II* 374—377.
- Kondensat. mit aromatischen Aldehyden zu α , β -ungesätt. Säuren *II* 439.
- Acylierung mit Ketonen *II* 324.
- Anlagerung an Ketene zu Säureanhydriden *II* 342.
- Komplexverbb. mit Zinkchlorid *I* 90.
- aliphatische, Zerfall unter Bldg. von KW-stoffen, Aldehyden oder Ketonen *II* 208.
- — direkte Halogenierung *II* 232, 234.
- — Kondensat. mit aromatischen KW-stoffen, Phenolen und aromatischen Aminen unter Bldg. der entsprechenden Ketone *II* 421, 423.
- aromatische, Zerfall unter Bldg. von KW-stoffen oder Ketonen *II* 208.
- — Überführung in Ketone *II* 507, 511.
- — Kondensat. mit Phenolen und aromatischen Aminen *II* 424.
- ungesättigte, Bldg. von α , β -ungesätt. — durch Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit Fettsäuren oder Fettsäureanhydriden *II* 439.
- — Isomerisierung unter Verschiebung der Doppelbindung *I* 232, 238.
- — zu γ - und δ -Lactonen *I* 270.
- — Mechanismus der γ -Lacton-Bldg. *I* 33.
- — — der δ -Lactonbldg. *I* 34.
- — Übergang von β , γ - und γ , δ -ungesätt. — in Lactone *II* 97.
- — Polymerisation *I* 453.
- — Oxydation durch Hypochlorit *I* 597.
- — Wasseranlagerung an die Doppelbindung von α - β -ungesätt. — *II* 50.
- — Anlagerung von Bromwasserstoff *II* 30.
- — — von Ammoniak, Aminen und hetero-cyclischen Iminen an die Doppelbindung *II* 121.

- Carbonsäuren, ungesättigte, Anlagerung von Natriumbisulfid *II* 114.
 — — — aromatischer KW-stoffe *II* 353, 354.
 — — — von A. an α - β -ungesätt. — *II* 78.
 — — Arylierung *II* 504.
 Carbonyl-Bindung, Anlagerungsrk. *II* 361 bis 391.
 Carbonylgruppe, Mesomerie *I* 36.
 — Polarisierung durch Substituenten *I* 37.
 — in der Säure-Basen-Katalyse *I* 36.
 Carbonylverbindungen, Bldg. von α -arylierten — *II* 505.
 — — durch Dehydrierung von A. *II* 619.
 — Mechanismus der Racemisierung in saurem Medium *I* 40.
 — Polarisation durch Komplexbldg. *I* 91.
 — — mit W., A., Säuren, Salzen *I* 91.
 — Red. nach Meerwein-Ponndorf, Mechanismus *I* 93.
 — Hydrierung zu Alkoholen *II* 618.
 — Anlagerung von Olefinen *II* 364.
 — — von Acetylenen *II* 365.
 — Cyanhydrinbldg. *I* 40; *II* 389, 390.
 — Anlagerung von Carbonsäuren und Estern *II* 374—377.
 — Rk. von α - β -ungesätt. — mit aromatischen Diazoverbb. *II* 504.
 4-Carboxy-acetophenon, Aldolkondensat. mit 2-Nitro-benzaldehyd *II* 371.
 Carbonhydrason, Umwandlung in Caran *II* 193.
 Carotinoide, Autoxydation *I* 514.
 Carvacrol, Verharzungsgeschwindigkeit mit Formaldehyd *I* 529.
 Carveol, Bldg. durch Red. von Carvon mit Al-Isopropylat *I* 806.
 Carvon, Red. zu Carveol mit Al-Isopropylat *I* 806.
 — Anlagerung von HCN *II* 356 Anm. 6.
 Carvoxim, Umlagerung in p-Amino-thymol *I* 281.
 Cellulose, Hydrolyse *I* 89; *II* 617.
 Ceten, Oxydation mit H_2O_2 zu Cetenglykol *I* 595.
 Cetenglykol, Bldg. durch Oxydation von Ceten mit H_2O_2 *I* 595.
 Chalkone, Bldg. durch Kondensat. von Acetophenonen mit Benzaldehyden *II* 433.
 Chinaalkaloide, Isomerisierung zu α -Isobasen *I* 268.
 — — zu Chinatoxinen *I* 271; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Chinaldin, Bldg. aus Anilin und Acetylen *II* 125.
 — Kondensat. mit Benzoesäureester *II* 461.
 Chinaldinderivate, Kondensat. mit aromatischen Nitroverbb. zu Schiff-schen Basen *II* 555.
 — — mit Formaldehyd zu A. *II* 378.
 ω -Chinaldylcarbinole, Bldg. aus Chinaldinen und Aldehyden *II* 378.
 Chinhydron, Bldg. durch Oxydation von Hydrochinon mit Chlorat *I* 597.
 Chinidine, Addition an Cyansäureester *II* 398.
 Chinin, Oxydation mit H_2O_2 *I* 592.
 — Red. des Bisulfats durch Ameisensäure an Pd *I* 776.
 Chinit s. Cyclohexandiol-(1,4).
 Chinizarin, Bldg. aus 1,4-Dichlor-anthra-chinon *II* 251.
 Chinole, Wanderung der Hydroxylgruppe *I* 260.
 Chinolin, Hydrierung mit H_2 *I* 702.
 — Nitrierung in Acetanhydrid, Chloroform und chlorierten Äthanen *II* 272.
 — Aminierung mit Alkali- oder Erdalkali-amiden *II* 257.
 — Anlagerung an Olefine *II* 352.
 — Kondensat. mit aromatischen Aldehyden *II* 414; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Chinoline, Bldg. durch Kondensat. von Acetylen mit aromatischen Basen *II* 565.
 — — — — — mit Anilin *II* 560.
 — — aus aromatischen Aminen und Glycerin *II* 561.
 — — — — — und Aldehyden *II* 562.
 — — aus o-Aminobenzaldehyd und Aldehyden oder Ketonen *II* 562.
 — — von 2,4-disubstituierten — durch intramolekulare Kondensat. von Aniliden *II* 420.
 Chinolone, Bldg. durch Autoxydation von Dihydrochinolinen *I* 544.
 α -Chinolyl-phenyl-keton, Bldg. aus Chinaldinsäurechlorid und Benzol *II* 482.
 Chinon (p-Benzochinon), Bldg. durch Oxydation von Benzol *I* 563, 596.
 — — — — — von Hydrochinon mit H_2O_2 *I* 593.
 — — — — — mit Chloraten *I* 600.
 — Polymerisation *I* 456; *II* 519.
 — Oxydation mit Chloraten *I* 599.
 — — mit Persulfat zu Maleinsäure *I* 596.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 715.
 — Umsetzung mit Benzol zu Diphenylchinon *II* 496; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Chinonarylhydrazone, Tautomerie mit Oxyazoverbb. *I* 296.
 Chinone, Bldg. durch intramolekulare Kondensat. von Aroylbenzoesäuren *II* 423.
 — Polymerisation *I* 455; *II* 519.
 — Redoxrk. mit Hydrochinonen *I* 780.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 715.
 — Red. durch CO + H_2O *I* 774.
 — Anlagerung aromatischer Verbb. *II* 392.
 — — von Acetylaceton, Acetessigester, Malonester u. ä. *II* 391.
 — — von HCN *II* 391.

- Chinonhydrazone, Umlagerung von N-Acylderivaten in O-Acylderivate von 4-Oxy-azobenzol *I* 300.
- Chinonmonoxime, Bldg. aus Nitroverb. + Alkali *I* 793f.
- Chitarsäure, Oxydation mit H_2O_2 zu d-Arabinose *I* 590.
- Chloracetamid, Aldolkondensat. mit substituierten Benzaldehyden und Aceton *II* 377.
- N-Chlor-acetanilid, Umlagerung in o- und p-Chlor-acetanilid *I* 279.
- N-Chlor-acetanilide, Chlorierung mit — *II* 236.
- 4-Chlor-acetophenon, Aldolkondensat. mit 2-Nitro-benzaldehyd *II* 371.
- Chloracetylene, Bldg. aus Acetylenen und Hypochlorit *II* 235.
- α -Chloräthylbenzol, Bldg. bei der Styrolpolymerisation durch HCl *I* 328.
- Chloral, Disproportionierung *I* 811.
- Zers. zu Tetrachloräthylen, CO und HCl *I* 87.
- Zerfall in Chloroform und Ameisensäure *II* 219.
- thermische Zers. *II* 218.
- Kondensation mit Nitromethan *II* 377.
- Anlagerung aromatischer KW-stoffe zu A. *II* 380.
- Aldolkondensat. mit aliphatischen Aldehyden *II* 371 Anm. 2.
- — mit Bernsteinsäure oder Brenztraubensäure *II* 375.
- Chloralhydrat, Bldg. aus A. und Cl *II* 231.
- — bei Hydratisierung von Dicyan *I* 186.
- 3-Chlor-5-alkoxy-hexadiene-1,3, Polymerisation *I* 430.
- Chlorameisensäure-äthylester, Zerfall in Äthylchlorid und Kohlendioxyd *II* 217.
- thermische Zers. *II* 187.
- Chloramin, Umsetzung mit Grignard-Verb. zu Aminen *II* 267.
- 2-Chlor-benzoesäure, Bldg. durch Oxydation von 2-Chlor-toluol *I* 571.
- Chlorbenzol, Bldg. aus Benzol, HCl und O *II* 234.
- Kontakthydrolyse *II* 251.
- Anlagerung von CO_2 *II* 381.
- — an Olefine *II* 352.
- — an Äthylen *II* 351.
- — an Acetylen *II* 360.
- Überführung in Phenol *II* 619, 649.
- p-Chlor-benzol-sulfonsäure, Hydrolyse zu p-Phenolsulfonsäure *II* 250.
- 2-Chlor-butadien-1,3 s. Chloropren.
- ω -Chlor-carbonsäuren, Dissoziationskonstanten *I* 70.
- Chlorcyan, Polymerisation *I* 409.
- Chlorcyclohexan, Abspaltung von Chlorwasserstoff *II* 188.
- Chlorcyclopentan, Abspaltung von Chlorwasserstoff *II* 188.
- β -Chlor-Dekalin, Bldg. aus β -Dekalol und konz. HCl *II* 240.
- Chlordiäthylacetamid, Aldolkondensat. mit substituierten Benzaldehyden und Aceton *II* 377.
- Chlordimethyläther, Anlagerung an Olefine *II* 357.
- Chloren, Bldg. *I* 408.
- Chloressigsäure s. Monochloressigsäure.
- Chloreton s. Acetonchloroform.
- Chlorierung, in der Technik *II* 648.
- direkte, im ultravioletten Licht, Hemmung durch O *II* 229.
- mit Sulfurylchlorid *II* 236.
- mit Schwefelchlorür, Thionylchlorid, Antimonpentachlorid und Phosphor-pentachlorid *II* 237.
- mit NCl_3 , Dichlorharnstoff, N-Chlorimido-kohlensäure *II* 235.
- mit N-Chlor-acetaniliden *II* 236.
- mit N-2,4-Trichlor-acetanilid *II* 236.
- durch Einw. von PCl_5 oder Thionylchlorid auf Nitroverb. *II* 245.
- — von PCl_5 auf Sauerstoffverb. *II* 242, 243.
- — — von Thionylchlorid auf Sauerstoffverb. *II* 243.
- — — von konz. HCl auf A. *II* 240, 241.
- — — von CCl_4 , $CHCl_3$ oder CH_2Cl_2 auf A. oder Äther *II* 244.
- — — von Phosgen auf Säuren und Carbonylverb. *II* 243.
- — — von Chlor oder Thionylchlorid auf Sulfonsäuren *II* 245.
- von Säuren oder Säureanhydriden mit CCl_4 *II* 244.
- — — zu Säurechloriden mit SCl_4 *II* 243; mit Benzotrichlorid, Benzoylchlorid oder Phthalylchlorid *II* 244.
- von KW-stoffen *II* 619.
- von Acetylen *II* 619.
- von aromatischen KW-stoffen *II* 619.
- von Benzol *II* 619.
- von Naphthalin *II* 619.
- von Carbonsäuren *II* 619.
- von Essigsäure *II* 619.
- s. a. Halogenierung.
- N-Chlor-imido-kohlensäureester, Chlorierung mit — *II* 235.
- Chlorimine, sterische Isomerisation *I* 225.
- Chlorjod, Jodierung mit — *II* 238; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Chlorketone, aliphatische, Bldg. aus Säurechloriden und Olefinen *II* 358.
- Chlorkohlensäureester s. Chlorameisensäureester.
- 3-Chlor-5-methoxy-pentadien-1,3, Polymerisation *I* 430.
- α -Chlor-4-methoxy-styrol, Polymerisation *I* 439.
- Chlormethyläther, Anlagerung an Olefine *II* 357.
- Rk. mit Benzol *II* 468.
- Umsetzung mit Alkoholaten zu gemischten Acetalen *II* 306.
- exo-Chlormethylanilin, Bldg. *II* 540.

- Chlormethylnaphthaline, Verharzung beim Kochen mit Metallen *II* 471.
- 1-Chlor-naphthalin, Oxydation zu Phthalsäureanhydrid *I* 576.
- 2-Chlor-naphthalin, Oxydation zu 4-Chlor-phthalsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid *I* 576.
- Chlornitromethan, Kondensat. mit Formaldehyd *II* 377.
- Chloroform, Bldg. aus Dichloracetylchlorid *I* 88.
- Lösungsm. bei der Hydrierung von H_2 *I* 634.
- Einw. von Chlor *I* 166.
- Umsetzung mit Äthyljodid zu Jodoform und Äthylechlorid *I* 85.
- Anlagerung an gechlorte Äthylene *II* 357.
- Kondensat. mit Aldehyden zu A. *II* 378.
- — mit Aceton *II* 378.
- Chloropren (2-Chlor-1,3-butadien), Bldg. durch Anlagerung von HCl an Monovinylacetylen *II* 642.
- Polymerisation *I* 427.
- — durch Sauerstoff *I* 317.
- — durch Tetralin-Hydroperoxyd *I* 320.
- — Stabilisatoren *I* 334ff.
- 4-Chlor-1-oxy-naphthoesäure-(2), Decarboxylierung *II* 215.
- 3-Chlor-penten-(1), Isomerisierung unter Wanderung des Chloratoms *I* 257.
- α -[p-Chlorphenyl]- β -chlorbernsteinsäureester, Bldg. aus Malein- oder Fumarsäureester *II* 505.
- p-Chlorphenylphosphindichlorid, Bldg. aus Chlorbenzol und PCl_3 *II* 490.
- α -[p-Chlor-phenyl]-zimtaldehyd, Bldg. aus Zimtaldehyd und p-Chlordiazoniumchlorid *II* 505.
- 3-Chlor-phthalsäureanhydrid, Bldg. durch Oxydation von 1,5-Dichlor-naphthalin *I* 576.
- 4-Chlor-phthalsäureanhydrid, Bldg. bei der Oxydation von 2-Chlor-naphthalin *I* 576.
- α -Chlor-propionsäure, Dissoziationskonstante *I* 70.
- β -Chlor-propionsäure, Dissoziationskonstante *I* 70; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- α -Chlor-propionsäureester, Aldolkondensat. mit substituierten Benzaldehyden und Aceton *II* 377.
- β -Chlor-propionylchlorid, Anlagerung an Äthylen *II* 358.
- Chlorsäure, Oxydation mit — *I* 597.
- 2-Chlor-styrol, Polymerisation *I* 439.
- Chlorsulfonsäure, Sulfonierung mit — *II* 287; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Chlorthioessigsäure, Bldg. aus Chloracetylchlorid und H_2S *II* 491.
- 2-Chlor-toluol, Oxydation zu 2-Chlorbenzoesäure *I* 571.
- Chlorverbindungen, organische, Komplexbldg. mit $FeCl_3$ *I* 77.
- Chlorwasserstoff (Salzsäure), Rk. mit A. *II* 240—242.
- β -Cholestanol, Isomerisierung zu ϵ -Cholestanol *I* 210.
- Cholestanon, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 759.
- Cholestendion, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 769.
- Cholestenon, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 769.
- Cholesterin, Umlagerung in Cholestanon und Koprostanon *I* 762.
- Hydrierung mit Wasserstoff *I* 760.
- Cholesterylacetatdibromid, Aboxydation der Seitenkette mit CrO_3 *I* 603.
- Chromnitrat, Oxydation zu Chromoxyd *I* 673.
- Chromone, Hydrierung mit H_2 *I* 704.
- Chromtrioxyd als Oxydationsmittel *I* 603.
- Cinchonin, Isomerisierung zu Cinchonidin *I* 210.
- — zu Cinchotoxin *I* 271.
- — zu α -Isocinchonin *I* 268.
- Cinnamalessigsäure, Polymerisation *I* 455.
- Cinnamalfluoren, Polymerisation *I* 449.
- Cinnamalinden, Polymerisation *I* 448.
- Cinnamylalkohol s. Zimtalkohol.
- Citraconsäure, Hydrierung mit H_2 *I* 718.
- Citral, Hydrierung mit H_2 *I* 710.
- Citralderivate, Isomerisierung zu Cyclocitralderivaten *I* 252.
- Citronellal, Isomerisierung zu Isopulegol *I* 268; *II* 364.
- Red. durch Al-Äthylat *I* 803.
- Citronensäure, Entstehung durch Benzilsäureumlagerung *I* 814.
- Bldg. bei der Oxydation von Spaltgasen, die beim Kracken von Petroleum entstehen *I* 570.
- Autoxydation *I* 545.
- Claisensche Kondensation, Mechanismus *I* 40, 93.
- Claisensche Synthese *II* 441.
- Claisensche Umlagerung als kationotrope Rk. *I* 20 Anm. 5.
- Clupanodonsäure, Hydrierung mit H_2 *I* 719.
- Cocosit, Oxydation mit H_2O_2 zu Rhodizonsäure *I* 590.
- Combessche Kondensation *I* 88.
- Corticosteron, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 769.
- Corticosteronacetat, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 769.
- Crackgase, Anlagerung von Phenolen *II* 353.
- Crackprozeß *II* 219.
- Crotonaldehyd, Bldg. durch Dehydratisierung von Aldol *I* 187; *II* 641.
- Crotonaldehyd, Gleichgewicht mit Aldol in wäßrigen Lösungen *II* 50.
- Hydratisierung zu Aldol *I* 187.
- Oxydation zu Maleinsäure *II* 648.

- Crotonaldehyd, Knoevenagelsche Kondensat. *I* 184.
 — Kondensat. zu Polyenaldehyden *II* 641.
 — — mit Phenol *II* 532.
 — Anlagerung von Butanol an die Doppelbindung *II* 77.
 — — von Aldehyden und Ketonen *II* 348.
 Crotonsäure, cis-, trans-Umlagerung *I* 215.
 — Oxydation mit H_2O_2 zu Acetaldehyd *I* 590.
 — — — zu Dioxybuttersäure *I* 595.
 — — mit Chloraten zu Dioxybuttersäure *I* 599.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 717.
 — — — Kinetik *I* 631, 632, 634, 636.
 — — — Geschwindigkeit *I* 637.
 — — — in Gegenwart von Katalysatorgiften *I* 642, 644.
 — Anlagerung aromatischer KW-stoffe *II* 354.
 Crotonsäureäthylester, Hydrierung mit H_2 *I* 717, 718.
 — — — Geschwindigkeit *I* 637, 638.
 — basische und saure Verseifung *I* 61.
 — Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 55.
 Crotonsäureester, Dimerisation *II* 346.
 Crotonsäuremethylester, basische und saure Verseifung *I* 60.
 Crotylidenaceton, Anlagerung von Malonester u. ä. *II* 349.
 Cumaranon, Autoxydation *I* 544.
 Cumarin, Oxydation mit Persäuren zu 5-Oxy-cumarin *I* 596.
 — Anlagerung von Benzol *II* 355.
 Cumarine, Darst. durch Kondensat. von Aldehyden mit Malonsäure *II* 559.
 Cumaron, Synth. *II* 442.
 — Polymerisation *I* 449.
 Cuminol, Acyloinkondensat. *II* 382.
 Cupren, Synth. aus Acetylen *I* 404, 406.
 Curtiusscher Abbau, Pinakonelektronenwanderung *I* 28.
 — als anionotrope Rk. *I* 20 Anm. 6.
 Cyanacetamid, Anlagerung an Doppelbindungen *II* 349.
 — — an Phenylisocyanat *II* 397.
 — — an Benzalanilin *II* 397.
 — Kondensat. mit β -Äthoxyacroleindiäthylacetal *II* 469.
 Cyanacetoneitril s. Malonitril.
 4-Cyan-acetophenon, Aldolkondensat. mit 2-Nitro-benzaldehyd *II* 371.
 Cyanacetylguanidin, Umlagerung in 6-Oxy-2,4-diamino-pyrimidin *I* 301.
 Cyanacetylharnstoff, Umlagerung in 2,6-Dioxy-4-amino-pyrimidin *I* 301.
 Cyanameisensäureester, Polymerisation *I* 410.
 Cyanamid, Überführung in Harnstoff *II* 68.
 — — in Thioharnstoff durch Schwefelwasserstoff *II* 109.
 Cyanamid, Anlagerung an Methylisocyanat *II* 122.
 — — von Glykokoll unter Bldg. von Guanidinoessigsäure *II* 127.
 Cyanamide, Polymerisation *I* 410.
 β -Cyan-carbonsäureester, Bldg. aus HCN und ungesätt. Estern *II* 356.
 — Anlagerung an Acetylene *II* 359.
 Cyanessigester, Anlagerung an Doppelbindungen *II* 349.
 — — an Benzoylphenylacetylen *II* 360.
 — — an Phenylisocyanat *II* 397.
 — — an Benzalanilin *II* 397.
 — — an Alkylenoxyde *II* 401.
 — Kondensat. mit Orthocarbonsäureestern *II* 465.
 Cyanformanilide, Überführung in Isaton *II* 400.
 Cyanhydrine, Bldg. aus Carbonylverb. *I* 40.
 — opt. akt. geleitete Synth. *I* 188.
 Cyanide s. Nitrile.
 β -Cyan-ketone, Bldg. aus HCN und ungesätt. Ketonen *II* 356.
 1-Cyan-naphthalin, Oxydation zu Phthalimid *I* 577.
 2-Cyan-naphthalin, Oxydation zu Cyanphthalsäure *I* 577.
 Cyan-phthalsäure, Bldg. durch Oxydation von 2-Cyan-naphthalin *I* 577.
 α -Cyanpropionsäureester, Anlagerung an Benzoylphenylacetylen *II* 360.
 3-Cyan-pyridon-(2), Bldg. aus β -Äthoxyacroleindiäthylacetal und Cyanacetamid *II* 469.
 Cyansäure, Polymerisation *I* 410.
 — Anlagerung von Benzol oder Naphthalin *II* 398.
 Cyansäureester, Anlagerung von Benzol oder Naphthalin *II* 398.
 — — von Enolbetainen *II* 398.
 — — von N-Alkylmethylendihydropyridinen und Chinidinen *II* 398.
 Cyanurchlorid, Rk. mit Benzol oder Naphthalin nach Friedel-Crafts *II* 489, 490.
 Cyanwasserstoff s. Blausäure.
 Cyanurtrihydrazid, Bldg. *II* 543.
 α -Cyan-zimtsäureester, Anlagerung von HCN *II* 356 Anm. 7.
 Cyclisierungen bei Dehydrierungen *I* 609, 612, 613.
 — — — von n-Paraffinen *II* 494.
 — durch Kondensat. unter Alkoholspaltung *II* 463, 464.
 Cycloammoniumsalze, Kondensat. mit Orthocarbonsäureestern *II* 467.
 — — mit Orthothioameisensäureestern *II* 467.
 Cyclobutan, Bldg. aus Cyclobuten und H. *I* 683.
 — Anlagerung an Benzol *II* 401.
 Cyclobutane, Isomerisierung zu aliphatischen Äthylenderivaten *I* 245.
 Cyclobutanol, thermische Zers. *II* 177.
 Cyclobuten, Hydrierung mit H_2 *I* 683.

- Cyclobutendicarbonsäureester, Aufspaltung mit H_2O_2 zu Diketo adipinsäureester *I* 594.
- Cyclobutylcarbinol, Dehydratation *II* 177.
- Cyclodehydratation, intramolekulare, von Carbinolen zu partiell hydrierten, kondensierten Ringsystemen *II* 408.
- Cyclodiene, Polymerisation *I* 430.
- Cycloheptadien-(1,3), Hydrierung mit H_2 *I* 693.
- Cycloheptan, Isomerisierung zu Methylcyclohexan *I* 246.
— Dehydrierungsversuche *I* 606.
- Cycloheptanon, Bldg. aus Cyclohexanon und Diazomethan *II* 502.
- Cyclohepten, Hydrierung mit H_2 *I* 693.
— — — Mechanismus *I* 627.
- Cyclohexadien-(1,3), Bldg. aus Cyclohexandiol-(1,3) *II* 177.
— Polymerisation *I* 431.
— Mischpolymerisation mit SO_2 *I* 476.
— Hydrierung mit H_2 *I* 684.
— Hydrierwärme *I* 616, 646.
— Anlagerung von Chlormethyläthern *II* 357.
- Cyclohexadien-(1,4), Bldg. aus Cyclohexandiol-(1,3) *II* 177.
— — aus Cyclohexandiol-(1,4) *II* 177.
- Cyclohexadienaldehyde, Bldg. durch intramolekulare Kondensat. von ungesätt., aliphatischen Dialdehyden *II* 432.
- Cyclohexan, Bldg. aus Hexan *II* 494.
— — aus Cyclohexen und H_2 *I* 649, 684.
— — aus Cyclohexadien-1,3 mit H_2 *I* 684.
— — aus Benzol und H_2 *I* 687, 689.
— — aus Phenol und H_2 *I* 706.
— — aus Resorcin und H_2 *I* 708.
— — aus Cyclohexanon-hydraxon *II* 193.
— Isomerisierung zu Methylcyclopentan *I* 245; *II* 494.
— Oxydation zu Maleinsäureanhydrid *I* 567.
— Dehydrierung *I* 606, 608, 611, 615, 691.
— — Energiebedarf *I* 616.
— Dehydrierende Kondensation *II* 494.
— Umwandlung in Dimethyldicyclopentyl durch Halogenverbindungen *I* 95.
— Anlagerung an Äthylenoxyd *II* 402.
- Cyclohexandiol-(1,2), Bldg. von cis— durch Oxydation von Cyclohexen mit H_2O_2 *I* 595.
— Dehydratation *II* 177.
- Cyclohexandiol-(1,3), Dehydratation *II* 177.
- Cyclohexandiol-(1,4), Dehydratation *II* 177.
- Cyclohexandion-(1,4), Bldg. aus Bernsteinsäurediäthylester bei der thermischen Zers. *II* 186.
- Cyclohexane, homologe, Bldg. durch Isomerisierung von homologen Cyclopentanen *I* 246.
- Cyclohexane, homologe, Isomerisierungen in der Seitenkette *I* 246.
— — — zu homologen Cyclopentanen *I* 245.
- Cyclohexanol, Bldg. aus Phenol und H_2 *I* 706; *II* 618.
— — aus Resorcin und H_2 *I* 708.
— — aus Cyclohexanon an Ni *I* 713.
— — aus Cyclohexanon-hydraxon *II* 194.
— Oxydation zu Adipinsäure *I* 602.
— Dehydrierung *I* 706; *II* 647.
— — an Ni oder Cu *I* 713.
— Dehydratation *II* 176, 177.
— Anlagerung an Acetylen *II* 84.
- Cyclohexanole, Bldg. durch Hydrierung von Phenolen *II* 646.
- Cyclohexanon, Bldg. aus Phenol und H_2 *I* 706.
— — aus Cyclohexanol + Phenol *II* 647.
— — durch Autoxydation von Cyclohexylamin *I* 545.
— Isomerisierung zu Hexen-(5)-aldehyd *I* 252.
— Oxydation durch — und Al-tert.-butylat *I* 803.
— Hydrierung mit H_2 *I* 713.
— Anlagerung an Olefine *II* 348.
— — von Acetylen *II* 366.
— Ketolkondensat. *II* 372.
— Aldolkondensat. mit Formaldehyd *II* 369.
— — mit Benzaldehyd *II* 371.
— Rk. mit Diazomethan *II* 502.
— — mit Diazoäthan *II* 502.
- Cyclohexanon-hydraxon, Umwandlung in Cyclohexan *II* 193.
— Abspaltung von Stickstoff *II* 194.
- Cyclohexanonoxim, Hydrierung mit H_2 *I* 731.
- Cyclohexen, Bldg. aus Chlorcyclohexan und Fluorcyclohexan *II* 188.
— — aus Cyclohexanol *I* 714; *II* 176.
— — aus Phenol und H_2 *I* 706.
— — aus Cyclohexylmercaptan *II* 197.
— — aus Cyclohexylamin durch thermische Zers. *II* 196.
— Isomerisierung zu Methylcyclopentan *I* 246.
— Disproportionierung durch Pd *I* 815.
— Polymerisation *I* 394.
— Mischpolymerisation mit SO_2 *I* 476.
— Autoxydation *I* 540, 544.
— Oxydation durch O_2 *I* 143.
— — mit H_2O_2 *I* 593.
— — — zu cis-Cyclohexandiol *I* 595.
— — zu Maleinsäure *I* 569.
— — zu Maleinsäureanhydrid *I* 567.
— Dehydrierung *I* 684.
— Hydrierung mit H_2 *I* 639, 649, 684.
— Hydrierwärme *I* 616, 646.
— Dehydratation an Chromoxyd *I* 673.
— Anlagerung aromatischer KW-stoffe *II* 352.
— — von Phenolen *II* 353.
— — von Chlormethyläthern *II* 357.

- Cyclohexen, Anlagerung von Acetylchlorid *II* 357.
 — Bldg. von Cyclohexylacetat durch Anlagerung von Essigsäure *II* 97.
 — Rk. mit Anilin unter Bldg. von o-, p- und N-Cyclohexyl-anilin *II* 120.
 Cyclohexen-(2)-ol-(1), Bldg. durch Autoxydation von Cyclohexen *I* 544.
 Cyclohexen-(3)-ol-(1), Bldg. aus Cyclohexandiol-(1,3) *II* 177.
 — aus Cyclohexandiol-(1,4) *II* 177.
 Cyclohexen-(1)-ol-(1)-acetat, Isomerisierung zu 2-Aceto-cyclohexanon-(1) *I* 275.
 Cyclohexene, Bldg. durch Isomerisierung von aliphatischen Dienen *I* 246.
 — — durch intramolekulare Kondensat. von ungesätt. tertiären Alkoholen *II* 427.
 — — durch Kondensat. von Phenolen mit Cyclohexanon *II* 418.
 Cyclohexenonderivate, Bldg. durch Kondensat. von Aldehyden mit Acetessigester *II* 440.
 Cyclohexenoxyd, Polymerisation *I* 466.
 — Anlagerung von Verbb. mit aktiven Methylengruppen *II* 401.
 Cyclohexenylacetonitril, Umlagerung in Cyclohexylidenacetonitril *I* 20.
 Cyclohexylacetat, Bldg. aus Cyclohexen und Essigsäure *II* 97.
 β -Cyclohexyläthylalkohol, Bldg. aus Phenyllessigsäureäthylester und H_2 *I* 725.
 — — aus Äthylenoxyd und Cyclohexan *II* 402.
 Cyclohexylamin, Bldg. aus Nitrobenzol und H_2 *I* 734.
 — — aus Anilin und H_2 *I* 726.
 — — aus Azobenzol und H_2 *I* 731.
 — thermische Zers. *II* 196.
 — Autoxydation zu Cyclohexanon *I* 545.
 Cyclohexylanilin, Bldg. aus Anilin und H_2 *I* 726.
 — — — — und Cyclohexen *II* 120.
 Cyclohexylbenzol, Bldg. aus Cyclohexylhalogenid und Benzol *II* 478.
 Cyclohexylcyclohexan s. Dicyclohexyl.
 Cyclohexylcyclopentan, Dehydrierung *I* 692.
 Cyclohexylhalogenide, Friedel-Craftssche Rk. mit Benzol *II* 478.
 Cyclohexylidenacetonitril, Bldg. aus Cyclohexenylacetonitril *I* 20.
 Cyclohexyliden-hydrazin s. Cyclohexanonhydrazon.
 Cyclohexylmercaptan, thermische Zers. zu Dicyclohexylsulfid und Cyclohexen *II* 197.
 3-Cyclohexyl-propen, Mischpolymerisation mit SO_2 *I* 477.
 Cyclooctanon, Bldg. aus Cyclohexanon und Diazomethan *II* 502.
 Cycloolefine, Neigung zur Peroxydbildung *I* 148.
 Cycloolefine. Oxydation mit H_2O_2 *I* 593.
 Cycloparaffine, Bldg. aus n-Heptan *II* 494.
 — Anlagerung von CO *II* 479.
 — — von aromatischen CH-Gruppen an aufgespaltene — *II* 400.
 — s. a. KW-stoffe, hydroaromatische.
 Cyclopentadien, Anlagerung von Chlor-methyläthern *II* 357.
 Cyclopentan, Anlagerung an Benzol *II* 401.
 Cyclopentanon, Anlagerung an Olefine *II* 348.
 — Aldolkondensat. mit Formaldehyd *II* 369.
 Cyclopenten, Hydrierung mit H_2 , Mechanismus *I* 627.
 Cyclopentenonderivate, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 768.
 Cyclopropan (Trimethylen), Bromierung unter Ringsprengung *I* 165.
 — Anlagerung an Benzol *II* 401.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 683.
 Cyclopropanderivate, Bldg. aus Diazoessigester und Olefinen *II* 500.
 — — aus Pyrazolinen *II* 193.
 Cyclooctan, Isomerisierung zu Methylcycloheptan und Dimethylcyclohexan *I* 246.
 — Umlagerung an Ni *I* 694.
 Cyclooctadien-(1,4), Hydrierung mit H_2 *I* 693.
 Cyclooctadiene, Polymerisation *I* 464.
 Cyclooctatetraen, Hydrierung mit H_2 *I* 693.
 Cyclooctatrien-(1,3,5), Hydrierung mit H_2 *I* 693.
 Cycloocten, Hydrierung mit H_2 *I* 693.
 Cycloolefine, Synth. aus Äthylen *I* 357.
 — — bei der Polymerisation von Propen *I* 366.
 — Polymerisation *I* 394.
 Cycloparaffine, Synth. aus Äthylen und weitere Polymerisation *I* 355.
 — — bei der Polymerisation von Propen *I* 366.
 — Oxydation durch molekularen Sauerstoff *I* 497.
 — s. a. Naphthene.
 Cyclopentadien, Polymerisation *I* 430.
 — unkatalysierte Dimerisation *I* 316.
 — Polymerisation durch anorganische Halogenverbindungen *I* 328.
 — — durch Schwermetallsulfide *I* 332.
 — Hydrierung an Ni *I* 683.
 — Hydrierungswärme *I* 646.
 — Kondensat. mit Aldehyden und Ketonen *I* 134.
 Cyclopentan, Bldg. aus Cyclopenten und Cyclopentadien mit H_2 *I* 683.
 — — aus Cyclopentanon und H_2 *I* 714.
 Cyclopentane, homologe, Bldg. durch Isomerisierung aus Cyclohexan oder homologen Cyclohexanen *I* 245.
 — — Isomerisierung zu homologen Cyclohexanen *I* 246.

- Cyclopentanol, Bldg. aus Cyclopentanon und H_2 *I* 714.
- Cyclopentanon, Hydrierung mit H_2 *I* 714.
- Cyclopenten, Bldg. aus Chlorcyclopentan *II* 188.
- — aus Cyclobutylcarbinol *II* 177.
- Polymerisation *I* 394.
- Hydrierung an Ni *I* 683.
- Anlagerung von Schwefeldioxyd unter Sulfonbildung *II* 113.
- Cyclopentaldehyd, Bldg. durch Autoxydation von Cyclohexen *I* 544.
- Cyclopentenone, Bldg. durch intramolekulare Kondensat. von 1,4-Diketonen *II* 437.
- [Cyclopenten-(1)-yl-(1)]-formaldehyd, Bldg. aus α - β -Divinyl-glykol *II* 176, 198.
- 2-Cyclopentyl-pentanon-(1) aus Cyclohexanon und H_2 *I* 714.
- Cyclopropane, Isomerisierung zu aliphatischen Äthylenderivaten *I* 244.
- Cyclopropylcarbinol, thermische Zers. *II* 177.
- Cymol, Oxydation zu Maleinsäure und Formaldehyd *I* 568, 569.
- Hydrierung mit Wasserstoff *I* 765.
- Cystein, Autoxydation *I* 517.
- Oxydation mit Thallium(III)-sulfat zu Cysteinsäure *I* 603; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Cysteinsäure, Bldg. durch Oxydation von Cystein mit Thallium(III)-sulfat *I* 603.
- Decahydronaphthalin s. Dekalin.
- Decanal, Polymerisation *I* 402.
- Decarboxylasemodelle *I* 177f.
- Decarboxylierung von Carbonsäuren *II* 208, 213.
- — — Technisches *II* 617.
- von Dicarbonsäuren, Technisches *II* 617.
- von Ketosäuren *I* 177.
- Deformationskomplexe, Definition *I* 73.
- Dehydracetsäure, Bldg. *II* 456.
- Dehydrasemodelle *I* 179.
- Dehydratation s. Wasserabspaltung.
- Dehydrierung *II* 646.
- Mechanismus *I* 627.
- Chromoxyd-Katalysator ohne Hydrierwirkung *I* 611.
- unter Abspaltung von Wasserstoff *I* 605—621.
- durch molekularen Sauerstoff in flüssiger Phase *I* 483.
- von Butylen zu Butadien *I* 589.
- hydroaromatischer Ringe *I* 605ff.
- von Alkoholen *I* 617—621; *II* 163, 164.
- von Alkoholaten *I* 800.
- von Ameisensäure *II* 177.
- von Aminen *II* 194.
- hydrierter Heterocyclus *I* 605ff.
- s. a. Oxydation.
- Dehydrierungsgleichgewichte von Paraffin-KW-stoffen *I* 613.
- Dehydrierungsgleichgewichte von Alkoholen *I* 619.
- Dehydrodesoxycholsäure, katalytische Hydrierung mit Wasserstoff *I* 759.
- Dehydrodivanillin, Bldg. durch Oxydation von Vanillin mit Persäuren *I* 596.
- Dekahydroacenaphthen, Bldg. aus Acenaphthen mit H_2 ; Dehydrierung *I* 698.
- Dekahydrochinolin, Bldg. aus Chinolin und H_2 *I* 702.
- Dehydrierung *I* 610.
- Dekahydrofluoren, Bldg. aus Fluoren und H_2 ; Konst. *I* 698.
- Dekahydroisochinolin, Bldg. aus Isochinolin und H_2 *I* 702.
- Dekahydronaphthalin s. Dekalin.
- Dekahydro- α -naphthol, Bldg. aus α -Naphthol und H_2 *I* 708.
- Dekahydro- β -naphthol, Bldg. aus β -Naphthol und H_2 *I* 708.
- Dekalin (Dekahydronaphthalin), Bldg. aus Naphthalin *I* 766, 695; *II* 618, 646.
- — aus α - oder β -Naphthol und H_2 *I* 708.
- Dehydrierung *I* 606f., 615, 697.
- cis-Dekalinderivate bei den Sterinen *I* 759, 769.
- trans-Dekalinderivate bei den Sterinen *I* 759.
- α -Dekalole, Bldg. aus cis- und trans- α -Dekalon *I* 757.
- Dekaloloncarbonsäureester, Bldg. aus α -Methylen-cyclohexanon und Acetessigester *II* 376.
- cis- α -Dekalon, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 757.
- trans- α -Dekalon, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 756.
- Dekamethylenglykol, Polykondensat. mit Dibutylformal *II* 544.
- Dekamethylenhydrochinondiäcetate, polymere, Bldg. *II* 544.
- Depolymerisation, Allgemeines *I* 347.
- durch Ultraschall *I* 314.
- von Isobutenpolymeren *I* 374.
- Polyester und Polylactone *I* 467.
- Desoxybenzoin, Red. zu Stilben *I* 799.
- Anlagerung an Olefine *II* 348.
- — an Acetylene *II* 359.
- Destillation, Bldg. von Ketalen durch azeotrope — *II* 306.
- Deuterierung aromatischer Verbb., Mechanismus *I* 34.
- Deuteroacetylen, Polymerisation *I* 408 Anm. 3.
- Deuterium, Einführung bei der Cannizzaro-Rk. *I* 812.
- Ersatz von H durch — in Nitromethan *I* 19.
- Ionisierung der C—D-Bindung in „schwerem“ Nitromethan *I* 21.
- Diäcetanilid, Isomerisierung zu 4-(und 2?)-Acetamino-acetophenon *I* 289.
- Diäcetessigsäurechlorid, Bldg. aus Acetylchlorid *I* 88.

- Diacetonalkohol [2-Methyl-pentanol-(2)-on-(4)], Bldg. aus Aceton *II* 372.
 — Überführung in Mesityloxyd *II* 171.
 Diacetonphenanthrenchinon, Bldg. aus Aceton und Phenanthrenchinon *II* 374.
 Diacetyl, Bldg. aus Diacetylen *II* 65.
 — Polymerisation *I* 457.
 — thermische Zers. *II* 219.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 713.
 — Ketolkondensat. *II* 374.
 — Kondensat. mit Orthocarbonsäureestern *II* 465.
 Diacetylen, Polymerisation *I* 463.
 — Überführung in Diacetyl *II* 65.
 — Anlagerung von Alkoholen, Phenolen u. weiteren Oxyverb. unter Bldg. von Verb. des Typus $RO \cdot CH : CH \cdot C : CH$ *II* 89.
 Diacylperoxyde, Spaltung *I* 157 Anm. 2.
 Diäthoxymethyllessigester, Bldg. aus Acetanhydrid und Orthoameisensäureester *II* 466.
 Diäthylacetaldehyd, Aldolkondensat. mit Aceton *II* 370.
 Diäthyläther (Äthyläther), Bldg. aus Äthylen und Wasserdampf *II* 47.
 — — durch Dehydratation von A. *II* 151, 293.
 — — Lösungsm. bei der Hydrierung mit H_2 *I* 634.
 — — Spaltung der Ätherbindung *II* 516.
 — — thermische Zers. *II* 180, 181.
 — — Überführung in Aceton *II* 515, 516.
 — — Hydrolyse *II* 301.
 — — Acetolyse *II* 304.
 — — Kondensat. mit Benzol *II* 468; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Diäthylallylcarbinol, Dehydratation *II* 175.
 Diäthylamin, Bldg. aus Äthylen und Ammoniak *II* 120.
 — — aus Acetonitril und H_2 *I* 728.
 — — als Abfangmittel bei der Polymerisation von Olefinen durch Alkalimetalle *I* 119.
 — — Esterspaltung durch — *II* 330.
 — — Anlagerung an Acetylen unter Mitwrgk. von p-Toluolsulfinsäure *II* 115; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Diäthylanilin, Bldg. aus Phenol, A. und NH_3 in der Dampfphase *II* 264.
 — — thermische Zers. *II* 196.
 1,1-Diäthyl-cyclohexanon-(2), Bldg. aus 1-[α -Oxy- α -äthyl-propyl]-cyclopentanol-(1) *II* 202.
 α, α -Diäthyl- α, α' -diphenyl-äthylenglykol, Pinakolinumlagerung *II* 204.
 3,3-Diäthyl-hexanon-(4), Bldg. aus Tetraäthyläthylenglykol *II* 201.
 Diäthylketon s. Propion.
 as-Diäthylpentamethylenglykol s. 1-[α -Oxy- α -äthyl-propyl]-cyclohexanol-(1).
 Diäthylstilböstrol (trans-4,4'-Dioxy- α, β -diäthyl-stilben), Hydrierung mit Wasserstoff *I* 755.
 Diäthylstilböstroldimethyläther (trans-4,4'-Dimethoxy- α, β -diäthyl-stilben), Hydrierung mit Wasserstoff *I* 755.
 Diäthylsulfat, Bldg. aus Äthylen und Schwefelsäure *II* 115.
 Diäthylsulfid, Bldg. aus Äthylmercaptan *II* 197.
 — Bldg. von Triäthylsulfoniumjodid bei der Rk. mit Äthyljodid *II* 144; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 as-Diäthyltetramethylenglykol s. 1-[α -Oxy- α -äthyl-propyl]-cyclopentanol-(1).
 1,3-Dialdehyde, Keto-Enol-Tautomerie *I* 264.
 Dialkylallylcarbinole, Dehydratation *II* 175.
 Dialkylaniline, Bldg. aus Anilin + Alkoholen *II* 263, 264.
 Dialkylbenzole, Bldg. durch Alkylierung mit Äthern *II* 468.
 Dialkyldisulfide, Bldg. durch Alkylierung von Alkalidisulfiden *II* 280.
 Dialkylperoxyde, Bldg. bei der Oxydation von KW-stoffen mit O_2 *I* 144.
 Dialkylsulfate, Alkylierung von Alkoholen und Phenolen *II* 297.
 Dialkylsulfide, Bldg. aus Mercaptanen *II* 196.
 Diallyl (Hexadien-1,5), Polymerisation *I* 464.
 — Oxydation mit H_2O_2 zum Tetrol (1,2,5,6-Tetraoxy-hexan) *I* 595.
 — Hydrierungswärme *I* 646.
 Diamide, Darst. von aliphatischen Dinitrilen aus — und NH_3 *II* 552.
 Diaminochinazolin, Polykondensat. mit Formaldehyd *II* 543.
 4,4'-Diamino-diphenyl s. Benzidin.
 4,4'-Diamino-diphenylmethan, Bldg. aus Dianilinomethan *I* 286.
 Diaminodiphenylmethanderivate, Bldg. *II* 540.
 o,o'-Diaminodiselenid, Red. durch Glucose *I* 807.
 Diaminonaphthaline, Synth. *II* 400.
 Diaminotriphenylacetoneitrile, Isomerisierung zu Farbstoffcyaniden *I* 290.
 Dianilinomethan, Isomerisierung zu 4,4'-Diamino-diphenyl-methan *I* 286.
 1,1-Di-p-anisyl-1,2-diphenyl-äthanon s. β -Phenyl- β, β -bis-[4-methoxy-phenyl]-acetophenon.
 Diaryläther, Bldg. *II* 294.
 Diaryläthylene, Bldg. von asymmetrischen — aus aromatischen KW-stoffen und Acetylen *II* 360.
 — Polymerisation *I* 445.
 — Mechanismus der direkten Halogenierung von asymmetrischen — *I* 83.
 Diarylamine, Bldg. durch Arylierung von Ammoniak, Aminen oder ihrer Metallverb. *II* 260.
 — — aus Phenolen + NH_3 *II* 263.

- Diaryle, Bldg. aus aromatischen Diazo-
verb. *II* 503.
- — aus aromatischen Diazohydroxy-
den oder Diazoanhydriden und Benzol *II* 503.
- Diazoacetamid, Isomerisierung zu 5-Oxy-
1,2,3-triazol *I* 291.
- Diazoäthan, Rk. mit Cyclohexanon *II*
502.
- Diazoaminobenzol, Isomerisierung zu 4-
Amino-azobenzol *I* 291; s. a. Kataly-
satorenverzeichnis.
- Diazoanhydride, aromatische, Rk. mit
Benzol *II* 503.
- Diazobenzolimid, Kondensat. mit Aroyl-
oder Alkoylessigestern zu Osotriazolen
II 561.
- Diazocyanide, Zerfall von syn- — in Stick-
stoff und Nitril *II* 503.
- Zers. von n- — zu Nitrilen *II* 503.
- Diazoessigsäureäthylester (Diazoessig-
ester), Zerfall (H^+ -Katalyse) *I* 8.
- Stickstoffabspaltung *II* 499.
- thermische Zers. *II* 499.
- Hydrierung mit H_2 *I* 730.
- Säurehydrolyse *I* 7.
- Umwandlung in Fumarsäureester,
Glykolsäureester und Methoxyessig-
säureester *II* 190.
- Rk. mit Olefinen *II* 500.
- — mit Pyrrol *II* 502.
- — mit Indol *II* 502.
- Diazoettsäureamide, Isomerisierung zu
5-Oxy-1,2,3-triazolen *I* 291.
- Diazofluoren, N-Abspaltung *II* 500.
- Diazoketone, Umwandlung in Carbon-
säuren *II* 192.
- Rk. mit Pyrrol *II* 502.
- Diazoketosäureester, Rk. mit Pyrrol *II*
502.
- Diazomalonsäurediäthylester, Hydrierung
mit H_2 *I* 730.
- Diazomethan, Methylierung mit — *II* 259,
298, 319.
- Zerfall unter Bldg. von Polymethylen
II 499.
- Rk. mit Aldehyden *II* 500.
- — mit Ketonen *II* 501.
- — mit Phenanthrenchinon *II* 502.
- Diazomethane, homologe, als Alkyli-
erungsmittel *II* 299.
- Diazoniumchlorid, Rk. mit aromatischen
KW-stoffen oder heterocyclischen
Verb. *II* 504.
- Diazoniumhalogenide, o- oder p-bromsub-
stituierte aromatische, Platzwechsel
zwischen Halögenanion und Brom
I 290.
- Diazoniumhydroxyde, Rk. von aroma-
tischen — mit Benzol *II* 503.
- Diazoverbindungen, Darst. *II*, 556.
- sterische Isomerisation *I* 225.
- Hydrierung mit H_2 *I* 730.
- Diazoverbindungen, Eliminierung der Di-
azogruppe durch Red. mit Ameisen-
säure an Cu *I* 776.
- Ersatz der Diazogruppe durch die
Hydroxylgruppe, Halogen und andere
Gruppen *II* 189.
- Überführung in Phenoläther *II* 299.
- Rk. mit Isonitrosoacetone *II* 505.
- aliphatische, Beständigkeit *II* 499.
- — Zerfall und Polymerisation des
Methylenradikales *II* 499.
- — Abspaltung von Stickstoff *II* 190.
- — als Alkylierungsmittel *II* 298.
- — Kondensat.-Rkk. *II* 499.
- aromatische, Stickstoffabspaltung *II*
504.
- — Einw. von Reduktionsmitteln *II*
503.
- — Kondensat.-Rkk. *II* 502.
- — Rk. mit α, β -ungesättigten Carbo-
nylverb. *II* 504.
- Dibenzalacetone, Polymerisation *I* 452.
- O,N-Dibenzoyl- γ -amino-propylenglykol,
Umlagerung in das O,O'-Dibenzoyl-
derivat *I* 298.
- Dibenzoyl-dinaphthyl, innere Kondensat.
zu Violanthron *II* 497.
- 3,8-Dibenzoyl-pyren, Bldg. aus Pyren
II 497.
- innere Kondensat. zu Pyranthron *II*
497.
- Dibenzpyrenchinon, Bldg. aus Benzan-
thron und Benzoylchlorid *II* 485.
- Dibenzyl (symmetrisches Diphenyläthan),
Bldg. aus Stilben und H_2 *I* 648.
- Überführung in Phenanthren *II* 498.
- Hydrierung mit H_2 *I* 688.
- Rk. mit Oxalylchlorid *II* 489.
- Dibenzyläther, Isomerisierung zu Phenyl-
benzylcarbinol *I* 274.
- Dibenzyl-p-carbonsäure, Bldg. aus Diben-
zyl und Oxalylchlorid *II* 489.
- Dibenzylketone, Ketolkondensat. mit Ben-
zil *II* 374.
- Kondensat. mit Acetessigester *I* 183.
- 2,5-Dibenzylol-cyclohexanon, Bldg. aus
Cyclohexanon und Benzaldehyd *II*
371.
- Di-biphenylenäthylen, Bldg. aus Diazo-
fluoren *II* 500.
- Dibromäthane, Bldg. aus Vinylbromid
I 160.
- Dibromäthylen, Anlagerung von Alkyl-
halogeniden, Mechanismus *I* 86.
- Dibromanthranilsäure, Bldg. aus o-Nitro-
toluol + Br *I* 792.
- p-Dibrombenzol, Isomerisierung zu m-
Dibrombenzol *I* 257.
- 2,3-Dibrom-butan, Bromwasserstoffab-
spaltung *II* 188.
- Dibromessigsäure, Hydrolyse *II* 249.
- 2,4-Dibrom-2-methyl-butan, Abspaltung
von Bromwasserstoff *II* 188.
- Dibrompropane, Bldg. aus Allylbromid
I 160.

- Dibromurotropin, Bromierung mit — *II* 236.
- Dibutylformal, Polykondensat. mit Glykolen *II* 544.
- Dibutylketon, Geschwindigkeit der Hydrierung mit Wasserstoff *I* 750.
- Di-sek.-butyl-keton s. 3,5-Dimethylheptanon-(4).
- Di-tert.-butyl-keton s. 2,2,4,4-Tetramethylpentanon-(3).
- Dicarbonsäureanhydride, Anlagerung verschiedener aromatischer Verbb. unter Bldg. von Ketosäuren oder Ketonen *II* 402.
- Dicarbonsäuredinitrile, Cyclisierung *I* 278.
- Dicarbonsäureester, Spaltung *II* 515.
— Geschwindigkeitsverhältnis der Verseifungsstufen *I* 62.
— innere Kondensat. *II* 448.
- Dicarbonsäuren, Entstehung durch Luftoxydation hydroaromatischer Ketone *I* 506.
— Autoxydation *I* 545, 546, 548.
— Überführung in cyclische Ketone und Monocarbonsäuren *II* 512.
— Hochdruckhydrierung *II* 637.
— Decarboxylierung zu Monocarbonsäuren *II* 617.
— Einfluß von Katalysatoren bei der Spaltung *II* 512.
- Dicarboxylglutaconsäureester, Umwandlung in Cyclobutanderivate *II* 347.
- Dichloracetaldehyd, Polymerisation *I* 401.
- Dichloracetylchlorid, Zerfall zu Chloroform und CO *I* 88; *II* 212.
- α,β -Dichlor-äthylen, Bldg. bei der Einw. von Acetylchlorid auf Dioxan *II* 402.
— cis-, trans-Umlagerung *I* 214.
— Zusammenoxydation mit NH_3 zu Blausäure *I* 581.
— Anlagerung von Alkylhalogeniden, Mechanismus *I* 86.
- Dichloräthylene, Polymerisation *I* 390.
- Dichloralkoxy-essigsäureester, Abspaltung von Alkylchlorid *II* 216.
- β,β' -Dichlor-diäthylsulfid, Bldg. aus Äthylen und Schwefeldichlorid bzw. Dischwefeldichlorid *II* 105.
- Dichloressigsäure, Bldg. aus Pentachloräthan *II* 250.
— thermische Zers. *II* 210; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Dichlorharnstoff, Chlorierung mit *II* 235.
- 2,2-Dichlor-hydracrylsäure, Bldg. aus Formaldehyd und Tetrachloräthylen *II* 358.
- Dichlormaleinsäuredichlorid, Umwandlung der asymmetrischen Form in die symmetrische *I* 259.
- Dichlormethoxyessigsäuremethylester, Abspaltung von Methylchlorid *II* 216.
- 1,5-Dichlor-naphthalin, Oxydation zu 3-Chlor-phthalsäureanhydrid *I* 576.
- Dichlorpentan, Abspaltung von Chlorwasserstoff *II* 188.
- α,α' -Dichlor-propionitril, Polymerisation *I* 409.
- Dichromate als Oxydationsmittel *I* 603.
- Dicyan, Hydratisierung *I* 186; *II* 70.
— Anlagerung von aromatischen KWstoffen, Phenolen, Phenoläthern oder Heterocyclen *II* 400.
- Dicyan-glutarimide, Bldg. durch Kondensat. cyclischer und acyclischer Ketone mit Cyanessigestern oder mit Cyanacetamid *II* 443.
- 2,3-Dicyan-hydrochinon, Bldg. aus Benzochinon und HCN *II* 391.
- Dicyanide, Bldg. aus HCN und ungesätt. Cyaniden *II* 356.
- Dicyclohexyl, Bldg. aus Phenylcyclohexen und H_2 *I* 685.
— Dehydrierung *I* 607.
- 1,2-Dicyclohexyl-äthan, Dehydrierung *I* 692.
- Dicyclohexylamin, Bldg. aus Anilin und H_2 *I* 726.
— als Abfangmittel bei der Polymerisation von Butadien mit Triphenylmethylnatrium *I* 120.
— Dehydrierung zu Carbazol *I* 607, 692; *II* 498.
- 1,4-Dicyclohexyl-benzol, Bldg. aus Cyclohexylhalogenid und Benzol *II* 478.
- Dicyclohexylelessigsäure, Bldg. aus Dicyclohexyl-bromacetaldehyd *I* 814.
- Dicyclohexylketon, Überführung in Fluoren *I* 608; *II* 498.
- Dicyclohexylmethan, Bldg. aus Benzophenon und H_2 *I* 712.
— Dehydrierung zu Fluoren *I* 607, 692; *II* 498.
- Dicyclohexylsulfid, Bldg. aus Cyclohexylmercaptan *II* 197.
- Dicyclopentyl, Dehydrierung *I* 607, 693.
- Dicyclopentylpinakon s. 1,1'-Dioxydicyclopentyl-(1,1').
- Dielektrizitätskonstante, Einfluß bei der Bldg. von quartärem Ammoniumsalz aus tertiärem Amin und Halogenid in Lösungsm. *II* 141.
- Dielssäure, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 760.
- Diene, Bldg. durch Dehydratation ungesätt. A. *II* 174.
— Isomerisierung durch Verschiebung von Doppelbindungen *I* 239.
— — zu Cyclohexenen *I* 246.
— Polymerisation *I* 411.
— Anlagerung von Halogenwasserstoff *II* 28.
— — von Ammoniak und Aminen *II* 120.
— — von Schwefeldioxyd unter Bldg. von ungesätt. Sulfonen *II* 113.
— — von A. und Phenolen *II* 76.
— — von Mercaptanen *II* 110.
— — von organischen Säuren *II* 97.
- Diensynthese bei der Polymerisation von Butadien-(1,3) *I* 414.
- Dieselöl, Bldg. aus CO und H_2 *I* 744, 748.

- Difuryl-(2,2'), Bldg. aus 2-Furyl-furan-carbonsäure-(3) *II* 211.
- Difuryldimethylenharnstoff, Bldg. *II* 539.
- Difurylmethylolharnstoff, Bldg. *II* 539.
- Dihalogen-paraffine, Polymerisation von ω, ω' — durch Natrium *I* 121.
- Bldg. cyclischer Äther aus — *II* 301.
- 9,10-Dihydro-anthracen, Bldg. aus Anthracen und H_2 ; Dehydrierung *I* 699.
- 9,10-Dihydro-anthrahydrochinon, Bldg. aus Anthrachinon und H_2 *I* 715.
- 9,10-Dihydro-anthranol, Bldg. aus Anthrachinon und H_2 *I* 715.
- Dihydrocarbostyryl, Dehydrierung *I* 610.
- Dihydrochinoline, Autoxydation *I* 543.
- Dihydrocumarin, Dehydrierung *I* 610.
- cis-Dihydrodiphenylmuconsäure s. cis- β, β' -Diphenyl- α, α' -dihydro-muconsäure.
- Dihydrofuran, Oxydation zu Maleinsäure *I* 570.
- 2,3-Dihydro-indol, Bldg. aus Indol und H_2 *I* 701.
- Dihydroisochinolinderivate, Synth. *II* 415.
- Dihydrolutidindicarbonyl-ester, Dehydrierung und Disproportionierung *I* 605.
- Dihydronaphthalin, Disproportionierung an Pd *I* 815.
- Hydrierung von 1,4— mit H_2 *I* 685.
- Anlagerung aromatischer KW-stoffe *II* 354.
- Dihydronaphthaline, Verschiebung der Doppelbindungen *I* 113, 115.
- 9,10-Dihydro-phenanthren, Bldg. aus Phenanthren und H_2 *I* 700.
- 9,10-Dihydro-phenanthrenhydrochinon, Bldg. aus Phenanthrenchinon und H_2 *I* 716.
- Dihydrophenazinderivate, Red. von Indigo durch — *I* 781.
- Dihydropseudojonon, Anlagerung von Acetylen *II* 365 Anm. 4.
- Dihydropyridinderivate, Bldg. durch Kondensat. von Aldehyden mit Acetessigester *II* 440.
- Dihydroresorcin, Anlagerung an Olefine *II* 348.
- Dihydroterephthalester, Dehydrierung und Disproportionierung *I* 606.
- Dihydro-o-tolylaldehyd als Nebenprodukt bei der Knoevenagel-Kondensat. *I* 184.
- Dihydroxypropylester s. Glycerinester.
- Diinden *I* 446.
- Diisoamyläther, Dehydratation *II* 172.
- Diisoamylamin, thermische Zers. *II* 194.
- Diisoamylsulfid, Bldg. aus Isoamylmercaptan *II* 197.
- Diisobuten, Mischpolymerisation *I* 384.
- — zu Treibstoffen *I* 388.
- Diisobutenyl, Polymerisation *I* 464.
- Diisobutylketonoxim, Dehydratation *II* 213.
- Diisocrotyl s. 2,5-Dimethyl-hexadien-(2,4).
- Diisopropenyl s. 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3).
- Diisopropyläther, thermische Zers. *II* 181.
- Zers. in Aceton und Propan *II* 180.
- Diisopropylallylcarbinol, Dehydratation *II* 175.
- Diisopropylketon, Aldolkondensat. mit Formaldehyd *II* 368.
- Diisopropylketonoxim, Dehydratation *II* 213.
- Dijodäthan, Bldg. neben Äthylbromid aus Äthyljodid und Äthylenbromid *I* 86.
- Dikarbonsäuren s. Dicarbonsäuren.
- Diketo adipinsäureester, Bldg. durch Aufspaltung von Cyclobutendicarbonsäureester mit H_2O_2 *I* 594.
- Diketoätiocolonsäure, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 769.
- Diketocholensäure, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 769.
- 2,3-Diketo-gluconsäure, Bldg. aus Glucose *I* 590.
- 1,3-Diketo-hydrindenylmethyl-essigester, Bldg. durch Kondensat. von Indandion-(1,3) mit Äthoxymethylenacetessigester *II* 466.
- Diketone, Bldg. aus KW-stoffen und Dicarbonylchloriden *II* 483.
- — aus Säurechloriden und mehrwertigen Phenolen *II* 491.
- Keto-Enol-Tautomerie *I* 264.
- Polymerisation *I* 457.
- intramolekulare Kondensat. zu höher kondensierten Ringsystemen *II* 421.
- Kondensat. mit Aldehyden zu Tetra- ketonen *II* 434.
- 1,2-Diketone (α -Diketone), Bldg. durch Oxydation von α -Ketolen mit CuO *I* 603.
- Spaltung zu Säuren durch Oxydation mit H_2O_2 *I* 595.
- katalytische Hydrierung mit Wasserstoff *I* 765.
- — — sterischer Verlauf *I* 770.
- Red. durch Alkoholate *I* 803.
- Selbstkondensat. *II* 437.
- Benzilsäureumlagerung *I* 813.
- 1,3-Diketone (β -Diketone), Bldg. aus Methylketonen und Säureanhydriden *II* 403.
- durch dimolekulare Esterkondensat. ungleicher Partner *II* 448.
- Mechanismus der Spaltung *I* 38.
- Hydrolyse zu Keton und Carbonsäure *II* 219.
- Anlagerung an Acetylene *II* 359.
- — an Phenylisocyanat *II* 397.
- — an Benzalanilin *II* 397.
- — an Alkylenoxyde *II* 401.
- Kondensat. mit aromatischen Aminen *II* 420.
- 1,4-Diketone, intramolekulare Kondensat. zu Cyclopentenonen *II* 437.

- 1,5-Diketone, Cyclisierung *I* 269.
- 1,6-Diketone, intramolekulare Kondensat. zu fünfgliedrigen Ringen *II* 437.
- [β,β -Dimercapto-vinyl]-phenyl-ke-ton, Bldg. durch Anlagerung von CS_2 an Acetophenon *II* 395.
- Dimerisation, allgemeines *I* 350.
- von Olefinen, Mechanismus *I* 351.
- von Äthylen *I* 359.
- von Propen *I* 368.
- — — und Butenen *I* 364.
- von Isopren *I* 419.
- von 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) *I* 423.
- von Vinylacetylen *I* 460.
- von Cyclopentadien *I* 431.
- von Styrol *I* 433—439.
- von Inden *I* 446.
- von Aldehyden zu Estern *II* 324.
- von Nitrilen *II* 399.
- von Blausäure *II* 399.
- symm. Dimethoxybenzpinakon s. α,α' -Diphenyl- α,α' -bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol.
- 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dioxy-5,5'-[dioxy-methyl]-diphenylmethan, Bldg. aus Guajacol und Formaldehyd *II* 528.
- Dimethyläther, thermische Zers. *II* 180.
- Dimethyläthylcarbinol, Dehydratation *II* 176.
- α,α -Dimethyl-äthylen s. Isobuten.
- α,β -Dimethyl-äthylen s. Buten-(2).
- α,α -Dimethyl-äthylenoxyd, Bldg. aus Aceton und Diazomethan *I* 501.
- asymm. Dimethylallen, Polymerisation *I* 458.
- Dimethylallylcarbinol, Dehydratation *II* 175.
- Dimethylamin, Bldg. aus Methylisonitril und H_2 *I* 728.
- Esterspaltung durch — *II* 330; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Dimethylanilin, Bldg. aus Anilin und Methanol in der Dampfphase *II* 264.
- thermische Zers. *II* 196.
- Hydrierung mit H_2 *I* 726.
- Anlagerung an Acetylen *II* 360.
- Kondensat. mit Orthoameisensäure-ester *II* 468; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Dimethylanilinoxyd, Übergang in 2-Dimethylamino-phenol *I* 284.
- rac.-Dimethylbernsteinsäure, Bldg. aus Dimethylmaleinsäure durch katalytische Hydrierung mit Wasserstoff *I* 754.
- aus Dimethylfumarsäure durch katalytische Hydrierung mit Wasserstoff *I* 754.
- meso-Dimethylbernsteinsäure, Bldg. aus Dimethylmaleinsäure durch katalytische Hydrierung mit Wasserstoff *I* 754.
- — aus Dimethylfumarsäure durch katalytische Hydrierung mit Wasserstoff *I* 754.
- 1,1-Dimethyl-butadien-(1,3), Bldg. aus Dimethylallylcarbinol *II* 175.
- Polymerisation *I* 422.
- 1,2-Dimethyl-butadien-(1,3), Polymerisation *I* 422.
- 1,3-Dimethyl-butadien-(1,3), Polymerisation *I* 422.
- 1,4-Dimethyl-butadien-(1,3), Polymerisation *I* 425.
- 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3), Bldg. aus 2-Methyl-butandiol-(1,3) *II* 173.
- — aus Pinakon *II* 174.
- Polymerisation *I* 116, 422.
- — und Diamagnetismus *I* 313.
- — durch Lithium *I* 118.
- Mischpolymerisation mit SO_2 *I* 478.
- Dehydratation *II* 173.
- Rk. mit Natrium *I* 118.
- Lithiumaddukt *I* 118.
- Anlagerung von Alkylanilin *I* 133.
- Dimethylbutadiensulfon, Oxydation mit Chloraten zur Dioxyverb. *I* 599.
- 2,2-Dimethyl-butan, Bldg. aus Pinakolinhydraxon *II* 193.
- 2,2-Dimethyl-butanol-(3), Übergang in Tetramethyläthylen *II* 204.
- 2,2-Dimethyl-butanon-(3) s. Pinakolin.
- 2,3-Dimethyl-buten-(2) s. Tetramethyläthylen.
- Dimethylbutyron, Bldg. aus Buttersäure *II* 508.
- 2,3-Dimethyl-chinoxalin, Kondensat. mit Benzoesäureestern *II* 462.
- 2,2-Dimethyl-chroman, Bldg. durch Behandeln von Phenol mit Butadien in Gegenwart von Mineralsäuren *II* 76.
- 1,1-Dimethyl-cycloheptanol-(2), Abspaltung von W . *II* 205.
- 1,1-Dimethyl-cycloheptanon-(2), Bldg. aus 1-[α -Oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(1) *II* 203.
- 1,2-Dimethyl-cyclohepten-(1), Bldg. aus 1,1-Dimethyl-cycloheptanol-(2) *II* 205.
- — aus 1-Methyl-1-[α -oxäthyl]-cyclohexan *II* 205.
- 1,2-Dimethyl-cyclohexan, Dehydrierung *I* 691.
- 1,2-Dimethyl-cyclohexandiol-(1,2), Pinakolinumlagerung *II* 204.
- Dimethylcyclohexane, Dehydrierung *I* 608f.
- 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(2), Abspaltung von W . *II* 205.
- 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(2), Bldg. aus 1-[α -Oxy-isopropyl]-cyclopentanol-(1) *II* 202.
- 1,2-Dimethyl-cyclohexen-(1), Bldg. aus 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(2) *II* 205.
- — aus 1-Methyl-1-[α -oxäthyl]-cyclopentan *II* 205.
- Dimethylcyclopentan, Bldg. aus 2-Methyl-cyclohexanol *II* 176.
- 5,5-Dimethyl-decanon-(6), Bldg. aus α,α -Dimethyl- α',α' -dibutyl-äthylenglykol *II* 200.

- α, α -Dimethyl- α', α' -diäthyl-äthylenglykol, Pinakolinumlagerung *II* 200.
- α, α -Dimethyl- α', α' -dibutyl-äthylenglykol, Pinakolinumlagerung *II* 200.
- Dimethyl-dicyclopentyl, Bldg. aus Cyclohexan *I* 95.
- Dehydrierungsversuche *I* 607.
- α, α -Dimethyl- α', α' -diphenyl-äthylenglykol, Pinakolinumlagerung *II* 201.
- α, α' -Dimethyl- α, α' -diphenyl-äthylenglykol, Pinakolinumlagerung *II* 201.
- α, α -Dimethyl- α', α' -diphenylen-äthylenglykol, Pinakolinumlagerung *II* 204.
- α, α -Dimethyl- α', α' -dipropyl-äthylenglykol, Pinakolinumlagerung *II* 200.
- Dimethylenatherharnstoff (Uron), Bldg. *II* 536.
- 1,4-Dimethyl-erythren s. Hexadien-(2,4).
- Dimethylfumarsäure, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 754.
- Dimethylglycerin, Bldg. durch Oxydation von Methylbutenol mit Chlorat *I* 598.
- 3,5-Dimethyl-heptanon-(4), Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff *I* 750.
- 2,5-Dimethyl-hexadien-(1,5) s. Diisobutenyl.
- 2,5-Dimethyl-hexadien-(2,4), Polymerisation *I* 426.
- Hydrierung mit Wasserstoff *I* 763.
- 2,5-Dimethyl-hexan, Dehydrierung zu p-Xylol *I* 609.
- 3,4-Dimethyl-hexen-(1), Synth. aus Buten-(1) und Buten-(2) *I* 365.
- 3,4-Dimethyl-hexen-(2), Synth. aus Buten-(1) und Buten-(2) *I* 364.
- Dimethylhexite, Bldg. durch Oxydation von Dipropenylglykol mit Chlorat *I* 598.
- N,N'-Dimethyl-hydrazin, thermische Zers. *II* 195.
- 2,3-Dimethyl-indol, Bldg. aus Methyläthylketon-phenylhydrazon *II* 195.
- 3,5-Dimethyl-indol, Bldg. aus Propionaldehyd-p-tolylhydrazon *II* 196.
- Dimethylketazin, Cyclisierung zu 3,5,5-Trimethyl-pyrazolin *I* 279.
- Dimethylketen, Polymerisation *I* 459.
- Mischpolymerisation mit CO₂, CS₂ und COS *I* 473.
- mit Isocyanaten *I* 470.
- Dimethylmaleinsäure, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 754.
- 4,4-Dimethyl-octanon-(5), Bldg. aus α, α -Dimethyl- α', α' -dipropyl-äthylenglykol *II* 200.
- Dimethylolacessigester, Bldg. aus Formaldehyd und Acessigester *II* 375.
- 2,6-Dimethylol-cyclohexan, Bldg. aus Cyclohexan und Formaldehyd *II* 369.
- 2,2-Dimethylol-cyclohexanon, Bldg. aus Cyclohexanon und Formaldehyd *II* 369.
- 2,2-Dimethylol-cyclopentanon, Bldg. aus Cyclopentanon und Formaldehyd *II* 369.
- Dimethylolharnstoff, Bldg. aus Harnstoff und Formaldehyd *II* 534.
- Bindung von Säuren bei Kondensations- bzw. Polymerisationsreaktionen *II* 537.
- Dimethylolharnstoffe, Bldg. *II* 538.
- Dimethylolmalonester, Bldg. aus Formaldehyd und Malonester *II* 375.
- as-Dimethyl-pentamethylenglykol s. 1-[α -Oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(1).
- Dimethylpentanon, Dehydratation *II* 169.
- α, α -Dimethyl- β -phenyl-äthylen, Bldg. aus β -Methyl- β -phenyl-propylalkohol *II* 206.
- 1,1-Dimethyl-4-phenyl-cyclohexandion-(2,6)-dicarbonsäure-(3,5)-diäthylester, Bldg. durch Kondensat. von Isobutyrylessigester mit Benzalmalonester *II* 455.
- β, β -Dimethyl- γ -phenyl-propylalkohol, Dehydratation *II* 206.
- cis- α, β -Dimethyl-stilben, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 755.
- trans- α, β -Dimethyl-stilben, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 755.
- Dimethylstyrol, Geschwindigkeit der Polymerisation durch Kälum *I* 127 Anm. 1.
- Dimethylsulfat als Veresterungsmittel *II* 319.
- Methylierung der glykosid. OH-Gruppe *II* 311.
- Mechanismus der Hydrolyse *II* 328.
- Rk. mit NaNO₂ *II* 278.
- as-Dimethyltetramethylenglykol s. 1-[α -Oxy-isopropyl]-cyclopentanol-(1).
- Dimethyl-o-toluidin, Überführung in N-Methyl-indol *II* 494.
- 2,2-Dimethyl-trimethylenglykol, Bldg. aus Formaldehyd und Isobutyraldehyd *II* 367.
- α, β -Dimethyl-zimtsäure, Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff *I* 749.
- Dinaphthochrysen, Bldg. aus Dimethyldinaphthoyl-naphthalin durch intramolekulare Wasserabspaltung *II* 421.
- Dinaphtholather, Bldg. aus Naphtholather *II* 495.
- Di- β -naphtholather, Überführung in Dioxypyren *II* 498.
- Dinaphtholathan, Vererackung zu Methyl-naphthalin *II* 495.
- Dinaphthyl, Bldg. aus Naphthalin *II* 495.
- innere Kondensat. von α, α' — zu Perylen *II* 497.
- Dinitrile, aliphatische, Darstellung aus Diamiden und NH₃ *II* 552.
- von ringförmigen o- oder peri-Dicarbonsäuren, Darst. aus ihren Anhydriden, Imiden, Mono- oder Diamiden und NH₃ *II* 553.

- 2',4'-Dinitro-2-amino-4-methyl-diphenyl-äther, Umlagerung in 2',4'-Dinitro-2-oxy-5-methyl-diphenylamin *I* 297.
- 4,4'-Dinitro-azobenzol, Bldg. aus p-Nitranilin *I* 596.
- Dinitrobenzaldehyd, Disproportionierung *I* 811.
- m-Dinitrobenzol, Bldg. aus Benzol und Salpeter-Schwefelsäure *II* 271.
- Dinitrobenzole, Bldg. durch Oxydation der Phenylendiamine *II* 278.
- Dinitrodiphenylacetylen, Indigosynth. *I* 795.
- Dinitrodiphenyläthan, Bldg. bei der Red. von p-Nitrotoluol mit methylalkohol. NaOH *I* 789.
- Dinitronaphthaline, Umlagerung zu Nitronaphthochinonmonoxim *I* 793.
- Dinitrostilben, Bldg. bei der Red. von p-Nitrotoluol mit methylalkohol. NaOH *I* 789.
- Dirole, Bldg. durch Oxydation der entsprechenden ungesätt. KW-stoffe mit H_2O_2 *I* 595.
- mit 4 und mehr C-Atomen, Überführung in Lactone *II* 646.
- 1,4-Dirole, Kondensat. mit NH_3 oder Aminen zu Pyrrolderivaten *II* 560.
- Diolfine, Bldg. aus Dihalogenparaffinen durch Halogenwasserstoffabspaltung *II* 188.
- Polymerisation *I* 116—131; *II* 644.
- Hemmung der Alkalipolymerisation durch CO, CO_2 , O_2 , Acetylen *I* 128, 129.
- Rk. mit Natrium *I* 118.
- mit Lithium *I* 118.
- Anlagerung von Ammoniak oder Aminen *I* 132.
- Dioxan, Bldg. aus Glykol *II* 300.
- Einw. von Acetylchlorid *II* 402.
- Dioxyaceton, Bldg. bei der Red. durch Glucose *I* 808.
- Zwischenprodukte bei der Kondensat. von Formaldehyd zu Kohlehydraten *II* 387.
- Polymerisation *I* 403.
- Kondensation zu Hexosen *II* 389.
- dimeres, Depolymerisation *I* 8.
- Dioxyaldehyde, aromatische, Bldg. durch Oxydation von aromatischen Oxyaldehyden mit H_2O_2 *I* 591.
- Dioxyalkylperoxyde, Bldg. bei der Verbrennung von KW-stoffen *I* 147.
- 2,6-Dioxy-4-amino-pyrimidin, Bldg. aus Cyanacetylharnstoff *I* 301.
- Dioxyanthrachinone, Bldg. bei der Selbstkondensat. von m-Oxy-benzoesäure *II* 423.
- 2,4-Dioxy-benzoesäure, Bldg. aus Resorcin + CO_2 *II* 381.
- 2,4-Dioxy-benzophenon, Bldg. durch Kondensat. von Benzoesäureester mit Resorcin *II* 464.
- Dioxybuttersäure, Bldg. durch Oxydation von Crotonsäure mit H_2O_2 *I* 595.
- — — — — mit Chloraten *I* 599.
- Dioxycarbonsäuren, Bldg. durch Oxydation ungesätt. Säuren mit Hypochlorit *I* 597.
- Dioxydiarylmethane, Bldg. durch Kondensat. von Phenolen mit Formaldehyd *II* 521—527.
- Dioxydicarbonsäuren, Autoxydation *I* 507.
- 1,1'-Dioxy-dicyclopentyl-(1,1'), Überführung in 1,1-Tetramethylen-cyclohexanon-(2) *II* 202.
- Dioxydimethoxydiphenylmethane, Bldg. durch Kondensat. von Guajacol mit Formaldehyd *II* 528.
- Dioxydiphenylmethane, Bldg. bei der Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd *II* 523, 524.
- 3,4-Dioxy-hexadien-(1,5) s. α,β -Divinylglykol.
- Dioxymaleinsäure, Bldg. durch Oxydation von Weinsäure mit H_2O_2 *I* 590.
- Beeinflussung der Autoxydationskatalysatoren durch Komplexbildung. *I* 511, 514.
- Dioxynaphthaline, Red. von Nitrotoluol durch — und Alkali *I* 789.
- Austausch der OH-Gruppe gegen NH_2 oder $NH \cdot CH_3$ *II* 262.
- Dioxyperylene, Bldg. aus Di- β -naphtholäther *II* 498.
- 1,6-Dioxypyren, Bldg. aus Diphenyl-o,o'-Diessigsäurechlorid *II* 482.
- 2,5-Dioxy-schleimsäure, Bldg. durch Oxydation von Schleimsäure mit H_2O_2 *I* 590.
- Dioxystearinsäure (F: 95°), Bldg. durch Oxydation von Elaidinsäure mit Chloraten *I* 599.
- Dioxystearinsäure (F: 131°), Bldg. durch Oxydation von Ölsäure mit Chloraten *I* 599.
- Dioxytetramethyldiphenylmethane, Bldg. durch Kondensation von Xylenolen mit Formaldehyd *II* 527.
- Dipenten, Bldg. aus Terpinhydrat *II* 207.
- — aus d- α -Terpineol *II* 208.
- Oxydation zu Maleinsäure und Formaldehyd *I* 568, 569.
- Anlagerung von Chlorwasserstoff *II* 30.
- Diphenol-(2,2'), Hydrierung mit H_2 *I* 707.
- Diphensäure, Bldg. durch Oxydation von Phenanthren *I* 572.
- Diphenyl, Bldg. aus Benzol *II* 495.
- — durch katalytische Red. von Brombenzol *I* 773.
- — aus aromatischen Diazoverbb. *II* 504.
- — durch Red. von Phenyl diazoniumformiat *I* 776.
- Hydrierung mit H_2 *I* 688.
- Chlorierung *II* 648.

- Diphenyl, Rk. mit Oxalylchlorid *II* 489.
 — — mit Phthalsäureanhydrid nach Friedel-Crafts *II* 486.
- Diphenylacetaldehyd, Bldg. aus Hydrobenzoin *II* 199.
- Diphenylacetylen s. Tolan.
- β, β' -Diphenyl-adipinsäure, Bldg. aus β, β' -Diphenyl-muconsäure *I* 765.
 — — von meso— aus cis- β, β' -Diphenyl- α, α' -dihydro-muconsäure *I* 755.
- 1,1-Diphenyläthan, Bldg. aus Benzol und Acetylen *II* 360.
- 1,2-Diphenyl-äthan, Bldg. aus Benzol und Äthylenbromid *II* 476.
 — — — und Acetylen *II* 360.
 — Dehydrierung zu Phenanthren *I* 608.
- Diphenyläther, Isomerisierung zu 2-Oxydiphenyl *I* 274.
 — Anlagerung an Olefine *II* 352.
- α, α' -Diphenyl-äthylen, Polymerisation *I* 444.
 — Mischpolymerisation mit Äthylen *I* 469.
 — Umwandlung in Dinatriumtetraphenylbutan durch Natrium *I* 122.
- α, β -Diphenyl-äthylen s. Stilben.
- Diphenyläthylene, Bldg. polymerer Peroxyde bei der Oxydation von — *I* 144.
- α, α' -Diphenyl-äthylenglykol, Bldg. durch Oxydation von Stilben mit H_2O_2 *I* 595.
- Diphenyl-alkyl-carbinol-äther, Überführung in das entsprechende Äthylen-derivat *II* 303.
- Diphenyl-alkylen-methane, Bldg. aus Diphenyl-alkyl-carbinol-äthern *II* 303.
- Diphenylamid-Abspaltung bei Kondensat. von N-Diphenyl-säureamiden *II* 462.
- Diphenylamin, Bldg. aus Nitrobenzol und H_2 *I* 735.
 — — aus Anilin *II* 267.
 — — aus Diphenylnitrosoamin *I* 737.
 — Dehydrierung zu Carbazol *I* 607; *II* 498.
 — Bldg. von N-Vinyl-diphenylamin durch Anlagerung von Acetylen *II* 124.
 — Kondensat. mit Oxalylchlorid zu N-Phenyl-isatin *II* 483.
- α, α' -Diphenyl- α, α' -bis-[4-methoxyphenyl]-äthylenglykol, Pinakolinumlagerung *II* 201.
- 1,4-Diphenyl-butadien-(1,3), Polymerisation *I* 427.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 648.
- 1,4-Diphenyl-butan, Bldg. aus Diphenyldiacetylen und H_2 *I* 682.
- meso-2,3-Diphenyl-butan, Bldg. aus cis- α, β -Dimethyl-stilben *I* 755.
- rac-2,3-Diphenyl-butan, Bldg. aus trans- α, β -Dimethyl-stilben *I* 755.
- α -Diphenylcarbazon, Autoxydation *I* 532.
- Diphenylcarbinol s. Benzhydrol.
- Diphenyl-p-carbonsäure, Bldg. aus Diphenyl und Oxalylchlorid *II* 489.
- Diphenylchinon, Bldg. aus Chinon und Benzol *II* 496.
- 1,1-Diphenyl-cyclohexanon-(2), Bldg. aus [1-Oxy-cyclopentyl]-diphenyl-carbinol *II* 203.
- cis-1,2-Diphenyl-cyclopentanon-(4), Bldg. aus 1,2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) *I* 753.
- 1,2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4), Hydrierung mit Wasserstoff *I* 753.
- 1,2-Diphenyl-cyclopropan, Bldg. aus 3,5-Diphenyl-pyrazolin *II* 194.
- Diphenyldiacetylen, Hydrierung mit H_2 *I* 682.
- Diphenyldiazomethan, Hydrierung mit H_2 *I* 730.
- cis- β, β' -Diphenyl- α, α' -dihydro-muconsäure, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 755.
- 3,6-Diphenyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin, Umlagerung in 4-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol *I* 301.
- α, α' -Diphenyl- α, α' -diphenylen-äthylenglykol, Übergang in 9,9-Diphenylphenanthron *II* 204.
- α, α' -Diphenyl- α, α' -di-p-tolyl-äthylenglykol, Pinakolinumlagerung *II* 201.
- Diphenylenoxyd s. Diphenyläther.
- Diphenylessigsäure, Bldg. aus Diphenylmethan und CO_2 *II* 381.
- N,N'-Diphenyl-harnstoff, Bldg. bei der thermischen Zers. von Formanilid *II* 212.
- Diphenylinumlagerung *I* 287.
- Diphenylmethan, Bldg. aus Benzol und Benzylchlorid *I* 105; *II* 471.
 — — — und Benzoylchlorid *II* 492.
 — — aus Benzhydrol *I* 800.
 — — aus Benzophenon und H_2 *I* 712.
 — — aus Diphenyldiazomethan und H_2 *I* 730.
 — Dehydrierung zu Fluoren *I* 607.
 — Dehydrierung zu Fluoren *I* 607; *II* 498.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 688.
 — Anlagerung von CO_2 *II* 381.
- Diphenylmethanderivate, Bldg. durch Kondensat. von Aldehyden bzw. Ketonen mit Benzolkohlenwasserstoffen oder Phenolen *I* 412, 417, 418.
- β, β' -Diphenyl-muconsäure, katalytische Hydrierung mit Wasserstoff *I* 765.
- Diphenylnitrosoamin, Hydrierung mit H_2 *I* 737.
- α, α' -Diphenyl- α, α' -pentamethylen-äthylendioxyd, Bldg. aus [1-Oxy-cyclohexyl]-diphenyl-carbinol *II* 204.
- as-Diphenylpentamethylenglykol s. [1-Oxy-cyclohexyl]-diphenyl-carbinol.
- 9,10-Diphenyl-phenanthren, Bldg. aus Tetraphenyläthylen *II* 496.
- 9,9-Diphenyl-phenanthron, Bldg. aus α, α' -Diphenyl- α, α' -diphenylen-äthylenglykol *II* 204.
- α, β -Diphenyl-propan, Bldg. aus Allylalkohol und Benzol *II* 353.
- β, β' -Diphenyl-propionsäure, Bldg. aus Zimtsäurechlorid und Benzol *II* 355.

- 3,5-Diphenyl-pyrazolin, Umwandlung in 1,2-Diphenyl-cyclopropan *II* 194.
- N-Diphenyl-säureamide, Kondensat. unter Diphenylamid-Abspaltung *II* 462.
- Diphenylsulfid, Bldg. aus Benzol und Schwefel oder Schwefelchloriden *II* 490.
- Diphenylsulfoxyd, Bldg. aus Benzol und Thionylchlorid *II* 490.
- as-Diphenyltetramethylenglykol s. [1-Oxy-cyclopentyl]-diphenyl-carbinol.
- Diphthalyl, Bldg. aus Phthalaldehydester *II* 384.
- Dipol, induzierter permanenter *I* 69.
- Dipole, Bldg. durch Komplexbildung *I* 71.
- Dipolmoment, Allgemeines *I* 69.
- Hochpolymerer *I* 311.
- Einfluß bei der Bldg. von quartärem Ammoniumsalz aus tertiärem Amin und Halogenid in Lösungsm. *II* 141.
- des Lösungsmittels, Einfluß bei der Beckmannschen Umlagerung von Oximpikrylätber *I* 282.
- Dipropenylglykol, Oxydation mit Chlorat zu Dimethylhexiten *I* 598.
- Dehydratation *II* 176.
- Dipropionalkohol s. 4-Methyl-3-äthylheptanol-(3)-on-(5).
- Dipropylätber, thermische Zers. *II* 181.
- Dipropylallylcarbinol, Dehydratation *II* 175.
- Dipropylamin, Bldg. aus Propionitril und H_2 *I* 728.
- 1,1-Dipropyl-cyclohexanon-(2), Bldg. aus Dipropyl-[1-oxy-cyclopentyl]-carbinol *II* 203.
- Dipropylketon, Hydrierung mit H_2 *I* 710.
- Anlagerung von Acetylen *II* 366.
- Ketolkondensation *II* 372, 374.
- Dipropylketon-phenylhydrazon, Umwandlung in 3-Äthyl-2-propyl-indol *II* 196.
- Dipropyl-[1-oxy-cyclopentyl]-carbinol, Pinakolinumlagerung *II* 203.
- as-Dipropyltetramethylenglykol s. Dipropyl-[1-oxy-cyclopentyl]-carbinol.
- Disaccharide, Synth. *II* 311—314.
- Verseifung mit Natriummethylat *II* 331.
- Dischwefeldichlorid s. Schwefelchlorür.
- Dischwefeldihalogenide s. Schwefelhalogenüre.
- Disproportionierung, Definition *I* 780.
- hydroaromatischer Verb. *I* 814.
- partiell hydrierter Aromaten *I* 607.
- von Aldehyden *I* 802, 808—812.
- Dissoziation von H_2 durch Katalysatoren *I* 627.
- Distyrole *I* 437.
- Distyrylketon s. Dibenzalaceton.
- Disulfide, Entstehung durch Autoxydation der Thiole *I* 515ff.
- hydrolytische Aufspaltung *I* 516; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Disulfite vgl. Ammoniumdisulfid, Natriumdisulfid.
- Dithiobenzoesäureester, Bldg. aus Benzol, Äthylbromid und CS_2 *II* 395.
- Dithiole, Bldg. aus Ketonen der allgemeinen Formel $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ durch Anlagerung von Schwefelkohlenstoff *II* 395.
- Dithiozucker, Bldg. aus Acetohalogenzuckern und Alkalidisulfid *II* 280.
- Di-p-tolyl, Rk. mit Oxalylchlorid *II* 489.
- N,N'-Di-o-tolyl-harnstoff, Bldg. aus N-Formyl-o-toluidin *II* 212.
- N,N'-Di-m-tolyl-harnstoff, Bldg. aus N-Formyl-m-toluidin *II* 212.
- N,N'-Di-p-tolyl-harnstoff, Bldg. aus N-Formyl-p-toluidin *II* 212.
- Divinyl s. Butadien-(1,3).
- Divinylacetylen, Synth. aus Acetylen *I* 405; *II* 642.
- — — Mechanismus *I* 100.
- Polymerisation *I* 461.
- Mischpolymerisation mit Olefinen *I* 471.
- Anlagerung von Chlorwasserstoff *II* 36.
- — von Methanol *II* 89.
- — von p-Thiokresol *II* 113.
- Divinylacetylenkohlenwasserstoffe, Was-seranlagerung *II* 65 Anm. 6.
- 1,4-Divinyl-benzol, Polymerisation *I* 440.
- α,β -Divinyl-glykol, Umwandlung in α -Vinyl-crotonaldehyd *II* 198.
- — in [Cyclopenten-(1)-yl-(1)]-formaldehyd *II* 198.
- Dehydratation *II* 176.
- meso-Divinylglykol, Oxydation mit Chlorat zu rac. Alloodleicit *I* 598.
- rac. Divinylglykol, Oxydation mit Chlorat zu rac. Mannit *I* 598.
- N,N'-Di-o-xylyl-harnstoff, Bldg. aus N-Formyl-o-xylylidin *II* 212.
- n-Dodecan, Bldg. aus Laurinsäure und ihren Estern mit H_2 *I* 725.
- n-Dodecylamin, Bldg. aus Laurinamid und H_2 *I* 732.
- Dodecen, Anlagerung aromatischer KW-stoffe *II* 352.
- Dokosenol, Bldg. aus Erucasäurebutylester und H_2 *I* 726.
- Doppelbindung, C:O— in der Säure-Basen-Katalyse *I* 36.
- Anlagerungen an die S:C— *II* 395.
- — an die N:C— *II* 395.
- — — — von aromatischen CH-Gruppen *II* 398.
- — — — von Verb. mit akt. Methyl-, Methylen- oder Methingruppe *II* 397.
- — — — von Blausäure *II* 396.
- Doppelbindungen, konjugierte, Bldg. aus nicht konjugierten — *I* 112.
- — Katalytische Hydrierung mit Wasserstoff *I* 762, 765.
- — Addition von HBr *I* 162.
- — Anlagerung von Blausäure *II* 356.
- s. a. Äthylenbindung; Bindung.

- Dreifachbindung s. Acetylenbindung; Bindung.
- Druck, Einfluß auf die Polymerisation *I* 320.
- — auf die Hydrierung mit H_2 *I* 632.
- Apparate zur Hydrierung mit H_2 unter Druck *I* 656.
- Hydrierung von Nitrobenzol unter Druck *I* 736.
- Dulcit, Oxydation mit H_2O_2 zu Galactose *I* 590.
- Durol, Hydrierung mit H_2 *I* 688.
- Diarylierung nach Friedel-Crafts *II* 483.
- Einlagerungsverbindungen, Bldg. aus Aquosäuren beim Verdünnen *I* 72.
- Eisen(III)-chlorid, Komplexbldg. mit organischen Chlorverb. *I* 77.
- Eisenoxyd, Red. zu Fe *I* 668.
- Eisenpentacarbonyl, Red. von Nitroverb. durch — *I* 787.
- Eiweiß, Hydrolyse *I* 89; *II* 253.
- Elaidinsäure, Bldg. aus Stearolsäure *I* 752.
- Oxydation mit Chloraten zu Dioxy-stearinsäure *I* 599.
- Elaidinsäureallylester, Hydrierungsgeschwindigkeit *I* 637.
- Elektromerrie *I* 17.
- Elektronen, Rolle bei der Doppelbindung *I* 31.
- Komplexbildung durch — *I* 73.
- Elektronenverschiebung *I* 17.
- elektrophil, Definition *I* 73.
- Elementaranalyse, Katalyse bei der organischen — *II* 584.
- nach Dennstedt *II* 593.
- schwer verbrennbarer Substanzen *II* 595.
- s. a. Analyse.
- Emeraldin, Bldg. durch Oxydation von p-Aminodiphenylamin mit H_2O_2 *I* 591.
- Endgruppen, hochpolymere *I* 311.
- Endiole aus α -Diketonen bei der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff *I* 765.
- 3,6-Endoxo- Δ^1 -tetrahydro-phthalsäure, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 754.
- Energetik der katalytischen Hydrierung *I* 627.
- Enoläther, Hydrolyse *II* 302.
- Anlagerung von Alkoholen unter Bldg. von Acetalen *II* 75.
- Enolallyläther, Isomerisierung zu C-Allylverb. *I* 273.
- Enolatbildung *II* 455, 456.
- Enolatdoppelbindungspaar, konjugiertes *II* 455.
- Enolbetaine, Addition an Cyansäureester *II* 398.
- Enole, ungesättigte, Isomerisierung zu heterocyclischen Fünf- und Sechsringverb. *I* 269.
- Enolester, Umlagerung von O-Acylestern in C-Acylverb. *I* 274.
- Enolisierung der Ketone, Mechanismus *I* 46 Anm. 4, 47 Anm. 2.
- Enthalogenierung *I* 771; *II* 619.
- Ephedrin, Racemisierung *I* 209.
- Epicampher, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 759.
- Epichlorhydrin, Anlagerung von Verb. mit aktiven Methylengruppen *II* 401.
- Erdgas, katalytische Verfahren der Verarbeitung und Veredelung *II* 633.
- Erdnußöl, Hydrierung mit H_2 *I* 719.
- Erdöl, katalytische Verfahren der Verarbeitung und Veredelung *II* 633.
- Cracken *II* 220.
- α -Ergosterol, Nichthydrierbarkeit nach der katalytischen Methode mit Wasserstoff *I* 750.
- Ergosterin, Autoxydation *I* 500.
- Bldg. monomerer Peroxyde bei der Oxydation von — *I* 144.
- Erucasäurebutylester, Hydrierung mit H_2 *I* 726.
- Erythren, Bldg. aus Methylvinylcarbinol *II* 175.
- Erythrit, Oxydation mit H_2O_2 zu Tetrose *I* 590.
- Erythronsäure, Bldg. durch Oxydation von Vinylglykolsäure mit Chloraten *I* 599.
- Erythrose, Bldg. durch Oxydation von Arabonsäure mit H_2O_2 *I* 590.
- Essigester s. Essigsäureäthylester.
- Essigsäure, Bldg. aus CH_4 und CO_2 *II* 382.
- — aus Äthylen *I* 550.
- — aus Acetylen *I* 565, 597; *II* 61, 62, 640.
- — — mit H_2O_2 *I* 590.
- — — mit Wasserdampf *II* 515.
- — aus Methanol und CO *I* 743; *II* 649.
- — aus Äthylalkohol *I* 565.
- — — mit H_2O_2 *I* 590.
- — durch Oxydation von Acetaldehyd *II* 619, 625, 640.
- Decarboxylierung *II* 208.
- Überführung in Aceton *II* 508.
- — in Acetanhydrid *II* 617, 648.
- Chlorierung *II* 619, 648.
- — mit durch elektrische Entladungen angeregtes Chlor *II* 229.
- Anlagerung an Acetylen unter Bldg. von Vinylacetat und Äthylidendiacetat *II* 99, 640.
- — an Isopren *II* 97.
- — an Cyclohexen unter Bldg. von Cyclohexylacetat *II* 97.
- Rk. mit Camphen unter Bldg. von Isobornylacetat *II* 95.
- Anlagerung an Vinylacetat unter Bldg. von Äthylidendiacetat *II* 97.
- Komplexverb. mit BF_3 *I* 71; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Essigsäureäthylester (Essigester, Äthylacetat), Mechanismus der Bldg. *I* 39 Anm. 5.

- Essigsäureäthylester, Bldg. bei der Einw. von Wasserdampf auf Acetylen *II* 515.
 — — aus Acetaldehyd *II* 641.
 — — — —, technisches *II* 617.
 — — aus Diazoessigsäureäthylester und H_2 *I* 730.
 — thermische Zers. *II* 183, 186, 514.
 — Überführung in Aceton *II* 515, 516.
 — Spaltung in Gegenwart von Wasserdampf *II* 515.
 — Geschwindigkeit der nicht katalysierten Verseifung *I* 63.
 — Katalysequotient der basischen und sauren Verseifung *I* 60.
 — Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 55.
 — Kondensat. mit Phenol *II* 465; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Essigsäureamylester (Amylacetat), Verseifung in schweren O enthaltendem W. *I* 51.
 Essigsäure-sek.-amylester, thermische Zers. *II* 185.
 Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid), Entstehung bei der Autoxydation von Acetaldehyd *I* 504.
 — technische Darst. aus Essigsäure *II* 339, 617, 648.
 — Bldg. aus Äthylidenacetat *II* 342, 640.
 — Überführung in Aceton *II* 513.
 — Spaltung in Keten, KW-stoffe und CO_2 *II* 513.
 — Hydrolyse mit Schwefelsäure *II* 343.
 — Rk. mit Orthoameisensäureester *II* 466.
 — — mit Orthoessigsäureester *II* 466; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Essigsäurebenzylester, thermische Zers. *II* 187.
 — Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 57.
 Essigsäurebutylester, Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 57.
 Essigsäure-sek.-butylester, thermische Zers. *II* 185.
 Essigsäureester, Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 57.
 — induktiver Effekt auf die Verseifungsgeschwindigkeit *I* 57.
 Essigsäureisoamylester, thermische Zers. *II* 187.
 Essigsäureisobutylester (Isobutylacetat), Pyrolyse *II* 514.
 Essigsäureisopropylester, thermische Zers. *II* 185.
 — Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 57.
 Essigsäuremethylester, thermische Zers. *II* 184, 186.
 — Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 57.
 Essigsäuren, substituierte, Elektronenkonfiguration *I* 69.
 Essigsäurephenylester, Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 57.
 Essigsäurepropylester, thermische Zers. *II* 186.
 Essigsäurevinylester, Geschwindigkeit der nicht katalysierten Verseifung *I* 63.
 Ester, Gleichgewicht der Bldg. *II* 316.
 — Bldg. bei der Polymerisation *I* 351.
 — — durch Umesterung *II* 325.
 — — aus Aldehyden *II* 324.
 — — — — Mechanismus *I* 93.
 — — aus Carbonsäuren und H_2 *I* 724.
 — — aus carbonsauren Salzen und Alkoholen unter Einw. von CO *II* 318.
 — — durch Alkylierung von Säuren *II* 318.
 — — aus Säuren und Alkoholen *II* 316.
 — — durch Acylierung von Alkoholen mit Säureanhydriden *II* 319.
 — — durch Hydrolyse von Orthoestern *II* 338.
 — Wanderung des Esterrestes (O·CO·R) *I* 263.
 — Hydrierung von opt. akt. — mit H_2 *I* 726.
 — Verseifung, Allgemeines *I* 5.
 — — Mechanismus *I* 51—54.
 — — Vergleichgewicht *I* 54.
 — — Aktivierungsentropie *I* 53 Anm. 6.
 — — Aktionskonstante, Aktivierungsenergie *I* 54.
 — Einfluß der Konst. auf die Hydrolysegeschwindigkeit *I* 54—67.
 — Verseifung mit einem Esterasemodell *I* 181.
 — Spaltung durch saure Hydrolyse *II* 325.
 — — — — — Mechanismus *I* 24.
 — — durch alkalische Hydrolyse *II* 327.
 — partielle Verseifung von mehrwertigen — *II* 329.
 — ammonolytische Spaltung *II* 266, 329.
 — Umesterung *II* 307, 330.
 — Überführung in Ketone *II* 507.
 — Anlagerung an Carbonylverb. *II* 374 bis 377.
 — aromatische, Rk. mit Säurechloriden nach Friedel-Crafts *II* 481.
 — der Thiocarbamidsäure und der Thiocarbanilidsäure, Umlagerung *I* 294.
 Esterasemodelle *I* 181.
 Esterkondensationen *II* 445.
 — Anwendbarkeit *II* 461.
 — Reaktionsverlauf *II* 446.
 — Nebenreaktionen *II* 460.
 — praktische Ausföhrung *II* 456.
 — Reaktionstemperatur *II* 457.
 — Durchmischung *II* 457.
 — Aufarbeitung *II* 459.
 — Abdstillieren des entstehenden A. *II* 449, 457.
 — innermolekulare *II* 448, 462.
 — — bei zweifachen Malonestern *II* 462.
 — dimolekulare gleicher Partner *II* 447.
 — — ungleicher Partner *II* 448.
 — Beeinflussung durch die Alkoholkomponente des Esters *II* 450.

- Esterkondensationen, Beeinflussung durch die Säurekomponente der Ester *II* 451.
 — durch verschiedene Katalysatoren *II* 452, 458, 459.
 — — durch das Lösungsmittel *II* 452, 459.
 — von Thioestern *II* 462.
 Eugenol, Oxydation zu Vanillin *I* 562.
 — Polymerisation *I* 464.
 Eukolloide, Definition *I* 347.
 Eulersche Theorie der Mutarotation *I* 45.
 Explosion, Einleitung der — von Brennstoff-Luft-Gemischen *I* 148.
 — bei der Verbrennung von KW-stoffen *I* 147.
 — von Acetylen-Luft-Gemischen (Ursache) *I* 147.
 — bei der Hydrierung von Nitroanisol in Gegenwart von Ni unter Druck *I* 736.
- Farbbasen der Triamino-triphenyl-carbinole, Umlagerung in die Carbinolbasen *I* 285.
 Farbstoffe, organische, Bldg. aus Leukofarbstoffen *I* 597.
 — — Ausbleichen im Licht *I* 151.
 — — — mit H_2O_2 *I* 591, 592; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Fenchon, Bldg. aus Fenchon-hydraron *II* 193.
 — Dehydrierung *I* 608.
 Fenchon, Polymerisation *I* 379.
 Fenchon, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 759.
 Fenchonhydraron, Umwandlung in Fenchon *II* 193.
 Fenchonoxim, Hydrierung von d.— mit Wasserstoff *I* 759.
 Fentonsche Reaktion, Theorie *I* 589.
 Fermentmodelle *I* 172, 177.
 Fettalkohole, Bldg. aus Fettsäureestern *II* 637.
 Fettaldehyde, Bldg. aus Fettsäureestern *II* 636.
 Fette, Bldg. durch Härtung von fetten Ölen (s. a. Fetthärtung) *I* 719.
 — Oxydation *I* 149.
 — Hydrolyse *II* 617.
 Fetthärtung *I* 719; *II* 618, 625, 628, 635, 636.
 Fettsäureanhydride, Kondensat. mit aromatischen Aldehyden zu α, β -ungesätt. Säuren *II* 439.
 Fettsäureester, Entstehung bei der Paraffinoxydation *I* 495.
 — Hydrierung von ungesätt. — *II* 636.
 — Überführung in Fettalkohole *II* 637.
 — Kondensat. mit aromatischen Aldehyden zu substituierten Zimtsäureestern *II* 441.
 Fettsäuren, Bldg. bei der Paraffinoxydation *I* 494, 496; *II* 619, 625, 637.
 — — über Polyenaldehyde *I* 184.
 — — durch Luftoxydation aliphatischer Ketone *I* 506.
- Fettsäuren, Überführung in Ketone *II* 511.
 — Oxydation durch molekularen Sauerstoff *I* 506, 545.
 — biologische β -Oxydation *I* 144.
 — Hydrierung zu Fettalkoholen *II* 618.
 — Red. durch HJ zu Paraffin-KW-stoffen *I* 778.
 — direkte Chlorierung *II* 234.
 — ungesätt., Umlagerung von β, γ -ungesätt. — zu $\Delta\alpha, \beta$ -Olefincarbonsäuren *II* 335.
 — — Einw. von O_2 *I* 144, 508, 510 ff., 538.
 Firnisse, Trocknung durch Autoxydation *I* 509.
 Fischer-Tropsch-Synthese *I* 737.
 Fischöle, Härten mit H_2 *I* 719.
 Flavine, Bldg. *II* 567.
 Flavone, Hydrierung mit H_2 *I* 704.
 Flüssigkeiten, Apparate zur Hydrierung mit H_2 *I* 653.
 Fluorocyclohexan, Abspaltung von Fluorwasserstoff *II* 188.
 Fluoren, Bldg. aus Dicyclohexylmethan *II* 498.
 — — aus Diphenyl und Methylenechlorid *II* 477.
 — — durch Dehydrierung von Diphenylmethan *I* 607 f.; *II* 498.
 — — aus Dicyclohexylketon *II* 498.
 — — aus Benzophenon *I* 607; *II* 498.
 — Oxydation zu Fluorenon *I* 563.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 698.
 — Anlagerung an Olefine *II* 352.
 — Diacylierung nach Friedel-Crafts *II* 483.
 — Kondensat. mit Aldehyden und Ketonen *I* 134.
 Fluoren-carbonsäure-(9), Bldg. aus Benzilsäure *II* 498.
 Fluorenon, Bldg. aus Fluoren *I* 563.
 — — aus diazotiertem o-Amino-benzophenon *II* 504.
 — Reduktion zu 9-Oxy-fluoren *I* 800.
 Fluoresceine, Bldg. durch Kondensat. von Bernstein säureanhydrid oder Phthal säureanhydrid mit Resorcin *II* 426.
 Fluorierung, direkte *II* 232.
 — durch Einw. von HF auf Alkohole *II* 242.
 — — von AgF, HF und andere Fluorverb. auf Alkylhalogenide *II* 238, 239.
 — mit Bleitetrafluorid *II* 238.
 — mit Phenyljodidfluorid *II* 238.
 — aromatischer Verb. über die Diazoverb. *II* 245.
 — s. a. Halogenierung.
 Fluoroform, Umhalogenierung von Alkyljodiden mit — *II* 238.
 Fluorwasserstoff, Umhalogenierung mit — *II* 239; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Formaldehyd, Bldg. bei der Verbrennung im Explosionsmotor *I* 147.
 — — aus Methan *I* 552, 555, 557.
 — — aus Naturgas (Methan) *I* 551.

- Formaldehyd, Bldg. bei der Oxydation von Äthylen mit Luftsauerstoff *I* 144.
 — — aus α -Pinen, Dipenten und p-Cymol *I* 569.
 — — aus Benzol, Toluol, Phenol und Furfurol *I* 566.
 — — aus Methanol *I* 553; *II* 615, 618, 624, 647.
 — — durch Alkoholdehydrierung *I* 618.
 — — aus Glycerin *II* 173.
 — — bei der Oxydation von Allylalkohol *I* 560.
 — — aus Aceton *I* 562.
 — — aus Ameisensäure *II* 177.
 — Disproportionierung *I* 809, 812.
 — Umsetzung zu Methanol und CO_2 *I* 815.
 — Polymerisation *I* 156, 398.
 — thermische Zers. *II* 218.
 — Dehydrierung *I* 621.
 — Verwendung zur Red. von PtCl_4 *I* 659.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 709.
 — Kondensat. mit NH_3 im Licht *II* 567.
 — — mit Chlor- und Bromnitromethan *II* 377.
 — — mit Nitromethan zu Trimethylolnitromethan *II* 377.
 — — mit Nitroäthan *II* 377.
 — Anlagerung an Tri- und Tetrachloräthylen *II* 358.
 — — an Styrole und Terpene *II* 358.
 — Kondensat. mit Phenolen *II* 416, 520.
 — — mit Phenolen, Kresolen, Thymolen und Naphtholen *II* 522.
 — Verharzungsgeschwindigkeit mit Phenolen *II* 529.
 — Aldolkondensat. mit Aldehyden oder Ketonen *II* 367—369.
 — Kondensat. mit Harnstoff *II* 533.
 — — — Reaktionsmechanismus *II* 535, 538.
 — — — Einfluß des p_{H} *II* 538.
 — Konst. der Harnstoff-Kondensationsprodukte *II* 539.
 — Kondensat. mit Thioharnstoff *II* 539.
 — — mit Arylsulfamiden *II* 543.
 — — mit Aminen und Amiden *II* 543.
 — — mit Aceton und salzsaurem Dimethylamin zu Dimethylamino-butanon *II* 438.
 — — mit Anilin *II* 539.
 — — mit Thioarylharnaziden *II* 543 Anm. 5.
 — — zu Zuckern *I* 184; *II* 384, 386—389.
 — — —, Mechanismus *II* 386, 387.
 — Verb. mit Calciumhydroxyd *II* 386.
 — quantitative Best. *II* 428; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Formaldehydacetale, Hydrolysegeschwindigkeit *I* 66.
 Formaldehyd-Sulfamid-Polykondensate *II* 543.
 Formaldoxim *I* 403.
 Formaldehydazin *I* 403.
 Formamid, Bldg. aus CO und NH_3 *II* 261, 550.
 — — aus Ameisensäure und NH_3 *II* 266.
 — — aus Ameisensäureestern und NH_3 *II* 550.
 — Zerfall in Kohlenoxyd und Ammoniak *II* 214.
 — Überführung in Blausäure *II* 549, 648.
 Formamidderivate, Darst. aus CO , NH_3 und einem A. *II* 550.
 — aliphatischer Amine, thermische Zers. *II* 213.
 Formanilid, thermische Zers. *II* 212.
 Formiate s. Ameisensäure.
 Formimidoäther-hydrochlorid, Acetalisierung von Aldehyden in A. *II* 308.
 Formiminoäther, Acetylierung mit der Hg-verb. des — *II* 308.
 Formylchlorid, Zwischenprodukt bei der Rk. von CO mit KW-stoffen nach Friedel-Crafts *II* 487.
 Formylessigester, Aldolkondensat. zu Formylglutaconsäureester *II* 376.
 Formylglutaconsäureester, Bldg. aus Formylessigester *II* 376.
 Formylgruppe, Einführung in andere Verb. durch Ameisensäure-essigsäureanhydrid *II* 340.
 Formylphenylhydroxylamin, Bldg. bei der Red. von Nitrosobenzol mit Äthanol und Alkali *I* 787.
 N-Formyl-o-toluidin, thermische Zers. *II* 212.
 N-Formyl-m-toluidin, thermische Zers. *II* 212.
 N-Formyl-p-toluidin, thermische Zers. *II* 212.
 Fraktionierung, hochpolymere *I* 308.
 Friedel-Craftssche Reaktion *II* 473—491.
 — — Mechanismus *I* 34, 95, 100—105; *II* 495.
 — — polymere *II* 545.
 — — Theorie der Katalyse *I* 76.
 — — Einfluß des Lösungsmittels *I* 104; *II* 475.
 — — Synth. von KW-stoffen *II* 405.
 — — mit Dialkylsulfat und KW-stoffen *II* 476.
 Friessche Verschiebung, Mechanismus *I* 92.
 — — als kationotrope Rk. *I* 20 Anm. 5.
 Fructofuranoside, Darst. *II* 315.
 Fructose, Bldg. aus Mannit *I* 602.
 — Isomerisierung zu Glucosaccharinsäure *I* 259.
 — Autoxydation *I* 522f.; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Fulvene, Bldg. polymerer Alkylenperoxyde bei der Oxydation von — *I* 144.
 — Autoxydation *I* 497, 534f.
 Fumarsäure, Bldg. in umkehrbarer Rk. aus Maleinsäure *I* 218.
 — — — — — Mechanismus *I* 34.
 — — durch Oxydation von Furfurol mit Chloraten *I* 600.

- Fumarsäure. Oxydation mit H_2O_2 zu Acetaldehyd *I* 590.
 — — — zu Traubensäure *I* 595.
 — — mit Chloraten zu Traubensäure *I* 599.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 718.
 — — — Geschwindigkeit *I* 638.
 — Wasseranlagerung an die Doppelbindung *II* 51.
 — Anlagerung von Ammoniak unter Bldg. von Asparaginsäure *II* 121.
 — — — Mechanismus *I* 99.
 Fumarsäurediäthylester, Bldg. aus Diazoessigsäureäthylester *II* 190.
 — Polymerisation *I* 455.
 Fumarsäuredimethylester, Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 57.
 Fumarsäureester, Bldg. beim Kochen von Maleinsäureester mit Kalium *I* 106.
 — — aus Diazoessigester *II* 499.
 — Oxydation mit H_2O_2 zu Traubensäureester *I* 593.
 — Rk. mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid *II* 505.
 Fungiterin, Umlagerung in α -Ergosterol *I* 761.
 — Nichthydrierbarkeit nach der katalytischen Methode mit Wasserstoff *I* 750.
 Furan, Bldg. aus Acetylen *II* 557.
 — — aus Pyrrol durch Hydrolyse in der Dampfphase *II* 252.
 — — aus Furfurol und H_2 *I* 712.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 703.
 — Umsetzung mit H_2S zu Thiophen *II* 281.
 Furan-carbonsäure-(2), Decarboxylierung *II* 211.
 — Umsetzung mit Benzol zu α -Naphthoesäure *II* 355.
 Furan-dicarbonsäure-(2,5), Bldg. aus Schleimsäure *II* 176.
 Furanoside, Bldg. aus Kohlenhydraten u. A. *II* 310.
 — Spaltungsgeschwindigkeit *II* 314.
 Furfurol, Bldg. aus Pentosen und Pentosanen *II* 557.
 — — aus Arabinose *II* 176.
 — Cannizzaro-Rk. *I* 812.
 — Verdrängung durch aliphatische Aldehyde *II* 428.
 — — von Benzaldehyd *II* 428.
 — Acyloinkondensat. *II* 383.
 — thermische Zers. *II* 217.
 — Oxydation zu Maleinsäure *I* 568; *II* 648.
 — — mit H_2O_2 zu Oxyfurfurol *I* 591.
 — — mit Chloraten zu Fumarsäure *I* 600.
 — — — zu meso-Weinsäure *I* 599.
 — — mit CuO zu Brenzschleimsäure *I* 603.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 640, 711.
 — Polykondensat. mit Phenol *II* 532.
 — — mit Harnstoff *II* 539.
 Furfurol-hydrason, Umwandlung in α -Methyl-furan *II* 193.
 Furfurylalkohol, Bldg. aus Furfurol und H_2 *I* 712.
 — Polymerisation *I* 432.
 Furfurylidenacetophenon, Anlagerung von Aldehyden und Ketonen *II* 348.
 Furoin, Bldg. aus Furfurol *II* 383.
 2-Furyl-furan-carbonsäure-(3), Decarboxylierung *II* 211.
 Galaktose, Bldg. durch Oxydation von Dulcitol mit H_2O_2 *I* 590.
 — Isomerisierung zu Saccharinsäuren *I* 259.
 Galaktonsäure, Oxydation mit H_2O_2 zu d-Lyxose *I* 590.
 Gallenfarbstoffe, Synth. durch Kondensat. von Pyrrolaldehyden mit Pyrrolderivaten *II* 413.
 Gallussäure, Red. von Nitrotoluol durch — und Alkali *I* 789.
 Gas (Leuchtgas) als Ausgangsmaterial für die Darst. von KW-stoffen aus CO und H_2 *I* 746.
 Gase, Apparate zur Hydrierung mit H_2 *I* 650.
 Gaskatalysen *II* 624.
 Gasol, Bldg. aus CO und H_2 *I* 747, 748.
 Gasphase, Oxydation in der — *I* 549.
 Gattermannsche Reaktion *II* 503.
 Geraniol, Oxydation durch Butyraldehyd und Äthylat *I* 803.
 — Kinetik der Hydrierung mit H_2 *I* 633.
 Geschichtliches, Hydrierung mit H_2 *I* 624.
 Gitterabstand und Katalysatorwirkung *I* 615.
 Gleichgewicht, laufendes *I* 5 Anm. 4.
 — Beschleunigung der Einstellung *II* 623.
 — bei Makropolymerisationen *I* 314.
 — bei der Bldg. von Methanol aus CO und H_2 *I* 739.
 — Benzol-Cyclohexan-Gleichgewicht *I* 689.
 — zwischen Acetaldehyd und A. sowie zwischen Aceton und Isopropylalkohol *I* 710.
 Gluconsäure, Bldg. aus Glucose *I* 600.
 — Autoxydation *I* 523f.
 — Oxydation mit H_2O_2 zu d-Arabinose *I* 590.
 — Red. durch HJ *I* 778.
 Glucose, Mutarotation *I* 10, 27.
 — — Mechanismus *I* 41—45.
 — — Säure-Basen-Katalyse *I* 8.
 — Isomerisierung zu Saccharinsäuren *I* 259.
 — Autoxydation *I* 522f, 539, 543.
 — Oxydation mit H_2O_2 *I* 590.
 — — zu Gluconsäure *I* 600.
 — Red. durch — *I* 807.
 Glucose-phosphorsäure-(1)-ester, Isomerisierung zu Glucose-phosphorsäure-(6)-ester *I* 296 Anm. 2.
 N-d-Glucoside, primärer aromatischer Amine, Isomerisierung *I* 292.
 Glutaconsäureester, Dimerisation *II* 346.

- Glutaminsäure, Autoxydation *I* 537.
 Glutarsäurediäthylester, thermische Zers. *II* 186.
 Glutarsäureester, Geschwindigkeitsverhältnis der Verseifungsstufen *I* 62.
 Glutarsäuren, β, β -disubstituierte, Bldg. durch Verseifung von Dicyanglutarimiden *II* 443.
 Glutathion, Autoxydation von SH— *I* 519.
 Gluten, Schutzkolloid für kolloide Pt-Metalle *I* 663.
 Glycerate s. Glycerinsäureester.
 Glyceride, thermische Zers. *II* 186.
 Glycerin, Bldg. durch Oxydation von Allylalkohol mit H_2O_2 *I* 595.
 — — — — — mit Chlorat *I* 598.
 — — aus Hexosen *II* 646.
 — Autoxydation *I* 523.
 — Oxydation mit H_2O_2 zu Glycerinaldehyd *I* 590.
 — Red. von Nitrotoluol durch — und Alkali *I* 789.
 — Dehydratation *II* 173.
 — Anlagerung an Acetylen *II* 82.
 — Kondensat. mit aromatischen Ketonen bzw. Phenolen kondensierter Ringsysteme *II* 411.
 — Darst. von Chinolinen aus aromatischen Aminen und — *II* 561.
 Glycerinacetat, Geschwindigkeit der sauren Verseifung *I* 60.
 — Katalysequotient *I* 59.
 Glycerinaldehyd, Bldg. durch Oxydation von Glycerin mit H_2O_2 *I* 590.
 — — — — — von Acrolein mit Chloraten *I* 599.
 — Kondensat. zu Hexosen *II* 389.
 Glycerinbutyrat, Geschwindigkeit der sauren Verseifung *I* 60.
 — Katalysequotient *I* 59.
 Glycerinester, Verseifungsgeschwindigkeit *I* 59, 60.
 α - und β -Glycerin-phosphorsäure, wechselseitige Isomerisierung ineinander *I* 295, 296 Anm. 2.
 Glycerinpropionat, Geschwindigkeit der sauren Verseifung *I* 60.
 — Katalysequotient *I* 59.
 Glycerinsäureester, Verseifungsgeschwindigkeit *I* 59.
 Glycerinvalerianat, Katalysequotient der Verseifung *I* 59.
 Glycidsäureester, Anlagerung von Verbb. mit aktiven Methylengruppen *II* 401.
 Glycidsäuren, Bldg. aus α -Chlor-carbonsäuren und Benzaldehyden oder Aceton *II* 377.
 Glycin s. Glykokoll.
 Glycylglycin, oxydative Desaminierung *I* 536.
 Glycylleucin, oxydative Desaminierung *I* 536.
 Glycyltyrosin, oxydative Desaminierung *I* 536.
 Glykokoll (Glycin), oxydative Desaminierung *I* 536.
 — Anlagerung an Cyanamid unter Bldg. von Guanidinoessigsäure *II* 127.
 Glykokollester, Rk. mit Propionaldehyd *II* 376.
 — Aldolkondensat. mit substituierten Benzaldehyden *II* 376.
 Glykol (Äthylenglykol), Bldg. aus Äthylenchlorid oder Äthylenbromid *II* 247.
 — — aus Äthylen durch Oxydation mit H_2O_2 *I* 595.
 — Oxydation mit H_2O_2 zu Glykolaldehyd *I* 590.
 — — durch Halogensauerstoffsäuren *I* 600.
 — Spaltung durch Perjodsäure *I* 600.
 — Dehydratation *II* 173.
 — Kondensat. zu Dioxan *II* 300.
 — Anlagerung an Acetylen unter Bldg. von Acetaldehydäthylenacetal *II* 82.
 Glykolacetat, Katalysequotient der basischen und sauren Verseifung *I* 60.
 Glykolaldehyd, Bldg. durch Oxydation von Glykol mit H_2O_2 *I* 590.
 — Polymerisation *I* 402.
 — Zwischenprodukt bei der Kondensat. von Formaldehyd zu Kohlehydraten *II* 386.
 — dimerer, Depolymerisation *I* 8.
 Glykoldiacetat, Bldg. bei der Einw. von Acetylchlorid auf Dioxan *II* 402.
 — Geschwindigkeit der nicht katalysierten Verseifung *I* 63.
 Glykole, Bldg. durch Oxydation von Olefinen mit H_2O_2 *I* 595.
 — — von α - — durch Oxydation ungesätt. Verbb. mit Chlorat *I* 597.
 — Umlagerungen *II* 198.
 — Oxydation mit H_2O_2 *I* 594.
 — Dehydratation *II* 172, 410.
 — Spaltung mit Blei(IV)-acetat *I* 603.
 — Kondensat. mit Dibutylformal *II* 544.
 — — mit Hydrochinondiessigsäure *II* 544.
 — cyclische, cis-, trans-Umlagerung *I* 210.
 Glykolmonoester, Übergang in heterocyclische (O-) Verbindungen *I* 292.
 Glykolsäure, Bldg. durch Disproportionierung von Glyoxal *I* 812.
 — Oxydation mit H_2O_2 *I* 590.
 Glykolsäureäthylester, Bldg. aus Diazoessigsäureäthylester *II* 191.
 — Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 55.
 Glykolsäureester, chlorierte, s. Dichloralkoxy-essigsäureester.
 Glykoside, Bldg. aus Kohlehydraten und A. *II* 310.
 — — durch Alkylierung der glykosiden OH-Gruppe *II* 311.
 — — aus Halogenosen und A. *II* 311.
 — — aus Zuckeranhydriden und A. *II* 313.

- Glykoside, Hydrolyse *II* 314.
 — Verseifung mit Natriummethylat *II* 331.
 — Alkoholyse *II* 314.
 — Methylierung *II* 296.
 — Umesterung *II* 307.
 — Acylierung mit Säureanhydriden *II* 320.
 — Umglykosidifizierung *II* 314, 315.
 α -Glykoside, Darst. aus β -Halogenosen *II* 312, 313.
 β -Glykoside, Darst. aus α -Halogenosen *II* 312, 313.
 Glyoxal, Bldg. aus Paraldehyd *I* 601.
 — Cannizzaro-Rk. *I* 809, 812.
 — Acyloinkondensat. *II* 383.
 — Kondensat. zu Hexaoxybenzol *II* 385.
 Glyoxylsäure, Bldg. aus Essigsäure *I* 597.
 — aus Dibromessigsäure *II* 249.
 — Oxydation mit H_2O_2 zu Oxalsäure *I* 590.
 Glyoxylsäurederivate, Abspaltung von Kohlenoxyd *II* 210.
 Glyoxylsäureester, Acyloinkondensat. mit Zuckern *II* 383.
 — Kondensat. mit l-Threose und anderen Zuckern *II* 385.
 Glyoxylsäureesterhalbacetal, Kondensat. mit Phenylacetaldehyd *II* 469.
 Grenzzustand, semipolarer *I* 74.
 Grignardverbindungen s. Organmagnesiumverb. b.
 Grundviskosität von Hochpolymeren *I* 306.
 — — — Abhängigkeit vom Umsatz *I* 319, 323.
 Guajacol, Bldg. aus Anisol durch Oxydation mit H_2O_2 *I* 591.
 — Kondensat. mit Formaldehyd zu Dioxymethoxydiphenylmethanen *II* 528.
 Guanazol, Bldg. *II* 543.
 Guanidin, Polykondensat. mit Formaldehyd *II* 543.
 Guanidinoessigsäure, Bldg. aus Cyanamid und Glykokoll *II* 127.
 Guareschi-Kondensation, cyclische und acyclische Ketone mit Cyanessigester zu Dicyan-glutarimiden *II* 443.
 Gulonsäure, Oxydation mit H_2O_2 zu d-Xylose *I* 590.
 Gum, Bldg. in Schmierölen und Treibstoffen *I* 154.
 — Vermeidung der Bldg. in Benzenen *II* 622.
 Gummi, arabischer, Schutzkolloid für koll. Pt-Metalle *I* 663.
 Härten von fetten Ölen und Fetten s. Fethärtung.
 Härtungsvorgang bei Polykondensat. *II* 519.
 Halbacetale, Mechanismus der Bldg. aus Aldehyden und A. *I* 26.
 Halbacetale, Mechanismus der Rk. mit A. zu Acetal *I* 26.
 γ -Halogenacetessigester, Kondensat. mit Orthocarbonsäureestern *II* 465.
 N-Halogen-N-acylaniline, Umlagerung in o- und p-Halogen-N-acyl-aniline *I* 279.
 α -Halogenäther, Hydrolyse *II* 248.
 α -Halogenaldehyde, Umlagerung in Carbonsäuren *I* 814.
 Halogenalkyle s. Alkylhalogenide.
 Halogenaminoanthrachinone, Isomerisierung unter Wanderung des Halogens *I* 259.
 Halogene, Wanderung *I* 279.
 — — des Halogenanions in Diazoniumhalogeniden *I* 290.
 — Abspaltung durch H_2 oder Hydrazin *II* 612.
 — — bei Kondensat. *II* 499.
 — als Oxydationsmittel *I* 489.
 — Best. durch Verbrennung *II* 596.
 — — durch naße Verbrennung *II* 603, 605.
 — durch Hydrierung (ter Meulen) *II* 601.
 — durch katalytische Enthalogenieerung *I* 772; *II* 612.
 Halogenessigsäuren, thermische Zers. *II* 210.
 Halogenfettsäuren, Bldg. von α - aus Säuren und Halogen *II* 232.
 — Umsetzung zu Lactonen *II* 334.
 Halogenhydrine, Hydrolyse zu Aldehyden *II* 249.
 Halogenide, Bldg. von quartären Ammoniumsalzen mit tertiären Aminen *II* 139.
 — — von Oxoniumsalzen mit Äthern *II* 143.
 — — von Sulfoniumsalzen mit Dialkylsulfiden *II* 144.
 — — von Organomagnesiumverb. *II* 129.
 — aromatische, Isomerisierung unter Wanderung des Halogens *I* 257.
 Halogenierung in der Gasphase *II* 234.
 — im ultravioletten Licht *II* 228, 229.
 — von Seitenketten im Licht *II* 229.
 — mit freiem Halogen *II* 225—238.
 — — — ohne Katalysator *II* 226 bis 228.
 — mit unterhalogenigen Säuren *II* 235.
 — mit Halogen-Stickstoff-Verb. *II* 235.
 — mit Chlor-Stickstoff-Verb. *II* 235.
 — mit Schwefelhalogenüren *II* 237.
 — — — und Salpetersäure *II* 237.
 — aliphatischer Verb. *II* 231.
 — aromatischer Verb., Mechanismus *I* 34.
 — des Benzolkerns, Theorie *I* 82.
 — — — Kinetik *I* 83.
 — von 1,1-Diaryl-äthylenen, Mechanismus *I* 83.
 — durch Einw. von Halogenwasserstoffsäuren auf A. oder Äther *II* 240—242.

- Halogenierung von Ketonen, Mechanismus** *I* 37, 45—50.
 — durch Abbau der Amine nach v. Braun *II* 245.
 — durch Einw. von Nitrosylhalogenid auf aliphatische Amine *II* 245.
 — s. a. Bromierung, Chlorierung.
- Halogenkohlenwasserstoffe, Polykondensat.** *II* 520.
 — Sauerwerden *I* 143.
 — Anlagerung an Doppelbindungen *II* 357.
 — s. a. Alkylhalogenide.
- Halogenolefine, Anlagerung von Alkylhalogeniden, Mechanismus** *I* 86.
- Halogenosen, Umsetzung mit A. zu Glykosiden** *II* 311.
- Halogenparaffine** s. Alkylhalogenide.
- Halogenphenole, alkalische Hydrolyse** *II* 251, 252.
- α -Halogenthioäther, Hydrolyse** *II* 248.
- Halogenverbindungen, Bldg. durch Anlagerung von Halogen oder Halogenwasserstoff an ungesätt. Verbb.** *II* 4—36.
 — Isomerisierung unter Wanderung von Halogen *I* 254—259.
 — Abspaltung von Halogenwasserstoff *II* 187.
 — opt. akt., Racemisierung *I* 200, 201.
- Halogenwasserstoffe (Halogenwasserstoffsäuren), Abspaltung aus Halogenverbb.** *II* 187.
 — Isomerisierung von Semibenzolderivaten zu Benzolderivaten *I* 249.
 — Umlagerung von Alkylallylketonen $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ in Alkylpropenylketone $R \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_3$ *I* 231.
 — von N-Alkyl-anilinen in kernalkylierte primäre Amine *I* 285.
 — Racemisierung opt. akt. Halogenverbb. *I* 201.
 — Polymerisation von Decanal *I* 402.
 — Mischpolymerisation von Olefinen zu Treibstoffen *I* 388.
 — Wasseranlagerung an Olefine *II* 37.
 — Halogenierung *II* 272.
 — Anlagerung von flüssiger Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure an flüssiges Propylen *II* 25.
 — Alkylierung von aromatischen KW-stoffen durch Olefine *I* 385, 386.
- Harnsäuren, Hochdruckhydrierung** *II* 637.
 — N-Alkylierung *II* 258.
- Harnstoff, Bldg. aus CO_2 und NH_3** *II* 551.
 — — aus Cyanamid *II* 68.
 — — aus Thioharnstoff *I* 600.
 — — Kondensat. mit Formaldehyd *II* 533.
 — — — techn. *II* 617.
 — — — Reaktionsmechanismus *II* 535, 538.
 — — — Einfluß des p_H *II* 538.
 — — — Konst. der entstehenden Produkte *II* 539.
- Harnstoff, Kondensat. mit Anilin, Reaktionsverlauf** *II* 541.
 — — mit Furfurol *II* 539.
- Harnstoffchlorid, Rk. mit aromatischen und hydroaromatischen KW-stoffen zu Säureamiden** *II* 489.
 — Verb. mit Aluminiumchlorid *II* 489.
- Harnstoffe, tetrasubstituierte, Bldg. aus Formamiden sekundärer aromatischer Amine** *II* 212.
- Harzalkohole, Bldg. aus Kolophonium** *II* 637.
- Harze, Theoretisches der Bldg. bei Phenol-Aldehyd-Kondensat.** *II* 528.
 — Darst. aus Acetaldehyd *II* 641.
 — technische Darst. durch Kondensat. von Phenolen, Anilin, Harnstoffen mit Formaldehyd *II* 617.
 — Bldg. durch Erhitzen von Monomethylol- und Dimethylolharnstoff *II* 537.
 — s. a. Gum.
- Hauptvalenzkatalysatoren** *I* 172ff.
- Hauptvalenzkatalyse, bei Anlagerungsrk. ungesätt. Verbb.** *II* 5.
- Hemiacetale** s. Halbacetale.
- Hemikolloide, Definition** *I* 347.
- Hemmung des Katalysators durch Komplexbldg. und durch Lösungsm.** *I* 78.
- 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-Heptachlor-propan, thermische Zers.** *II* 189.
- Heptadien-(1, 3), Bldg. aus Butylvinylcarbinol** *II* 175.
- Heptadien-(2, 4), Bldg. aus Butylvinylcarbinol** *II* 175.
- Heptaldehyd s. Önanthaldehyd.**
- n-Heptan, Bldg. aus Dipropylketon und H_2** *I* 710.
 — Überführung in Cycloparaffin und Olefine *II* 494.
 — — in Toluol *II* 494.
 — Oxydation zu Maleinsäure *I* 569.
- Heptanal s. Önanthaldehyd.**
- Hepten-(1), Hydrierung mit Ni** *I* 670.
 — Hydrierungswärme *I* 646.
- Heptin-1 (n-Amylacetylen), Hydrierung an Ni und Cu** *I* 681.
- n-Heptylalkohol, Bldg. aus CO und H_2** *I* 743.
 — — aus Äthylenoxyd und n-Pentan *II* 402.
- n-Heptylamin, Bldg. aus Önanthsäureamid und H_2** *I* 732.
- Heptylsäure** s. Önanthsäure.
- Heteroauxin** s. Indol-essigsäure-(3).
- Heterocyclen, Bldg. von methoxylierten — durch intramolekulare Kondensat. von Aniliden** *II* 418.
 — — von Hetero-O-verbb. *II* 558.
 — — von hydrierten N- — *II* 566.
 — Kondensat. mit aliphatischen Aldehyden und Ketonen *II* 412.
 — — mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden *II* 429.

- Heterocyclus, Anlagerung von Blausäure, Dicyan, Nitrilen oder Rhodaniden *II* 400.
 — Rk. mit Diazoniumchlorid *II* 504.
 Heterogene Katalyse bei Autoxydationen *I* 539ff.
 Heteropolymerisationen *I* 468—478.
 — Definition *I* 348.
 Hexaäthylbenzol, Bldg. aus Benzol und Äthylen *I* 98.
 — — — — und Diäthyläther *II* 468.
 Hexachlorbenzol, Bldg. aus Benzol und Sulfurylchlorid *II* 237.
 Hexadecene, Mischpolymerisation *I* 384.
 Hexadien-(1,3), Bldg. aus Hexen-(1)-ol-(3) oder Hexen-(2)-ol-(4) *II* 175.
 — — aus Propylvinylcarbinol *II* 175.
 Hexadien-(1,4), Bldg. aus Hexen-(1)-ol-(3) oder Hexen-(2)-ol-(4) *II* 175.
 Hexadien-(1,5) s. Diallyl.
 Hexadien-(2,4), Bldg. aus Hexen-(1)-ol-(3) oder Hexen-(2)-ol-(4) *II* 175.
 — — aus Propenyläthylcarbinol *II* 175.
 — — aus Propylvinylcarbinol *II* 175.
 Hexahydrobenzaldehyd, Polymerisation *I* 402.
 Hexahydrobenzoesäure, Bldg. aus Benzoesäure und H_2 *I* 722.
 Hexahydrobenzoesäureester, Bldg. aus Benzoesäureestern und H_2 *I* 722.
 Hexahydropyrogallol, Bldg. aus Pyrogallol und H_2 *I* 708.
 Hexamethylenglykol, Bldg. aus Adipinsäureester *II* 637.
 Hexamethylenhydrochinondiäacetat, polymeres, Bldg. *II* 544.
 Hexamethylensuccinat, polymeres, Depolymerisation *I* 467.
 Hexametylenetetramin, Bldg. aus CO , H_2 und NH_3 *II* 562.
 — — durch Kondensat. von Formaldehyd mit NH_3 im Licht *II* 567.
 — Kondensat. mit Dioxymethoxydiphenylmethanen *II* 528.
 — — mit Novolaken zu Resolen *II* 523; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Hexamethylparaleukanilin, Bldg. durch Kondensat. von Orthoameisensäureester mit Dimethylanilin *II* 468.
 n-Hexan, Überführung in Cyclohexan *II* 494.
 — — in Benzol *II* 634.
 — Dehydrierung *I* 606.
 — Oxydation in der Gasphase *I* 550.
 — — zu Maleinsäure *I* 569.
 Hexandiol, Bldg. durch Oxydation von Hexen-(3) mit H_2O_2 *I* 595.
 Hexanole, Dehydratation *II* 169.
 Hexaoxybenzol, Bldg. aus Glyoxal *II* 385.
 Hexaphenyläthan, Autoxydation *I* 145.
 Hexatrien-(1,3,5), Polymerisation *I* 425.
 Hexen-(1), Anlagerung aromatischer KW-stoffe *II* 352.
 Hexen-(3), Oxydation mit H_2O_2 zu Hexandiol *I* 595.
 Hexen-(3), Anlagerung aromatischer KW-stoffe *II* 352.
 — — von Phenolen *II* 353.
 Hexene, Mischpolymerisation *I* 383.
 — Überführung in Benzol *II* 634.
 — Oxydation zu Maleinsäure *I* 569.
 Hexen-(1)-ol-(3), Dehydratation *II* 175.
 Hexen-(2)-ol-(4), Dehydratation *II* 175.
 Hexen-(3)-ol-(1), Bldg. von cis— aus Hexin-(3)-ol-(1) *I* 752.
 Hexensäureester, Rk. mit Diazoessigester *II* 500.
 Hexin-(3)-ol-(1), Hydrierung mit Wasserstoff *I* 752.
 Hexite, Bldg. aus Hexosen und Polysacchariden *II* 646.
 Hexosen, Bldg. bei der Formaldehydkondensation *I* 186.
 — — aus Dioxyaceton oder Glycerinaldehyd *II* 389.
 — Isomerisierungen *I* 267.
 — Isomerisierung zu Saccharinsäuren *I* 259.
 — Hydrierung zu Hexiten *II* 646; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 n-Hexylalkohol, Bldg. aus CO und H_2 *I* 743.
 Hintereinanderschaltung von Metallkatalysatoren *I* 521.
 Huminsubstanzen, Entstehung bei der Autoxydation von Polyphenolen *I* 527f.
 Hochdruckhydrierung s. Hydrierung.
 Hofmannscher Abbau, Pinakonelektrodenwanderung *I* 28.
 — — als anionotrope Rk. *I* 20 Anm. 6.
 Holzkohle s. Kohle.
 Homophthalsäureanhydrid, Kondensat. mit Benzaldehyd zum Lacton der α -Oxybenzylhomophthalsäure *II* 403.
 Hydantoine, Autoxydation *I* 531.
 — Kondensat. mit aromatischen Aldehyden *II* 434.
 Hydracrylsäure, Dissoziationskonstante *I* 70.
 Hydratation (Hydratisierung) s. Wasseranlagerungen.
 Hydrazin(hydrat), Wasserstoffdonator bei katalytischer Hydrierung *I* 771.
 Hydrazobenzol, Bldg. aus Nitrobenzol und H_2 *I* 733.
 — — aus Azobenzol und H_2 *I* 731.
 — — — — und Alkoholat *I* 800.
 — Umlagerung zu Benzidin *I* 94, 287.
 Hydrazobenzole, 4- oder 4,4'-substituierte, Umlagerung zu 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diaminodiphenylen *I* 287.
 Hydrazone, sterische Isomerisation *I* 225.
 — Abspaltung von Stickstoff *II* 192.
 Hydrazonperoxyde, Entstehung bei der Autoxydation der Aldehyd-phenylhydrazone *I* 533.
 Hydrierung, Verfahren *I* 649; *II* 645.
 — Apparate zur Hydrierung in der gasförmigen und flüssigen Phase *I* 650.

- Hydrierung mit H_2 , Wichtigkeit in der heutigen Praxis *I* 624.
- — — sterischer Verlauf *I* 749.
- — — unter Hochdruck *II* 627.
- — — von Kohlen, Ölen und Teeren *II* 628.
- an Pd, Hypothese des Reaktionsverlaufs *I* 774f.
- Nickel-Katalysator ohne Dehydrierwirkung *I* 611.
- mit Hydrazinhydrat als H_2 -Donator *I* 771.
- mit $CO + H_2O$ *I* 773f.
- mit Ameisensäure als Wasserstoffdonator *I* 775.
- Einfluß von Peroxyden *I* 152.
- Nebenreaktion bei Dehydrierung *I* 605, 606.
- von Kohle zu Benzin und höher-siedenden KW-stoffen *II* 618, 628.
- von Ölen zu Benzin und höhersiedenden KW-stoffen *II* 618, 624, 625.
- von Teeren zu Benzin und höhersiedenden KW-stoffen *II* 618, 625.
- von Kohlenoxyd *II* 619, 630, 631.
- — — drucklose *II* 631.
- — — zu KW-stoffen *II* 624.
- — — zu Methanol *II* 618, 624, 625, 628.
- — — zu höheren aliphatischen Alkoholen *II* 618, 624.
- von Olefinen *I* 153.
- von Acetylen *II* 618, 638.
- von Acetylen-KW-stoffen *II* 618.
- von aromatischen Nitro-Verbb. *II* 618.
- von Nitrobenzol *II* 618, 646.
- von Naphthalin *I* 153, 618, 628, 646.
- von Phenol zu Cyclohexanol *II* 618, 628.
- von Phenolen *II* 646.
- von Carbonylverbb. *II* 618.
- von Acetaldehyd *II* 618, 640.
- von Crotonaldehyd *II* 618.
- von Aceton zu Isopropylalkohol *II* 646.
- von Aldol *II* 618.
- von Stearinsäure zu Octadecylalkohol *II* 628.
- von Dicarbonsäuren *II* 637.
- von Hexosen und Polysacchariden zu Hexiten *II* 646.
- von Fetten *II* 618, 635.
- zum Zwecke der Elementaranalyse *II* 599.
- Hydrierungswärme bei der Hydrierung mit H_2 *I* 646.
- Hydrindene, Bldg. aus Inden durch Hydrierung *I* 694.
- Hydrobenzamid, Cyclisierung zu Amarin *I* 279.
- Hydrobenzoin, Umwandlung in Diphenylacetaldehyd *II* 199.
- Hydrobenzoine, Umlagerungen *II* 199.
- Hydrochinon, Bldg. aus Phenol *I* 591.
- — aus Benzochinon und H_2 *I* 715.
- Hydrochinon, Autoxydation *I* 526, 528.
- Oxydation mit H_2O_2 über Chinon zu Maleinsäure *I* 593.
- — mit Chlorat zu Chinhydrin *I* 597.
- — mit Chloraten zu Chinon *I* 600.
- Red. von Nitrotoluol durch — und Alkali *I* 789.
- Hydrierung mit H_2 *I* 708.
- Anlagerung an Olefine *II* 353.
- Aroylierung *II* 472.
- Kondensat. mit Formaldehyd zu 2,5-Dioxyethylhydrochinon u. 2,3,5,6-Tetraoxyethylhydrochinon *II* 527; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Hydrochinondibenzoat, Diacylierung nach Friedel-Crafts *II* 483.
- Hydrochinondiessigsäure, Kondensat. mit Glykolen *II* 544.
- Hydrochinone, Redoxreaktion mit Chinonen *I* 780.
- Hydrolyse von Acetalen *II* 309.
- von Estern *I* 181; *II* 325.
- von Orthoestern *II* 338.
- von Lactonen *II* 336.
- von Fetten *II* 617.
- von niederpolymeren Kohlehydraten *II* 617.
- von Cellulose *II* 617.
- oxydative, von Alkylhalogeniden *II* 249.
- Hydroperoxyd s. Wasserstoffperoxyd.
- Hydroperoxyde, organische, Abspaltung von Sauerstoff *II* 197.
- — Dehydratation unter Bldg. von Aldehyden oder Ketonen *II* 179.
- Hydropolymerisation, Definition *I* 349.
- von Isobuten *I* 374, 377, 378.
- von Acetylen *I* 407.
- Hydroxamsäuren, Acylderivate, Lossensche Umlagerung *I* 284.
- Hydroximsäuren, sterische Isomerisation *I* 225.
- Beckmannsche Umlagerung *I* 284.
- Acylderivate, Lossensche Umlagerung *I* 284.
- Hydroxonium-Ion s. Proton, Wasserstoff-Ion.
- Hydroxosäuren, Anlagerungsfähigkeit an die Doppelbindung *II* 10, 39.
- Hydroxylamin, Aminierung mit — *II* 257.
- Hydroxylaminderivate, Autoxydation *I* 533.
- Hydroxylgruppen, in der Säure-Basen-Katalyse *I* 23—28.
- Wanderung *I* 280.
- aromatische, Anlagerung an aufgespaltene Cycloparaffine *II* 400.
- — — an Senföle *II* 398.
- — — an die $N=C$ -Dreifachbindung *II* 400.
- Hydrozimmtalkohol, Bldg. aus Zimtsäureäthylester und H_2 *I* 724.
- Hydrozimsäure, Bldg. aus Phenylpropionsäure und H_2 *I* 722.

- Hydrozimsäureäthylester, Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 55.
- Hydrozimsäurenitril, Hydrierung mit H_2 *I* 729.
- Hypohalogenite (Unterhalogenige Säuren), Halogenierung mit — *II* 235.
- Idozuckersäure, Bldg. durch Oxydation von Muconsäure mit Chloraten *I* 599.
- Imidazol, Jodierung mit Hypojodit *II* 235 Anm. 4.
- Imine, Anlagerung von Acetylen unter Bldg. von N-Vinyl-verb. *II* 124.
- von Blausäure an — von der allgemeinen Formel $R_1R_2C:NH$ *II* 396.
- von β -Ketosäurenitrilen, Bldg. bei der Dimerisation von Nitrilen *II* 399.
- heterocyclische, Anlagerung an Vinylsulfoxyde und Vinylsulfone *II* 122.
- — — an α, β -ungesätt. Carbonsäuren *II* 121.
- Iminoäther, Bldg. aus Nitrilen und A. *II* 90.
- Umsetzung mit A. zu Orthoestern *II* 337.
- Iminoester, Isomerisierung zu Säureamiden *I* 296.
- Iminoformylcarbylamin, Bldg. bei der Dimerisation von Blausäure *II* 399.
- Indandion-(1,3), Bldg. durch innermol. Esterkondensat. *II* 463.
- Kondensat. mit Äthoxymethylenacetessigester *II* 466.
- Indandione, Bldg. aus Acenaphthen oder Naphthalin und Alkylmalonylchloriden *II* 434.
- Indanone, Bldg. aus β -Chlorpropionsäure und KW-stoffen *II* 482.
- — aus Zimtsäurechloriden *II* 355.
- Inden, Polymerisation *I* 446.
- — durch konz. Schwefelsäure *I* 333.
- Hydrierung mit H_2 *I* 694.
- Kondensat. mit Aldehyden und Ketonen *I* 134.
- Indigo, Bldg. aus o-Nitrobenzaldehyd *I* 794.
- — aus o-Nitrophenylmilchsäureketon *I* 795.
- Entfärbung mit H_2O_2 *I* 591.
- — mit Chloraten *I* 597.
- Red. durch organ. Substanzen *I* 781.
- Indol, Bldg. aus Anilin und Acetylen *II* 125, 126, 560.
- — aus Methyl-o-toluidin *II* 494.
- — aus o-Amino-phenyläthylalkohol *II* 56.
- Polymerisation *I* 450.
- Hydrierung mit H_2 *I* 701.
- Jodierung mit Hypojodit *II* 235 Anm. 4.
- Bldg. von N-Vinyl-indol durch Anlagerung von Acetylen *II* 124.
- Anlagerung an α, β -ungesätt. Carbonsäuren *II* 121.
- Indol, Rk. mit Diazoessigester *II* 502.
- Indolderivate, Bldg. aus Phenylhydrazonen *II* 195.
- Kondensat. mit Oxalester *II* 462.
- in β -Stellung unsubstituiert, Kondensat. mit Orthoameisensäureester *II* 466.
- Indol-essigsäure-(3) (Heteroauxin), Bldg. aus Diazoessigester und Indol *II* 502.
- Indopheninreaktion *II* 414.
- Indophenol, Bldg. aus p-Phenylendiamin und Phenol *I* 597.
- Indophenole, Bldg. *I* 593.
- Indoxanthinsäure, Indigosynth. *I* 794.
- Indoxylsäure, Indigosynth. *I* 794.
- Induktion, elektrostatische, durch Einführung von Substituenten *I* 18.
- Induktionsperiode bei der Anlagerung von Alkalimetall an ungesätt. Verb. *II* 128.
- bei der Formaldehydkondensat. *I* 186.
- Induktionszeit bei Autoxydationen *I* 486.
- Infrarotabsorption, Hochpolymerer *I* 312.
- Inhibitoren s. im Katalysatorenverzeichnis unter Stabilisatoren.
- Inkubationsperiode bei der Polymerisation der Olefine durch Alkalimetalle *I* 124.
- Inosit, Oxydation mit H_2O_2 zu Rhodizonsäure *I* 590.
- Inversion des Rohrzuckers *I* 89.
- Ionen, reaktionsvermittelnde, nach v. Euler *I* 45.
- Ionenreaktionen, Mechanismus *I* 75.
- Ionisation durch Komplexbldg. mit dem Katalysator bei Anlagerungsrrkk. ungesätt. Verb. *II* 9.
- Ionisierungsgeschwindigkeit, Messung durch D-H-Austauschrk. *I* 19.
- Ionogene Reaktionen bei Anlagerungen an die Doppelbindung *II* 8.
- Ionotropie *I* 20.
- Isaconitsäureester, Umwandlung in Cyclobutanderivate *II* 347.
- Isatid, Autoxydation *I* 179.
- Dehydrierung durch Methyleneblau *I* 179.
- Isatin, Bldg. aus o-Nitrophenylpropionsäure und Lauge *I* 794.
- — aus Cyanformaniliden *II* 400.
- Ketolkondensat. mit Aceton *II* 373; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Isatine, Bldg. aus Diärylaminen und Oxalylchlorid *II* 483.
- Bldg. aus Trichloracetylaryllaminen oder aus Aryloxaminsäurechloriden nach Friedel-Crafts *II* 484.
- Isatogensäureester, Indigosynth. *I* 794.
- Isaton, Bldg. aus Cyanformaniliden *II* 400.
- Isoamylalkohol, Bldg. aus CO und H_2 *I* 742.
- — aus Ameisensäureisoamylester *II* 216.
- Lösungsm. bei der Hydrierung mit H_2 *I* 635.

- Isoamylalkohol, Dehydratation *II* 169, 171, 172.
 Isoamylamin, thermische Zersetzung *II* 194.
 — Dehydrierung *I* 728.
 Isoamylbenzol, Bldg. aus Methylcyclobutan und Benzol *II* 401.
 Isoamylen, Bldg. aus Diisoamylamin durch thermische Zers. *II* 194.
 — Geschwindigkeit der Hydrierung mit H_2 *I* 638.
 — Anlagerung von Phenolen *II* 353.
 — — von Phosgen *II* 358.
 Isoamylformamid, thermische Zers. *II* 213.
 Isoamylmercaptan, thermische Zers. zu Diisoamylsulfid und Amylen *II* 197.
 Isoazoxyverbindungen, Bldg. bei der Red. von Nitroverb. mit Äthanol und NaOH *I* 787.
 Isoborneol, Umlagerung, Einfluß des Lösungsm. *I* 75.
 — Isomerisierung zu Borneol *I* 210.
 — Gleichgewicht mit Borneol und Camphenhydrat *I* 85.
 — Umwandlung in Camphen *I* 90; *II* 208.
 — Oxydation zu Campher *I* 563; *II* 208.
 Isobornyläther, Bldg. aus Camphen *II* 74.
 Isobornylchlorid, Bldg. aus Camphenhydrochlorid *II* 206.
 — Racemisierung *I* 208.
 — Umwandlung in tertiäres Camphenhydrat *II* 207.
 Isobornylester, Bldg. aus Pinen oder Camphen und Carbonsäuren *II* 95.
 — Racemisierung *I* 208.
 Isobutan, Bldg. aus Methylcyclopropen und H_2 *I* 683.
 — Dehydrierung *I* 613.
 — Kondensat. mit Olefinen *II* 634.
 Isobutanol s. Isobutylalkohol.
 Isobuten (Isobutylen), Bldg. aus Isobutylbromid *II* 188.
 — — aus Butylalkoholen *II* 167, 172.
 — — aus Trimethylsigsäurechlorid *I* 88.
 — Polymerisation *I* 373.
 — — durch Floridin *I* 332.
 — unkatalysierte Dimerisation *I* 316.
 — Dimerisationsprodukte *I* 353, 364.
 — Mischpolymerisation *I* 381, 382, 417.
 — — mit SO_2 *I* 476.
 — — mit Butadienen und anderen organischen Verb. *I* 471.
 — Oxydation mit H_2O_2 zu Isobutylenglykol *I* 595.
 — Hydrierung an Ni *I* 680.
 — Mechanismus der Wasseranlagerung *I* 32.
 — Addition von HBr *I* 160.
 — Anlagerung von aromatischen KW-stoffen *I* 384; *II* 352.
 — — von Phenolen *II* 353.
 — — von Chlormethyläthern *II* 357.
 — — von Thioglykolsäure *I* 162; *II* 113; s. a. Katalysatorverzeichnis.
 Isobutenyl-p-kresyl-ke-ton, Isomerisierung zu 2,2,6-Trimethylchromanon *I* 270.
 Isobuttersäure, Aldolkondensat. mit Benzaldehyd *II* 375.
 Isobuttersäureäthylester, thermische Zers. *II* 183.
 — Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 55.
 Isobuttersäureamid, Dehydratation *II* 179.
 Isobuttersäureester, Kondensat. mit sich selbst und mit anderen Estern *II* 453, 454.
 Isobutylacetat s. Essigsäureisobutylester.
 Isobutylalkohol, Bldg. aus CO und H_2 *I* 743; *II* 630.
 — Dehydratation *II* 167, 172.
 Isobutylbromid, Abspaltung von Bromwasserstoff *II* 188.
 Isobutylen s. Isobuten.
 Isobutylenglykol, Bldg. aus Isobutylen durch Oxydation mit H_2O_2 *I* 595
 Isobutylthioglykolsäure, Bldg. aus Isobutylen und Thioglykolsäure *II* 113.
 Isobutyraldehyd, Disproportionierung *I* 811.
 — Anlagerung an Olefine *II* 348.
 — Aldolkondensat. mit Formaldehyd *II* 367.
 Isobutyraldol, Spaltung *II* 363.
 Isobutyromesitylen, Aldolkondensat. mit Formaldehyd *II* 368.
 Isobutyronitril, Bldg. aus Isobutyraldehyd-phenylhydrazon *II* 196.
 Isobutyrophenon, Anlagerung an Olefine *II* 348.
 Isobutyrylchlorid, thermische Zers. *II* 211.
 Isobutyrylessigester, Kondensat. mit Benzalmalonester *II* 455.
 Isochavibetol bei der Oxydation von Iso-safrol mit Nitrobenzol *I* 797.
 Isochinolin, Hydrierung mit H_2 *I* 702.
 Isocrotonsäure, Bldg. aus Tetrölsäure *I* 752.
 Isocyanate (Isocyan säureester), Polymerisation *I* 459.
 — Mischpolymerisation mit Dimethylketen *I* 470.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 729.
 — Anlagerung von Verb. mit aktiven Methyl-, Methylene- oder Methingruppen *II* 397.
 — — von A., Phenolen, Weinsäureestern und 1,3-Dicarbonylverb. *II* 81.
 — — von HCN *II* 396.
 — — von Cyanamid oder aromatischen Aminen *II* 122.
 Isocyanurate, Bldg. *I* 459.
 Isoeugenol, Polymerisation *I* 442.
 — Oxydation zu Vanillin *I* 562, 796.
 — — — mit H_2O_2 *I* 593.
 — — — mit Chlorat *I* 597.
 Isoeugenolacetat, Oxydation mit H_2O_2 zu Acetylvanillin *I* 594.

- Isoeugenolmethyläther, Polymerisation *I* 443.
- Oxydation mit H_2O_2 zu Veratrumaldehyd *I* 594.
- γ -Isoheptensäure, Mechanismus der Lactonbildung. *I* 33.
- Isohexen-(1), Polymerisation *I* 371.
- Isokohlenwasserstoffe, aliphatische, Bldg. aus normalen aliphatischen KW-stoffen *II* 618.
- Isomenthol, Isomerisierung zu Menthol *I* 210.
- cis-, trans-Isomerie bei Äthylenderivaten *I* 212, 751.
- bei cyclischen Verbb. *I* 202, 751, 753.
- bei Stickstoffverbb. *I* 221.
- bei Komplexverbb. *I* 227.
- Versuche über Dehydrierungsgeschwindigkeit *I* 608, 610.
- Isomerisation (Isomerisierung) durch Verschiebung von Mehrfachbindungen *I* 228—241.
- bei Red. mit P + HJ *I* 777.
- unter Wanderung von Wasserstoff *I* 264—271, 278, 292, 296, 301.
- — — von Halogen *I* 254—259, 279, 271.
- — — der Hydroxyl- bzw. Sauerstoffgruppe *I* 259—263, 272, 280.
- — — von Alkyl- und Arylgruppen *I* 241—254, 272, 285, 293, 296.
- — — der Arylgruppe *I* 301.
- — — der Acylgruppe *I* 274—277, 298, 302.
- — — der Acyl-, Nitroso-, Nitro-, Sulfonsäure-Gruppe, des Halogenanions in Diazoniumhalogeniden und des Rhodanions in Diazoniumrhodaniden *I* 288—290.
- — — des Esterrestes ($\cdot O \cdot CO \cdot R$), der an Kohlenstoff gebundenen Acylgruppe ($\cdot CO \cdot R$) und der Sulfonsäuregruppe ($\cdot SO_3H$) *I* 263.
- — — stickstoffhaltiger Gruppen *I* 290.
- — — der Acetyl- oder der Phosphorsäure-Gruppe *I* 295.
- von acycl. KW-stoffen *II* 494.
- von n-Paraffinen *II* 494, 618, 635.
- sterische, bei Kohlenstoffverbb. *I* 193 bis 220.
- — bei optisch aktiven Verbb. mit molekularer Asymmetrie *I* 226.
- — bei alicyclischen, mehrkernigen KW-stoffen *I* 246.
- — bei Schwefel (Selen-, Tellur)-Verbb. *I* 226.
- — bei Stickstoffverbb. *I* 220—226.
- — bei Komplexverbb. *I* 227.
- s. a. Umlagerungen, sterische oder strukturelle.
- Isonitrile, Hydrierung mit H_2 *I* 728.
- Isonitrosoaceton, Rk. mit aromatischen Diazoniumsalzen *II* 505.
- Isoocten-(1), Polymerisation *I* 372.
- Isoparaffine, Bldg. durch katalytische Isomerisation *II* 618, 635.
- Kondensat. mit Olefinen *II* 617, 634.
- Isopolymerisation, Definition *I* 348.
- von Äthylen und seinen Homologen *I* 364.
- Isopren, Bldg. aus Trimethylenbromid *II* 188.
- — aus 2,4-Dibrom-2-methyl-butan *II* 188.
- — aus asymmetrischem Dimethylallen oder Isopropylacetylen *I* 240.
- — aus 3-Methyl-buten-(1)-ol-(3) *II* 176.
- — aus 1-Methyl-cyclobutanol *II* 177.
- — aus 2-Methyl-butandiol-(1,3) *II* 173.
- — aus 2-Methyl-butylenoxyd-(1,2) *II* 174.
- Infrarotabsorption *I* 312.
- Polymerisation *I* 116, 125, 418.
- — durch Lithium *I* 118.
- — durch Natrium *I* 122 Anm. 2.
- — an Natriumoberflächen in der Dampfphase *I* 125.
- — Stabilisatoren *I* 337.
- — Wärmebedarf *I* 314.
- Mischpolymerisation *I* 417.
- — mit SO_2 *I* 478.
- — mit Isobuten *I* 471.
- Anlagerung von Ammoniak und Aminen *II* 120.
- — von Methanol unter Bldg. von 2-Methyl-butenol-methyläther *II* 76.
- — von Essigsäure *II* 97.
- Isoprenoxyd, Polymerisation *I* 466.
- Isopropenylbenzol (α -Methylstyrol), Polymerisation *I* 320, 440.
- Mischpolymerisation mit Skatol *I* 469.
- Isopropyläthylen s. 3-Methyl-buten-(1).
- Isopropylalkohol, Bldg. aus CO und H_2 *I* 742.
- — aus Aceton mit H_2 *I* 709; *II* 646.
- — — — — an Zinkchromit *I* 675.
- Lösungsm. bei der Hydrierung mit H_2 *I* 635.
- Dehydrierung an Rhenium *I* 649.
- — zu Aceton *II* 618, 646.
- Red. von Nitrobenzol durch — *I* 785.
- Dehydratation *II* 165, 168.
- Isopropylamin, Bldg. aus Acetonoxim und H_2 *I* 731.
- Isopropylchlorid, Mechanismus der HCl-Abspaltung und der Hydrolyse *I* 31.
- 1-Isopropyl-cyclohexen-(1), Bldg. aus 1,1-Dimethyl-cycloheptanol-(2) *II* 205.
- — aus 1-Methyl-1-[α -oxäthyl]-cyclohexan *II* 205.
- Isopropylcyclopentanpinakon s. 1-[α -Oxy-isopropyl]-cyclopentanol-(1).
- 1-Isopropyl-cyclopenten-(1), Bldg. aus 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(2) *II* 205.
- Isopropylmercaptan, Gleichgewicht im System mit Propylen und Schwefelwasserstoff *II* 197.

- Isopulegol, Bldg. aus Citronellal *I* 268; *II* 364.
- Isosafrol, Polymerisation *I* 442.
- Oxydation zu Vanillin *I* 797.
- — mit H_2O_2 zu Piperonal *I* 593, 594.
- Isostilben, Bldg. aus Tolan *I* 752.
- Isomerisation zu Stilben *I* 166.
- — — durch Alkalimetalle *I* 106.
- Isothiohydantoin, Bldg. aus Rhodanacetamid *I* 301.
- Isovaleraldehyd, Bldg. aus Ameisensäureisoamylester *II* 216.
- Disproportionierung *I* 811.
- Hydrierung mit H_2 *I* 710.
- Anlagerung an Olefine *II* 348.
- Aldolkondensat. mit Formaldehyd *II* 368.
- Isovaleraldoxim, Dehydratation *II* 179.
- Isovaleriansäureäthylester, Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 55.
- Isovaleriansäureamid, Dehydratation *II* 179.
- Isovaleronitril, Bldg. aus Isovaleraldoxim *II* 179.
- — aus Isovaleraldehyd-phenylhydrazon *II* 196.
- — aus Isoamylamin *I* 728; *II* 194.
- — aus Diisoamylamin durch thermische Zers. *II* 194.
- Hydrierung mit H_2 *I* 729.
- Isovalerolchlorid, thermische Zersetzung *II* 211.
- Isoxazol, Isomerisierung zu Cyanacetaldehyd *I* 271.
- Isoxazole, Bldg. aus Oximen von Acetylenaldehyden *I* 271.
- Itaconsäure, Hydrierung mit H_2 *I* 718.
- Jodacetylene, Bldg. aus Acetylenen und Jodstickstoff bzw. J und NH_3 *II* 236.
- Jodbenzol, Rk. mit Quecksilberalkylen *I* 134.
- Jodid-Jodat-Lösung, Jodausscheidung *I* 89.
- Jodierung mit Chlorjod *II* 238.
- mit Jodstickstoff bzw. J und NH_3 *II* 236.
- mit Schwefeljodür in Gegenwart von Salpetersäure *II* 237.
- mit Dichlorharnstoff und Alkalijodiden *II* 236.
- durch Einw. von HJ auf Alkylhalogenide *II* 240.
- — von Jod auf A., Äther, Ester, Acetale *II* 241.
- durch Kochen der Methylmercapto-Verbb. mit HJ *II* 245.
- unter Ersatz der Carboxylgruppe durch Jod *II* 246.
- durch Einw. von Jod auf aromatische Quecksilber- oder Grignard-Verbb. *II* 246.
- s. a. Halogenierung.
- Jodoform, Bldg. neben Äthylchlorid aus Äthyljodid und Chloroform *I* 85.
- Jodoformreaktion *II* 235.
- Jodpentafluorid, Umhalogenierung von Tetrachlorkohlenstoff *II* 239.
- Jodstickstoff, Jodierung mit — *II* 236.
- Jodwasserstoffsäure, Umhalogenierung mit — *II* 240.
- Rk. mit A. *II* 241.
- α -Jonan, Bldg. aus Jonon-hydrazon *II* 193.
- Jonon, Bldg. aus Pseudojonon *I* 253.
- β -Jonon, Anlagerung von Acetylen zu Äthynyl- β -jonol *II* 366.
- Jononhydrazon, Umwandlung in α -Jonan *II* 193.
- K_M -Konstante bei der viskosimetrischen Molgewichtsbestimmung *I* 307.
- Kalium, Anlagerung an ungesätt. oder aromatische KW-stoffe *II* 128.
- Kaliumamid, Rk. mit Alkylhalogeniden *II* 258.
- Kaliumcyanid, Anlagerung an γ -Lactone *II* 402; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Kampfer s. Campher.
- Karbonsäuren s. Carbonsäuren.
- Katalysatoren s. Katalysatorenverzeichnis.
- Katalyse s. Katalysatorenverzeichnis.
- Kationotropie *I* 20.
- Kautschuk, Infrarotabsorption *I* 312.
- Thermodynamik der Polymerisation *I* 315.
- Lichtpolymerisation von Lsgg. *I* 158.
- Chlorierung *II* 648.
- Vulkanisation *II* 569.
- — mit Peroxyden *I* 159.
- Vermeidung von Kautschukstopfen an heißen Stellen von Hydrierungsapparaturen *I* 651.
- synthetischer, Bldg. durch Polymerisation von Butadien *II* 618.
- Keimbildung, bei Radikalketten (Theorie der Polymerisation von Olefinen durch Alkalimetalle) *I* 120.
- bei der Polymerisation der Diolefine durch Natrium *I* 125.
- Kernalkylierung von Phenolen und Phenoläthern *II* 406.
- bei aromatischen Aminien *I* 285; *II* 407.
- Ketale, Bldg. aus substituierten Acetylenen und Alkoholen *II* 86.
- — aus Mercaptolen *II* 307.
- — aus Aldehyden und Alkoholen durch azeotrope Destillation *II* 306.
- — aus Ketonen und Alkoholen *II* 305.
- Keten, Bldg. aus Aceton *II* 219.
- — aus Essigsäureanhydrid *II* 513.
- Polymerisation *I* 458.
- Anlagerung von Halogenwasserstoff *II* 31.
- — von Milchsäureester *II* 80.
- Acylierung von Ammoniak oder Aminen mit *II* 261.
- Ketenacetal, Polymerisation *I* 459.

- Ketene, Anlagerung von CO_2 *II* 359.
 — — von Alkoholen und Phenolen *II* 80.
 — — von organischen Säuren zu Säureanhydriden *II* 342.
 — Veresterung mit — *II* 324.
 Ketimid-Enamin-Tautomerie *I* 278.
 Ketimide, Darst. aus Ketonen und NH_3 *II* 554.
 Ketoaldehyde, Keto-Enol-Tautomerie *I* 264.
 — Cannizzaro-Rk. von α - — *I* 809f.
 Ketocarbonsäureester, Bldg. von ungesätt.
 — durch Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit Acetessigester *II* 440.
 — Cyclisierung *II* 415.
 Ketocarbonsäuren, Decarboxylierung *II* 213.
 β -Ketocarbonsäuren, Bldg. aus substituierten Acetylen-carbonsäuren *II* 64.
 — Keto-Enol-Tautomerie *I* 264.
 — Decarboxylierung *II* 209.
 γ -Ketocarbonsäuren, Umsetzung zu ungesätt. Lactonen *II* 335.
 Keto-Enol-Tautomerie *I* 264.
 2-Ketogluconsäure, Bldg. aus Glucose *I* 590.
 5-Ketogluconsäure, Oxydation zu Trioxylglutarsäure, Weinsäure, Oxalsäure und CO_2 *I* 602.
 α -Ketogluconsäuren, Cyclisierung *I* 269.
 Ketole, Bldg. durch Kondensat. von Aldehyden mit Ketonen oder von Ketonen untereinander *II* 362.
 — — — — — mit Acetessigester *II* 440.
 α -Ketole, Bldg. durch Acyloinkondensat. *II* 382—386.
 — Isomerisierung v. — $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{R}'$ zu $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$ *I* 266.
 — thermische Zers. *II* 176.
 — Oxydation mit Kupferoxyd zu α -Diketonen *I* 603.
 Ketonkondensation *II* 372—374.
 — Geschwindigkeit *II* 370, 372.
 Ketonchlorimine, Umlagerung *I* 280.
 Ketone, Bldg. aus CO und H_2 *I* 743.
 — — — — — technisch *II* 619.
 — — — — — und KW-stoffen *II* 393.
 — — — — — und Paraffinen oder Cycloparaffinen *II* 479.
 — — durch Oxydation von Olefinen *I* 562.
 — — aus mono- und disubstituierten Acetylenen durch Anlagerung von W . *II* 62, 64.
 — — bei der Oxydation ungesätt. Hydroaromaten und Terpene *I* 497f.
 — — aus Säureanhydriden, Estern, Aldehyden, Alkoholen, Äthern und Acetylen *II* 507.
 — — durch Dehydrierung von Alkoholen *II* 646.
 — — aus niederen einwertigen Alkoholen *I* 562.
 — — aus ungesätt. Alkoholen *I* 267.
 Ketone, Bldg. durch Umlagerung aus di- und trisubstituierten Acetaldehyden *I* 251.
 — — aus Ketonen und Diazomethan *II* 501.
 — — aus Carbonsäuren *II* 506.
 — — — — — Einfluß der Darst. des Katalysators *II* 507.
 — — aus aromatischen Säuren, aus höheren Fettsäuren *II* 511.
 — aus aliphatischen und aromatischen Monocarbonsäuren *II* 208, 508.
 — — aus Säureestern *II* 183, 513.
 — — aus Essigester und Phenol *II* 465.
 — — aus Säureanhydriden *II* 512.
 — — aus Dicarbonsäureanhydriden *II* 402.
 — — aus Säurechloriden, Säureanhydriden oder Säuren und KW-stoffen *II* 480.
 — — aus Säurechloriden oder -anhydriden und KW-stoffen nach Friedel-Crafts *II* 492.
 — — aus Acetylen-natrium-verb. und Säurebromiden *II* 469.
 — — aus Phosgen und aromatischen KW-stoffen *II* 479.
 — — aus Oxycarbonsäuren durch Abbau mit H_2SO_4 *II* 256.
 — Mechanismus der Bldg. aus Äthylenoxyden *I* 28.
 — Polarisation durch Komplexbldg. *I* 91.
 — Enolisierung, Mechanismus *I* 46 Anm. 4, 47 Anm. 2.
 — Umwandlung in KW-stoffe über die Hydrazone *II* 192.
 — Polymerisation *I* 451.
 — thermische Zers. *II* 217.
 — Oxydation in der Gasphase *I* 562.
 — — durch O_2 *I* 143, 506.
 — — mit H_2O_2 *I* 593.
 — — mit Chloraten *I* 599.
 — — von cyclischen — zu Lactonen *II* 335.
 — Bldg. polymerer Peroxyde bei der Oxydation *I* 144.
 — Oxydation durch — und Al-tert.-Butylat *I* 803.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 640, 709.
 — — — — — Geschwindigkeit *I* 750.
 — — — — — Apparatur *I* 656.
 — — — — — zu Alkoholen an Cu *I* 672.
 — Red. durch Alkoholat *I* 802.
 — — durch Alkoholate *I* 805f.
 — — mit Na-Isopropylat *I* 805.
 — — mit Al-Isopropylat *I* 804, 806.
 — Mechanismus der Halogenierung *I* 37, 45—50.
 — Darst. von Ketimiden aus — und NH_3 *II* 554.
 — — von Tetrazolen aus — und Stickstoffwasserstoffsäure *II* 561.
 — Anlagerung an Olefine *II* 348.
 — — von Acetylen *II* 366.
 — Kondensat. mit Cyclopentadien, Inden und Fluoren *I* 134.

- Ketone, Kondensat. mit Phenolen II 418.**
 — Aldolkondensat. mit Formaldehyd II 367—369.
 — Ketolkondensat. II 372—374.
 — Selbstkondensat. II 435.
 — Kondensat. mit anderen Ketonen II 437, 438.
 — — mit Nitrilen II 442.
 — Anlagerung von Carbonsäuren und Estern II 374—377.
 — Kondensat. mit Malonsäure zu β -Lactonsäuren II 441.
 — Anlagerung von Schwefelkohlenstoff II 395.
 — Kondensat. mit aromatischen Aminen zu Schiffischen Basen II 555.
 — — mit Aldehyden und sek. Aminen zu β -Ketobasen II 438.
 — — mit o-Aminobenzaldehyd zu Chinolinen II 562.
 — — mit Aminoketonen zu Pyrrolderivaten II 559.
 — Rk. mit Diazomethan II 501.
 — aliphatische, Bldg. aus Dihalogenverbb. II 249.
 — — durch Dehydrierung von sek. aliphatischen A. I 709.
 — — Isomerisierung zu cyclischen Alkoholen I 268.
 — — Kondensat. mit Aldehyden zu α, β -ungesätt. Ketonen II 432.
 — — mit reaktionsfähiger Methylengruppe, intramolekulare Abspaltung von W. II 431.
 — — aliphatisch-aromatische, Bldg. aus Säureanhydriden II 513.
 — — — durch Kondensat. von aliphatischen Carbonsäuren mit aromatischen KW-stoffen II 421.
 — — mit sekundärer oder tertiärer Alkylgruppe, Isomerisierung unter gegenseitigem Platzwechsel von Alkyl und Aryl I 252.
 — — aromatische, Wanderung der Acylgruppe I 264.
 — — intramolekulare Kondensat. II 414.
 — — von kondensierten Ringsystemen, Kondensat. mit Glycerin II 411.
 — — mit reaktionsfähiger Methylengruppe, intramolekulare Abspaltung von W. II 430.
 — — cyclische, Bldg. durch intramolekulare Kondensat. von aromatischen Carbonsäuren II 422.
 — — — aus Dicarbonsäuren II 512.
 — — Isomerisierung unter Wanderung von Alkyl- bzw. Arylgruppen oder unter Ringsprengung I 252.
 — — Kondensat. mit Aldehyden zu α, β -ungesätt. Ketonen II 432.
 — — Rk. mit Diazomethan II 502.
 — — heterocyclische, Kondensat. mit Benzol II 414.
 — — — mit Aldehyden II 434.
 — — — mit Aceton II 438.
- Ketone, heterocyclische, Kondensat. mit Thiophen II 414.**
 — optisch aktive, Racemisierung I 195, 202, 203.
 — ungesättigte, Bldg. aus tertiären Acetylenalkoholen II 63.
 — — Isomerisierung unter Verschiebung der Doppelbindung I 231, 236.
 — — — unter Ringschluß I 252.
 — — Arylierung II 504.
 — — Anlagerung aromatischer KW-stoffe II 353, 354.
 — — — von Alkoholen, Phenolen, Säuren, Mercaptanen, Thiophenolen, Thio-säuren und Sulfinsäuren an die Doppelbindung II 77.
 — — α, β -ungesättigte, Bldg. durch Kondensat. von Ketonen mit Aldehyden II 432.
 — — Oxydation mit H_2O_2 I 595.
 — — Hydrierung mit Wasserstoff I 764.
 — — — — — sterischer Verlauf I 767.
 — — Hydrolyse II 219.
 — — Anlagerung von Ammoniak und Aminen II 120.
 — — — von Schwefelwasserstoff an die Doppelbindung II 107.
 — — — von Schwefeldioxyd oder Natriumbisulfid II 114.
 — — — von Mercaptanen an die Doppelbindung II 111.
 — — — von Malonester u. ä. II 349.
- Ketonmercaptale s. Mercaptale.**
 α -Ketonsäureester, Red. durch Alkoholate I 803.
 β -Ketonsäureester, Bldg. durch Esterkondensat. II 448.
 — Mechanismus der Säurespaltung I 38.
 — Anlagerung an Acetylenen II 359.
- Ketonsäuren, Bldg. bei der Paraffinoxydation zu Fettsäuren II 638.**
 — — durch Anlagerung von aromatischen Verbb. an Säureanhydride 2-basischer Säuren II 402.
 — — aus Anhydriden oder Chloriden von Dicarbonsäuren und KW-stoffen nach Friedel-Crafts II 485, 486.
 — — von α - aus β, γ -ungesätt. α -Oxycarbonsäuren I 268.
 — Kondensat. mit aromatischen KW-stoffen II 415.
- α -Ketonsäuren, Bldg. II 439.
 — Autoxydation I 543.
 — Decarboxylierung I 177.
 — Übergang von γ - oder δ - in heterocyclische (O-) Verbb. I 292.
- α -Ketonsäurenitrile, Dimerisation II 390.
 β -Ketonsäurenitrile, Bldg. durch dimolekulare Esterkondensat. ungleicher Partner II 448.
 β -Ketonsäurenitrilimin, Bldg. bei der Dimerisation von Nitrilen II 399.
- Ketonspaltung alkylierter Acetessigestere II 209.**

- Ketopentosen, Bldg. durch Oxydation von Arabit mit H_2O_2 *I* 590.
- Ketosäuren s. Ketonsäuren.
- Ketoxime, Umwandlung in Säureamide *I* 281.
- Dehydratation *II* 179, 213.
- Kettenabbruch bei Makropolymerisationen *I* 326.
- durch Polymerisationsstabilisatoren *I* 343.
- bei der Styrolpolymerisation *I* 318f.
- Kettenkurve, katalytische *I* 58.
- Kettenlänge, Beeinflussung durch Katalysator und Umsatz *I* 326.
- Kettenpolymerisation *I* 347; *II* 644.
- Kettenreaktionen bei Anlagerungen an die Doppelbindung *II* 7, 11.
- bei Polymerisationen *I* 304.
- — — von Olefinen durch Alkalimetalle *I* 120.
- bei Autoxydationen *I* 486, 492, 534.
- bei der Aldehydoxydation in der Gasphase *I* 145.
- Kinetik bei der Katalyse durch organische Katalysatoren *I* 173.
- der Hydrierung mit H_2 *I* 628.
- Kjeldahlverfahren *II* 605, 607.
- Knallsäure, Polymerisation *I* 403.
- Knallquecksilber, Anlagerung von Benzol, Benzolhomologen und Phenolen *II* 394.
- Knoevenagelsche Kondensation *II* 440, 441.
- Mechanismus *I* 40.
- Kobaltkomplexverbindungen, Racemisierung und cis-, trans-Isomerisierung *I* 227.
- Kobaltoxyd, Red. zu Co *I* 668.
- Kohle, Oxydation von Holzkohle zu Melithsäure *I* 602.
- Hydrierung zu Benzin *II* 628.
- Kohlendioxyd (Kohlensäure), Bldg. durch Oxydation von CO mit Wasserdampf *I* 585.
- — bei der Umsetzung von Methan mit Wasserdampf *I* 584.
- Abspaltung bei Kondensat. *II* 506.
- — aus Carbonsäuren *II* 208, 213.
- — aus Säureanhydriden *II* 513.
- Mischpolymerisation mit Dimethylketen + CS_2 *I* 473.
- als Oxydationsmittel bei der Oxydation in der Gasphase *I* 550, 583.
- Hydrierung mit H_2 *I* 738.
- — zu Methan *II* 630.
- Darst. von Harnstoff aus — und NH_3 *II* 551.
- Rk. mit Methan unter Bldg. von CO und H_2 *I* 583.
- Anlagerung an Äthylen zu Acrylsäure *II* 364.
- — an aromatische KW-stoffe *II* 381.
- — an Styrol *II* 365.
- — an Dimethylketen *II* 359.
- Kohlenhydrate (Zucker), Ringweitenbestimmung *II* 334.
- Bldg. aus CO_2 in Gegenwart von Nickeloxyd *II* 388.
- — durch Kondensat. von Formaldehyd oder Oxyaldehyden *II* 386—389.
- — aus Formaldehyd *I* 184; *II* 384, 388.
- — — Mechanismus *II* 386, 387.
- Mutarotation *I* 211.
- partielle Racemisierung *I* 207.
- Autoxydation *I* 522f., 547f.
- Oxydation mit HNO_3 zu Oxalsäure, Weinsäure oder Zuckersäuren *I* 601, 602.
- Reduktionen durch — *I* 807.
- Red. von Nitrotoluol durch — und Alkali *I* 789.
- Cannizzaro-Rk. *I* 810.
- Alkylierung *II* 296.
- Methylierung *II* 298.
- Acetalisierung *II* 306.
- Glykosidifizierung *II* 310.
- Anlagerung an Acetylen *II* 84.
- — von HCN an die Carbonylgruppe *II* 390.
- Kondensat. mit o-Nitroanilinen zu o-Nitranilinglucosiden *II* 555.
- s. a. Hexosen.
- Kohlenoxyd, Bldg. aus Kohlendioxyd *I* 550.
- — bei der Umsetzung von Methan mit Wasserdampf *I* 584.
- — — — — mit CO_2 *I* 583.
- — aus aliphatischen Äthern *II* 180.
- Auftreten bei Aldehydzerfall *I* 617f.
- Abspaltung aus Carbonsäuren *II* 208.
- — aus Ameisensäure *II* 177.
- — aus Formamid *II* 214.
- Oxydation durch Luftsauerstoff *I* 585.
- — — Mechanismus *I* 586.
- — zu CO_2 *II* 602.
- $CO + H_2O$ als Reduktionsmittel bei katalytischen Hydrierungen *I* 773f.
- Hydrierung mit H_2 *I* 647, 648, 737.
- — — technisch *II* 624, 630, 631.
- — — Apparatur *I* 656.
- — zu Methan *II* 618.
- — zu flüssigen und festen aliphatischen KW-stoffen *II* 618.
- — zu Methanol *II* 625, 628.
- — zu höheren aliphatischen Alkoholen *II* 618.
- Umsetzung mit Wasserdampf zu Kohlendioxyd und Wasserstoff *I* 585, 775; *II* 51.
- — — zu Ameisensäure *I* 774; *II* 51.
- Anlagerung von Halogenen *II* 18.
- Darst. von Blausäure aus — und Ammoniak *II* 547.
- — von Formamid aus — und NH_3 *II* 550.
- — von Formamidderivaten aus —, NH_3 und einem Alkohol *II* 550.
- Anlagerung von Siliciumchlorid *II* 137.

- Kohlenoxyd, Anlagerung von Kaliumcarbonat zu Kaliumoxalat *II* 394.
 — — von KW-stoffen zu Aldehyden oder Ketonen *II* 393, 479.
 — — von Methan zu Acetaldehyd *II* 393.
 — — an Olefine *II* 393.
 — — von Alkoholen zu Carbonsäuren *I* 743; *II* 393, 649.
 — Bldg. von Ameisensäureestern durch Anlagerung von Alkoholen *II* 79, 649.
 — technische Kondensat. mit Methanol zu Methylformid *II* 617.
 Kohlenoxysulfid, Mischpolymerisation mit Dimethylketen *I* 473.
 — Vergiftung der Katalysatoren bei der Methanol-Synth. aus CO *II* 630.
 Kohlensäure s. Kohlendioxyd.
 Kohlensäuretributylester, thermische Zers. *II* 187.
 Kohlensäureester, Kondensat. mit aktiven Methyl- oder Methylengruppen enthaltenden Verb. *II* 448.
 Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennung im Luft- oder O₂-Strom *II* 586.
 — durch nasse Verbrennung *II* 603, 605.
 Kohlenstofftetrabromid (Tetrabromkohlenstoff), Bromierung mit *II* 238.
 Kohlenstofftetrachlorid (Tetrachlorkohlenstoff), Bldg. aus Trichloracetylchlorid *I* 88.
 — — aus CS₂ *II* 648.
 — Ersatz eines Cl durch SH *II* 279.
 — Anlagerung an gechlorte Äthylene *II* 357.
 Kohlenstofftetrafluorid (Tetrafluorkohlenstoff), Umhalogenierung von Alkyljodiden mit *II* 238.
 Kohlensuboxyd, Hydrierung mit H₂ *I* 737.
 Kohlenwasserstoffe, Synth. nach Friedel-Crafts *II* 475.
 — Darst. durch oxydierenden Wasserstoffzug *I* 582.
 — Bldg. aus CO und H₂ *I* 737, 744.
 — — — — — techn. *II* 619, 624.
 — — durch Druckhydrierung von CO *II* 630.
 — — aus CO nach Fischer *II* 630.
 — — aus n-Paraffinen durch dehydrierende Kondensat. *II* 494.
 — Darst. aus Erdöl *II* 633.
 — Bldg. aus Carbonsäuren mit H₂ *I* 626, 724.
 — — aus Essigsäureanhydrid *II* 513.
 — Isomerisierung von acyclischen *II* 494.
 — — von alicyclischen mehrkernigen — unter cis-, trans-Umlagerung an den Brückenköpfen oder unter Ringänderung *I* 246.
 — Anlagerung von halogenierten — an Doppelbindungen *II* 357.
 — Verarbeitung von gasförmigen — auf H₂ + CO bzw. CO₂ *II* 628.
 — Oxydation, Theoretisches *I* 146.
 — — durch O₂ *I* 143, 146.
 Kohlenwasserstoffe, Verbrennung *I* 146.
 — Verbesserung der Zündwilligkeit hochsiedender — durch Peroxyde *I* 148.
 — Beschleunigung der Oxydation mit Luftsauerstoff durch Ozon *I* 148.
 — Oxydation zu Aldehyden *I* 562.
 — — zu Säuren *I* 565.
 — Hydrierung von cyclischen — mit H₂ *I* 682.
 — Addition von Brom *I* 162.
 — Darst. von Blausäure aus — und NH₃ oder NO *II* 548.
 — — — — — mit NH₃ und Wasserstoff *I* 578.
 — — — — — mit Stickoxyden *I* 580.
 — Zusammenoxydation mit NH₃ unter Blausäure-Bldg. *I* 581.
 — Anlagerung an Co *II* 393.
 — dehydrierende Kondensat. von acyclischen — *II* 494.
 — Rk. mit Säurechloriden, Säureanhydriden oder Säuren nach Friedel-Crafts *II* 480.
 — aliphatische, s. Paraffine.
 — aromatische, Bldg. aus KW-stoffen und Olefinen nach Friedel-Crafts *II* 479.
 — — — bei der Polymerisation von Äthylen *I* 357, 363.
 — — — — — von Propen *I* 366.
 — — — aus Carbonsäuren durch Abspaltung von Kohlendioxyd *II* 208.
 — — Isomerisation unter Wanderung von Alkyl- und Arylgruppen *I* 250.
 — — Mechanismus der Substitutionsrk. *I* 34.
 — — Oxydation zu Carbonyl- und Carboxyl-Verb. *II* 619.
 — — Polykondensat. mit Alkylhalogeniden *II* 545.
 — — Entstehung von Stereoisomeren bei der Hydrierung mit Wasserstoff *I* 765.
 — — Red. durch HJ *I* 778.
 — — Kernchlorierungen mit Thionylchlorid, Antimonpentachlorid, Phosphorpentachlorid und mit Schwefelchlorür + HNO₃ *II* 237.
 — — Chlorierung von Seitenketten mit PCl₅; Kernhalogenierung mit Schwefelhalogenür + HNO₃ *II* 237.
 — — Anlagerung von CO *II* 479.
 — — — von CO₂ *II* 381.
 — — Friedel-Craftssche Rk. mit Olefinen *II* 479.
 — — Kondensat. mit Olefinen, Mechanismus *I* 97—99.
 — — — — — technisch *II* 617.
 — — Alkylierung *II* 400, 401.
 — — — durch Olefine *I* 384.
 — — — mit Alkoholen, Mechanismus *I* 90.
 — — Anlagerung an Äthylen *I* 359.
 — — — an Acetylen *II* 360.

- Kohlenwasserstoffe, aromatische, Anlage-
 rung an aromatische Verbb. *II* 354
 bis 355.
- Arylierung *II* 503.
- — Kondensat. mit aliphatischen und
 aromatischen Alkoholen *II* 405, 407.
- — — mit Acrolein *II* 411.
- — — mit aliphatischen Aldehyden
 und Ketonen *II* 412.
- — — mit aromatischen Aldehyden
II 428.
- — — mit Glyoxalen zu Benzoinen
II 380.
- — — an Blausäure, Dicyan, Nitrile
 oder Rhodenide *II* 400.
- — Rk. mit Bromcyan zu Nitrilen
II 489.
- — Kondensat. mit aliphatischen Car-
 bonsäuren zu Alkyl-aryl-ketonen *II*
 421.
- — — mit Ketosäuren *II* 415.
- — — mit Mesoxalsäureester *II* 380,
 381.
- — Rk. mit Diazoniumchlorid *II* 504.
- — Molekülverbb. mit $SbCl_3$ *I* 95.
- — mit ungesätt. Seitenkette, Iso-
 merisierung durch Verschiebung der
 Doppelbindung *I* 229.
- — — — cis-, trans-Umlagerung
I 213.
- hydroaromatische, Oxydation von un-
 gesätt. — durch O_2 *I* 497, 544.
- — Anlagerung an Alkylenoxyde *II*
 402.
- ungesättigte, Autoxydation *I* 534.
- Kondensat. mit H_2S *II* 568.
- — — mit Ammoniak oder aliphati-
 schen Aminen zu Pyridinderivaten
II 563.
- ungesättigte, aliphatische, s. Olefine.
 s. a. Cycloolefine, Cycloparaffine.
- Kohlenwasserstoffole, Bldg. aus CO und
 H_2 *I* 744.
- Cracken *II* 618.
- Hydrierung mit H_2 *I* 626.
- Kohleverflüssigung, I.G.-Bergius-Verfah-
 ren *II* 629.
- Koksofengas als Ausgangsmaterial für die
 Darst. von KW-stoffen aus CO und H_2
I 746.
- Kolbesche Synthese *I* 165.
- 2,4,5-Kollidin, Hydrierung mit H_2 *I* 702.
- Kolophonium, Hydrierung zu Harzalko-
 holen *II* 637.
- Komplexbildung, polarisierende Wrkg.
I 71.
- Veränderung chemischer Eigenschaf-
 ten durch — *I* 72.
- Katalyse durch — *I* 68—105, 523f.
- Einfluß auf Schwermetallkatalyse bei
 Autoxydationen *I* 490.
- von Schwermetallen, Einfluß auf die
 katalytische Wrkg. *I* 511, 514, 518.
- Komplexchemie, Grundzüge *I* 73—75.
- Komplexisomerie *I* 73.
- Komplexsäuren, Nachweis durch Men-
 thoninversion *I* 71.
- Komplexverbindungen, sterische Isome-
 risation *I* 227.
- Kondensation, Allgemeines *II* 517.
- dehydrierende *II* 493, 494.
- unter Bldg. eines konjugierten Enolat-
 doppelbindungspaares *II* 455.
- unter Abspaltung von Wasserstoff und
 Bldg. von C—C-Bindungen *II* 493.
- — — von W. und Wasserstoff *II*
 506.
- — — von Stickstoff *II* 499.
- — — von Halogen *II* 499.
- — — von Halogenwasserstoff *II* 470
 bis 492.
- — — von CO_2 und W. oder A. *II* 506.
- — — von A. *II* 445.
- von n-Paraffinen zu höheren KW-
 stoffen *II* 494.
- von Olefinen mit Isoparaffinen *II* 617,
 634.
- von Acetylen mit H_2S zu Thiophen
II 567.
- — — zu Vinylacetylenen *II* 617.
- — — mit Säuren *II* 617.
- — — mit Essigsäure *II* 640.
- — — mit aromatischen Basen *II* 565.
- — — mit Anilin zu Indol und Chino-
 linhomologen *II* 560.
- — — mit Aminobenzoessäureestern
 zu Schiffschen Basen *II* 556.
- von aromatischen KW-stoffen mit Ole-
 finen *II* 617.
- von Benzol mit Phthalsäureanhydrid
II 647.
- von aromatischen Nitrosoverbb. mit
 Methylenderivaten zu Schiffschen
 Basen *II* 554.
- — — — mit Chinaldinderivaten zu
 Schiffschen Basen *II* 555.
- von CO mit Methanol *II* 617.
- von aliphatischen Alkoholen mit NH_3
 zu heterocyclischen Basen *II* 566.
- — — — mit ungesätt. aliphatischen
 KW-stoffen zu ungesätt. aliphatischen
 kohlenstoffreicheren KW-stoffen *II*
 427.
- — — — mit aromatischen KW-stof-
 fen *II* 405.
- — — — mit Phenolen und Phenol-
 äthern *II* 406.
- — — — mit aromatischen Aminen
II 407.
- von 1,4-Diolen mit NH_3 oder Aminen
 zu Pyrrolderivaten *II* 560.
- von Formaldehyd mit NH_3 *II* 567.
- — — — mit Phenolen *II* 617.
- — — — mit Harnstoff *II* 617.
- — — — mit Thioharnstoff *II* 617.
- — — — mit Anilin *II* 617.
- von Acetaldehyd zu Kunstharzen *II*
 617.
- von Aldehyden zu Aldolen *II* 617.
- — — — zu Estern *II* 617.

- Kondensation von Aldehyden oder ungesätt. KW-stoffen mit Ammoniak zu Pyridinderivaten *II* 562, 563.
- — — mit aromatischen KW-stoffen und Heterocyclen *II* 411, 412.
- — — mit Benzol-KW-stoffen, Phenolen bzw. Phenoläther *II* 417.
- — — mit Phenolen oder mit Phenoläthern *II* 416, 417.
- — — mit Ketonen *II* 433.
- — — mit Nitrilen *II* 442.
- — — mit Carbonsäuren *II* 439.
- von aromatischen Aldehyden mit Malonsäure zu Cumarinen *II* 559.
- von Aldehyden mit Säureamiden zu Schiffischen Basen *II* 556.
- — — mit Ketonen und Aminen *II* 438.
- — — oder ungesätt. KW-stoffen mit Aminen zu Pyridinbasen *II* 563.
- — — und Ketonen mit reaktionsfähigen Methylengruppen *II* 427.
- von Ketonen mit Phenolen oder mit Phenoläther *II* 416.
- — — mit Ketonen *II* 435.
- — — mit Nitrilen *II* 442.
- von Aldehyden bzw. Ketonen mit Aminen *II* 419.
- von Carbonsäuren mit aromatischen KW-stoffen, Phenolen und aromatischen Aminen unter Bildung der entsprechenden Ketone *II* 421, 423, 424.
- — — mit ungesätt. aliphatischen KW-stoffen *II* 443.
- von Isobuttersäureestern *II* 453, 454.
- von Orthocarbonsäureestern mit aktiven Methylengruppen unter Abspaltung von 2 Äthoxylgruppen *II* 465.
- — — mit aktiven Methylengruppen unter Abspaltung von 3 Äthoxylgruppen *II* 466.
- — — mit Cycloammoniumsalsen *II* 467.
- von Aroyl- oder Alkoholesigestern mit Diazobenzolimid zu Osootriazolen *II* 561.
- von Säureanhydriden mit aktivierten Methylengruppen *II* 443.
- — — mit Phenolen zu Oxyanthrachinonen und Phenolphthaleinen *II* 425, 426.
- — — mit aromatischen Aminen zu Rhodaminen *II* 426.
- von aromatischen Aminen mit Ketonen zu Schiffischen Basen *II* 555.
- von o-Nitroanilinen mit Zuckern zu o-Nitranilinglucosiden *II* 555.
- von o-Aminobenzaldehyd mit Aldehyden oder Ketonen zu Chinolinen *II* 562.
- von Aminoketonen mit Ketonen zu Pyrrolderivaten *II* 559.
- mit aliphatischen Diazoverbb. *II* 499.
- von aromatischen Diazoverbb. *II* 502.
- dimolekulare, gleicher Partner (Ester) *II* 447.
- Kondensation, dimolekulare, ungleicher Partner (Ester) *II* 448.
- innermolekulare, Allgemeines *II* 355.
- — von ungesätt. tertiären Alkoholen zu Cyclohexen-derivaten *II* 427.
- — von ungesätt., aliphatischen Dialdehyden zu Cyclohexadienaldehyden *II* 432.
- — von aliphatischen und aromatischen Ketonen mit reaktionsfähiger Methylengruppe unter Abspaltung von W. *II* 430, 431.
- — von o-alkylierten Benzophenonen zu höher kondensierten Ringsystemen *II* 420.
- — von aromatischen Carbonsäuren zu cyclischen Ketonen und Phenolacetaten *II* 422, 423.
- — von Estern zu cyclischen Verbb. *II* 463.
- — von o-Amino-phenyläthylalkohol zu Indol *II* 560.
- — von aromatischen Aminocarbonsäuren zu Acridonen *II* 425.
- Konstitution s. Struktur.
- Kontaktcyclisierung von Paraffinen *II* 494.
- Kontaktgifte bei Methanoldehydrierung *I* 619.
- Koordinationszahl und Elektronenkonfiguration *I* 74.
- Koprostanon, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 759.
- Korksäure, Überführung in n-Heptylsäure und Suberon *II* 512.
- Korksäureester, Geschwindigkeitsverhältnis der Verseifungsstufen *I* 62.
- Kracken s. Spaltung, katalytische.
- Kreosot, Hydrierung mit H₂ *I* 626.
- o-Kresol, Isomerisierung zu m- und p-Kresol *I* 250.
- Oxydation *I* 561.
- Hydrierung mit H₂ *I* 707, 766.
- Anlagerung an Olefine *II* 353.
- Verharzungsgeschwindigkeit mit Formaldehyd *II* 529.
- m-Kresol, Hydrierung mit H₂ *I* 707, 766.
- Anlagerung an Olefine *II* 353.
- Verharzungsgeschwindigkeit mit Formaldehyd *II* 529.
- — — — Einfluß verschiedener Katalysatoren *II* 530, 531.
- p-Kresol, Hydrierung mit H₂ *I* 707, 766.
- Verharzungsgeschwindigkeit mit Formaldehyd *II* 529.
- Kresole, Oxydation zu Salicylaldehyd und Salicylsäure *I* 572.
- Kondensat. mit Formaldehyd *II* 379, 522, 525, 526, 527.
- Anlagerung an Chinone *II* 392.
- m-Kresylacetat, Bldg. aus p-Aceto-m-kresol *I* 277.
- Krokonsäure, Darst. aus Rhodizonsäure *I* 813.

- Kryptoionen *I* 16, 75.
 — nach Meerwein *I* 75.
 Kryptoionogene Reaktionen bei Anlagerungen an die Doppelbindung *II* 8.
 Küpenfarbstoffe, Autoxydation *I* 529.
 Kunststoff „AXF“ *II* 545.
 Kupfer, Mikrobestimmung im Blutserum *I* 518.
 Kupferoxyd, Red. zu Cu *I* 668.
 — als Oxydationsmittel *I* 603.
 Kupfer(I)-salze bei Autoxydationen an metallischen Kupfer *I* 541.
 Kyaphenin, Bldg. aus Benzol und Bromcyan oder Cyanurchlorid *II* 489.
- Lactame, Bldg. von N-Vinyl-lactamen durch Anlagerung von Acetylen *II* 124.
 Lactone, Abhängigkeit der Bildungsfähigkeit und Stabilität von der Ringweite *II* 332.
 — Bldg. bei der Paraffinoxydation zu Fettsäuren *II* 638.
 — — aus Diolen mit 4 und mehr C-Atomen *II* 646.
 — — durch Oxydation von Ringketonen *II* 335.
 — — aus Halogenfettsäuren *II* 334.
 — — aus ungesätt. Carbonsäuren *II* 97, 334.
 — — aus Oxycarbonsäuren *II* 333.
 — Lage des Gleichgewichts *II* 333.
 — Hydrolyse *II* 336.
 — Alkoholyse *II* 336.
 — Red. zu Fettsäuren durch HJ *I* 778.
 — ungesättigte, Bldg. aus γ -Ketocarbonsäuren *II* 335.
 — — Isomerisierung unter Verschiebung der Doppelbindung *I* 235.
 β -Lactone, Mechanismus der Verseifung *I* 53 Anm. 2.
 γ -Lactone, Bldg. aus ungesätt. Carbonsäuren *I* 270.
 — — — — Mechanismus *I* 33.
 — Mechanismus der Bldg. aus den Oxy-säuren *I* 26.
 — Anlagerung von Kaliumcyanid *II* 402.
 δ -Lactone, Bldg. aus ungesätt. Carbonsäuren *I* 270.
 — — — — Mechanismus *I* 34.
 β -Lactonsäuren, Bldg. durch Kondensat. von Aldehyden oder Ketonen mit Malonsäure *II* 441.
 Lactose, Mutarotation *I* 10.
 Lävulinsäure, Bromierung *I* 50.
 Lävulinsäureäthylester, Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 55.
 Latex, künstlicher *II* 645.
 Laurinamid, Hydrierung mit H₂ *I* 732.
 Laurinsäureäthylester, Hydrierung mit H₂ *I* 724, 725.
 Laurinsäuremethylester, Hydrierung mit H₂ *I* 725.
 Laurylalkohol, Bldg. aus Laurinsäureäthylester und H₂ *I* 724, 725.
- Lecithin, Autoxydation *I* 513, 538.
 Lederer-Manasse-Synthese *II* 379.
 Legierungen s. im Katalysatorenverzeichnis.
 Leinöl, Polymerisation *I* 472.
 — Hydrierung mit H₂ *I* 719.
 Lepidin, Bldg. aus Anilin und Acetylen *II* 125.
 p-Leukanilin, Bldg. aus Trianilinomethan *II* 468.
 Leukobasen, Autoxydation *I* 529.
 Leukofarbstoffe, Autoxydation *I* 529.
 — Oxydation mit Chlorat zu Farbstoffen *I* 597.
 Licht s. im Katalysatorenverzeichnis.
 Lignin, oxydativer Abbau durch Nitroverb. *I* 798.
 Limonen, Disproportionierung *I* 607.
 — Polymerisation *I* 464.
 — Autoxydation *I* 544.
 — Oxydation mit H₂O₂ zum Tetrol (1, 2, 8, 9-Tetraoxy-p-menthan) *I* 595.
 — Hydrierung mit H₂ *I* 639.
 — Anlagerung von Chlorwasserstoff *II* 30.
 Linolensäure, Einw. von O₂ *I* 144, 538.
 — Überführung in ein hochmolekulares Peroxyd *I* 153.
 — Hydrierung mit H₂ *I* 719.
 Linolensäureester, Hydrierung *II* 636.
 Linolsäure, Hydrierung mit H₂ *I* 719.
 Linolsäureäthylester, Kinetik der Hydrierung mit H₂ *I* 633.
 Linolsäureester, Polymerisation *I* 472.
 — Hydrierung *II* 636.
 Lithium, Anlagerung an ungesätt. oder aromatische KW-stoffe *II* 128, 129; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Lithobiliensäure, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 760.
 Löslichkeit, Einfluß bei der Bldg. von quartärem Ammoniumsalz aus tertiärem Amin und Halogenid in Lösungsm. *II* 141.
 Lösungsmiteleinfluß s. im Katalysatorenverzeichnis.
 Lossenser Abbau als anionotrope Rk. *I* 20 Anm. 6.
 — — Pinakonelektronenwanderung *I* 28.
 Lowry, Säure-Basen-Begriff von Brønsted und — *I* 2.
 — Theorie der Mutarotation von — *I* 42.
 Luftsauerstoff, Oxydation organischer Verb. durch — *I* 549, 550, 553, 555.
 — — von CO *I* 585.
 Luminol, Oxydation mit H₂O₂ *I* 592.
 α,γ -Lutidin, Hydrierung mit H₂ *I* 702.
 Lutidylmercaptan, Oxydation mit H₂O₂ *I* 595.
 Lysalbinsäure, Schutzkolloid für kolloide Pt und Pd *I* 663.
 d-Lyxose, Bldg. aus Galactonsäure durch Oxydation mit H₂O₂ *I* 590.
 Lyxuronsäure, Bldg. durch Oxydation von Schleimsäurehalbamid mit H₂O₂ *I* 590.

- Magnesium, Bldg. von Grignardverbb. mit organischen Halogenverbb. *II* 129.
- Magnesiumalkoholate, Umsetzung mit Säureanhydriden zu Estern *II* 321.
- Makrocyclische Ester *II* 544.
- Makropolymerisation *I* 304.
- Malachitgrün, Bldg. aus Dimethylanilin und Benzotrichlorid *II* 472.
- Maleinsäure, Bldg. aus Butadien, Butylen, Penten-(2), Hexen und Cyclohexen *I* 569.
- bei der Oxydation von Benzol *I* 563, 566, 569.
- — — — von Toluol *I* 561, 566, 568.
- aus α -Pinen, Dipenten und p-Cymol 568, 569.
- aus Phenol *I* 566.
- aus Chinon *I* 593.
- — — — mit Persulfat *I* 596.
- aus Crotonsäure *I* 566.
- aus Acetylendicarbonsäure *I* 752.
- aus Dihydrofuran und Tetrahydrofuran *I* 570.
- aus Furfurol *I* 566, 568.
- aus Petroleumcrackgasen *I* 568.
- Entfernung der als Nebenprodukt unerwünschten — aus den Oxydationsprodukten des Naphthalins *I* 576.
- Umlagerung in Fumarsäure *I* 218.
- — — — Mechanismus *I* 34.
- Oxydation mit H_2O_2 zu Acetaldehyd *I* 590.
- — — — zu Mesoweinsäure *I* 595.
- mit Chloraten zu Mesoweinsäure *I* 599.
- Hydrierung mit H_2 *I* 649, 718.
- — — — Kinetik *I* 631, 632.
- — — — Geschwindigkeit *I* 638.
- Wasseranlagerung an die Doppelbindung *II* 51.
- Anlagerung von Ammoniak unter Bldg. von Asparaginsäure *II* 121.
- Maleinsäureanhydrid, Bldg. durch Oxydation von n-Hexan, n-Heptan, n-Octan u. a. *I* 550.
- aus Cyclohexan und Cyclohexen *I* 567.
- aus Benzol *I* 567; *II* 619.
- aus Adipinsäure *I* 567.
- Aktivierung der Hydrierung mit H_2 durch O_2 *I* 639.
- Maleinsäuredimethylester, sterische Hinderung bei der Verseifung *I* 57.
- Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 57.
- Maleinsäureester, Umlagerung in Fumarester durch Kochen mit Kalium *I* 106.
- Rk. mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid *II* 505.
- homologe, Metallverbb. *I* 108.
- Malonamid, Anlagerung an Phenylisocyanat *II* 397.
- — an Benzalanilin *II* 397.
- Malonester s. Malonsäurediäthylester bzw. Malonsäureester.
- Malonitril s. Malonsäuredinitril.
- Malonsäure, Bromierung *I* 50.
- Kondensat. mit aromatischen Aldehyden zu Zimtsäuren *II* 440.
- — — — zu Cumarinen *II* 559.
- — mit Aldehyden oder Ketonen zu β -Lactonsäuren *II* 441.
- Aldolkondensat. mit Aceton und Benzaldehyd *II* 375.
- Malonsäurediäthylester (Malonester), thermische Zers. *II* 187.
- Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 56.
- Anlagerung an Doppelbindungen *II* 348—350.
- Aldolkondensat. mit Formaldehyd oder Acetaldehyd *II* 375.
- — mit Aldehyden zu Tetracarbonsäureestern *II* 440.
- — mit α, β -ungesätt. Aldehyden *II* 441.
- Anlagerung an Chinone *II* 391.
- — an ungesätt. Säuren und Ketone *I* 133.
- — an Phenylpropionsäureester *II* 360.
- Kondensat. mit Orthocarbonsäureestern *II* 465.
- Anlagerung an Carbodiphenylimid *II* 397.
- — an Phenylisocyanat *II* 397.
- — von CS_2 *II* 395.
- — an Benzalanilin *II* 397.
- — an Alkylenoxyde *II* 401.
- — von Natriummalonester an Äthoxyäthylene mit konjugierten Doppelbindungen *II* 469.
- Malonsäuredinitril (Malonitril), Anlagerung an Doppelbindungen *II* 349.
- Kondensat. mit Orthocarbonsäureestern *II* 465.
- Malonsäureester (Malonester), Entstehung saurer Eigenschaften durch Komplexbldg. *I* 71.
- Geschwindigkeitsverhältnis der Verseifungsstufen *I* 62.
- Anlagerung an Acetylene *II* 359, 360.
- substituierte Kondensat. *II* 455.
- zweifache, innere Esterkondensat. *II* 462.
- Mandelsäuren, Bldg. aus Mesoxalsäureester und aromatischen KW-stoffen *II* 381.
- Mannit, Bldg. durch Oxydation von rac. Divinylglykol mit Chlorat *I* 598.
- Oxydation zu Fructose und Mannose *I* 602.
- — mit H_2O_2 zu Mannose *I* 590.
- Einfluß auf d. Formaldehydkondensat. *I* 185.
- Mannose, Bldg. durch Oxydation von Mannit *I* 590, 602.
- Meerwein-Ponndorfsche Reduktion von Carbonylverbb., Mechanismus *I* 93.

- Melamin, Kondensat. mit Formaldehyd *II* 543.
- Mellithsäure, Bldg. aus Holzkohle *I* 602.
- Menthän, Bldg. aus Menthen und H_2 *I* 685.
- — aus Thymol und H_2 *I* 707.
- Menthen (1-Menthen, p-Menthen-3), Bldg. aus 1-Menthol *II* 208.
- Polymerisation *I* 397.
- Autoxydation *I* 544.
- Hydrierung mit H_2 *I* 685.
- Menthenoxyd, Polymerisation *I* 466.
- Menthol (1-Menthol), Bldg. aus Thymol und H_2 *I* 707.
- — durch Red. von Menthon mit Natriumamylat *I* 806.
- Dehydratation *II* 176, 208.
- Umwandlung in 1-Menthylchlorid oder in d-Neomenthylchlorid *I* 73.
- Menthon, Red. zu Menthol mit Na-Amylat *I* 806.
- Inversion zum Nachweis von Komplexsäuren *I* 71.
- Menthonoxim, Hydrierung mit H_2 *I* 731.
- Dehydratation *II* 180.
- 1-Menthylchlorid, Bldg. aus 1-Menthol *I* 73.
- Mercaptale, Bldg. aus gem. Dihalogeniden und Alkalimercaptiden *II* 280.
- — aus Aldehyden und Mercaptanen oder Trithioorthoestern *II* 282.
- Hydrolyse bzw. Alkoholyse *II* 255.
- Mercaptane (Thiole), Bldg. durch Alkylierung von H_2S *II* 279.
- — durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an ungesätt. Verbb. *II* 105.
- — aus A. und H_2S *II* 281.
- — durch Hydrierung der Disulfide *II* 283.
- — aus Thioäthern und H_2S *II* 282.
- Autoxydation *I* 514f.
- — Theoretisches *I* 520.
- Hydrolyse *II* 255.
- Abspaltung von Schwefelwasserstoff unter Bldg. von Dialkylsulfiden und Olefinen *II* 196.
- Anlagerung an Olefine, Styrol, Terpene, α, β -ungesätt. Ketone und Zimtsäureester *II* 109.
- — an Acetylen unter Bldg. von Vinylsulfiden und Äthandithioläthern *II* 112.
- — an Vinylsulfide, Vinylsulfoxyde und Vinylsulfone *II* 112; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- 2-Mercapto-diaryläther, Umlagerung in 2-Oxy-diarylthioäther *I* 294.
- Mercaptole, Bldg. aus gem. Dihalogeniden und Alkalimercaptiden *II* 280.
- — aus Ketonen und Mercaptanen oder Trithioorthoestern *II* 282.
- Alkoholyse *II* 255.
- Umsetzung zu Ketalen *II* 307.
- Mesaconsäure, Hydrierung mit H_2 *I* 718.
- Mesitylen, Diacylierung nach Friedel-Crafts *II* 483.
- Mesitylgyoxal, Kondensat. mit aromatischen KW-stoffen zu Benzoinen *II* 380.
- Mesityloxyd, Bldg. aus Diacetonalkohol *II* 171.
- Anlagerung von HCN *II* 356 Anm. 6, 7.
- Mesokolloide, Definition *I* 347.
- Mesomerie *I* 18, 115.
- des Benzolkerns *I* 34.
- Mesoverbindungen, Bldg. bei der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff aus Äthylenderivaten *I* 754.
- Mesoweinsäure, Bldg. bei der Oxydation von Benzol, Toluol, Phenol oder Furfur zu Maleinsäure *I* 570.
- — durch Oxydation von Furfur oder Maleinsäure mit Chloraten *I* 599.
- — — von Maleinsäure mit H_2O_2 *I* 595.
- Mesoxalsäure, Bldg. aus Tartronsäure durch Oxydation mit H_2O_2 *I* 590.
- Mesoxalsäurealdehyd bei Red. durch Glucose *I* 808.
- Mesoxalsäureester, Anlagerung aromatischer KW-stoffe, Phenole, Aniline *II* 380, 381.
- Messungen, osmotische, an Hochpolymeren *I* 306.
- thermochemische, bei Makropolymerisationen *I* 313.
- Metaldehyd *I* 401.
- Metallamide, Aminierung durch — *II* 257.
- Rk. mit Alkylhalogeniden *II* 258.
- — mit Arylhalogeniden *II* 260.
- Metallaustausch bei sterischen Umlagerungen durch Organometallverbb. *I* 115.
- Metallcarbonyle, Vergiftung der Katalysatoren bei der Methanol-Synth. aus CO *II* 630; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Metallsalze s. Salze.
- Methacrylsäure, Polymerisation der Säure und ihrer Ester *I* 454.
- Methacrylsäureester, Mischpolymerisation *I* 416.
- — mit Butadien(-1,3) *I* 470.
- — mit Methylenmalonester *I* 471.
- Methacrylsäuremethylester (Methylmethacrylat), Polymerisation durch Sauerstoff *I* 325.
- — durch Benzoylperoxyd *I* 322, 325.
- — durch Tetraphenylbernsteinsäurenitril *I* 327.
- Polymerisationsstabilisatoren *I* 335, 337.
- Methan, Bldg. aus CO und H_2 *I* 649, 737, 742.
- — — — technisch *II* 619, 630, 631, 632.
- — aus CO_2 und H_2 *I* 738.
- — — — technisch *II* 630.
- — aus Methyläther und Äthyläther *II* 180.

- Methan, Oxydation *I* 551, 552, 555, 557.
 — langsame Verbrennung *I* 148.
 — Rk. mit Wasserdampf unter Bldg. von CO und H₂ oder von CO₂ und H₂ *I* 584.
 — — — Rk.-Zeit und Rk.-Temperatur *I* 585.
 — Chlorierung *II* 234.
 — — mit CuCl₂ *II* 237.
 — — mit Sulfurylchlorid in der Dampfphase *II* 237.
 — — technisch *II* 648.
 — direkte Bromierung *II* 234.
 — Überführung in Blausäure *I* 553, 554, 578; *II* 647.
 — Rk. mit CO₂ unter Bldg. von CO und H₂ *I* 583.
 — Anlagerung von CO₂ zu Essigsäure *II* 382.
 — — an Acetylene *II* 359.
- Methanderivate, Isomerisierung durch Wanderung von Alkylgruppen *I* 241.
 — Ionisierbarkeit der H-Atome von Methan durch Einführung von Substituenten *I* 19, 21.
- Methanhomologe, niedere, Überführung in Olefine *II* 634.
- Methanol (Methylalkohol), Bldg. aus CO und H₂ *I* 737.
 — — — — — technisch *II* 618, 619, 624, 625, 630.
 — — — — — Apparatur *I* 656.
 — — — aus Methan *I* 552, 555.
 — — — aus Naturgas (Methan) *I* 551.
 — — — aus Formaldehyd mit H₂ *I* 709.
 — — — aus Ameisensäure *II* 177.
 — thermische Zers. *II* 161, 162, 163, 164.
 — Oxydation zu Formaldehyd *I* 553.
 — — — — — technisch *I* 618, 621; *II* 615, 624, 647.
 — Reduktionsmittel für Nitroverb. *I* 783f., 789.
 — Wasserstoffdonator bei katalytischen Enthalogenierungen *I* 772.
 — Umsetzung mit Brom zu Methylbromid *II* 242.
 — Rk. mit Magnesiumnitrid *II* 262.
 — — mit CO *I* 743.
 — — — — — zu Essigsäure *II* 649.
 — technische Kondensat. mit CO zu Methylformiat *II* 617.
 — — Anlagerung an Isopren unter Bldg. von 2-Methyl-butenol-methyläther *II* 76.
 — — s. a. Alkohole.
- Methingruppen, aktivierte, Anlagerung an die N≡C-Dreifachbindung *II* 399.
 — — — an Aldiminbasen und Isocyanate *II* 397.
 — — — an Senföle *II* 398.
 — — — Kondensat. mit Estern *II* 453.
- Methoden, technische, zur Durchführung katalytischer Verfahren *II* 623.
- 4-Methoxy-acetophenon, Aldolkondensat. mit 2-Nitro-benzaldehyd *II* 371.
- ω-Methoxy-benzylchlorid, Anlagerung an Olefine *II* 357.
 β-Methoxy-buttersäurenitril, Bldg. aus Vinyllessigsäurenitril *II* 78.
- 2-Methoxy-chinolin, Umlagerung in N-Methyl-α-chinolon *I* 297.
- 4-Methoxy-chinolin, Umlagerung in N-Methyl-γ-chinolon *I* 297.
- Methoxychinone, Polykondensat. *II* 519.
- 5-Methoxy-3-chlor-pentadien-(1,3), Polymerisation *I* 430.
- Methoxycoffein, Umlagerung in Tetramethylharnsäure *I* 297.
- Methoxyessigsäureäthylester, Bldg. aus Diazoessigsäureäthylester *II* 191.
 — — Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 55.
- Methoxylbestimmung nach Zeisel *II* 301.
- 2-Methoxy-styrol, Polymerisation *I* 439.
- 4-Methoxy-styrol, Polymerisation *I* 439.
- α-Methoxy-styrol, Bldg. aus Acetophenondimethylacetal *II* 183.
- β-Methoxy-styrol, Bldg. aus Phenylacetaldehyddimethylacetal *II* 183.
- 6-Methoxy-tetralon, Anlagerung an Olefine *II* 348.
- Methylacetessigester, Aldolkondensat. mit Acetaldehyd *II* 374.
- 4-Methyl-acetophenon, Aldolkondensat. mit 2-Nitro-benzaldehyd *II* 371.
- 1-Methyl-1-acetyl-cyclohexan aus 1-[α-Oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(1) *II* 203.
- Methylacetylen s. Propin.
- Methylacetylene, Polymerisation *I* 408.
- 9-Methyl-9-acetyl-fluoren, Bldg. aus α,α-Dimethyl-α',α'-diphenyl-äthylenglykol *II* 204.
- 4-Methyl-4-acetyl-n-heptan, Bldg. aus α,α-Dimethyl-α',α'-dipropyl-äthylenglykol *II* 200.
- α-Methylacrolein, Polymerisation *I* 451.
 — Anlagerung von Aldehyden und Ketonen *II* 348.
- Methylacrylat s. Acrylsäuremethylester.
- α-Methyl-α-äthyl-äthylen s. 2-Methyl-buten-(1).
- Methyläthylamin, Bldg. aus Äthylisocyanid und H₂ *I* 728.
 — — aus Äthylisocyanat und H₂ *I* 730.
- Methyläthylcarbinol (sek. Butylalkohol), Bldg. aus Methyläthylketon mit H₂ *I* 710.
 — — Dehydratation *II* 167.
- α-Methyl-α-äthyl-α',α'-diphenyl-äthylenglykol, Pinakolinumlagerung *II* 201.
- 4-Methyl-3-äthyl-heptanol-(3)-on-(5), Bldg. aus Diäthylketon *II* 373.
- β-Methyl-α-äthyliden-glutarsäureester, Bldg. aus 2 Mol Crotonsäureester *II* 346.
- Methyläthylketon (Butanon), Hydrierung mit H₂ *I* 709, 710.
 — Aldolkondensat. mit Formaldehyd *I* 368.

- Methyläthylketon (Butanon), Ketolkondensat. *II* 373.
 — — mit Aceton *II* 372.
- Methyläthylketon-phenylhydrazon, Umwandlung in 2,3-Dimethyl-indol *II* 195.
- 1-Methylal-cyclopenten s. [Cyclopenten-(1)-yl-(1)]-formaldehyd.
- Methylalkohol s. Methanol.
- Methylamin, Bldg. aus Nitromethan und H_2 *I* 733.
 — — aus Methylazid und H_2 *I* 730.
 — — thermische Zers. *II* 195.
 — — Anlagerung an Butadien *II* 120.
- Methylamylketon, Ketolkondensat. *II* 374.
- Methylanilin, Bldg. aus Phenylisocyanat und H_2 *I* 730.
 — — thermische Zers. *II* 196.
 — — Hydrierung mit H_2 *I* 726.
 — — als Abfangmittel bei der Polymerisation von Olefinen durch Alkalimetalle *I* 119.
- Methylazid (Triazomethan), Hydrierung mit H_2 *I* 730.
- 4-Methyl-benzylchlorid, Bldg. aus Toluol, Formaldehyd und HCl *II* 380.
- 2-Methyl-2,2,2-bicyclooctan, Dehydrierung *I* 608.
- Methylbromid, Bldg. neben Äthyljodid aus Methyljodid und Äthylbromid *I* 85.
 — — aus Methylalkohol und Br *II* 242.
- 1-Methyl-butadien-(1,3), Polymerisation *I* 417.
- 2-Methyl-butadien-(1,3), Polymerisation *I* 418.
- Methylbutanale, Polymerisation *I* 402.
- 2-Methyl-butandiol-(1,3), Dehydratation *II* 173.
- 2-Methyl-buten-(1) (α -Methyl- α -äthyläthylen), Bldg. aus „Amylalkohol“ *II* 169.
 — — Polymerisation *I* 379.
 — — Mischpolymerisation *I* 383.
 — — Hydrierungswärme *I* 646.
- 2-Methyl-buten-(2) s. Trimethyläthylen.
- 2-Methyl-buten-(x), Oxydation mit H_2O_2 zum Diol *I* 595.
- 3-Methyl-buten-(1) (Isopropyläthylen), Bldg. aus Isoamylalkohol *II* 169.
 — — aus Isoamylestern bei der thermischen Zers. *II* 187.
 — — Polymerisation *I* 370.
 — — Mischpolymerisation *I* 383.
- 3-Methyl-buten-(2), Mischpolymerisation *I* 382, 383.
- 3-Methyl-buten-(1)-ol-(3), Dehydratation *II* 176.
- Methylbutenol, Oxydation mit Chlorat zu Dimethylglycerin *I* 598.
- Methyl-tert.-butyläther, thermische Zers. *II* 180.
- β -Methyl-butylalkohol, Bldg. aus CO und H_2 *I* 743.
- 2-Methyl-butylenoxyd-(1,2), Dehydratation *II* 174.
- Methylbutylketon, Ketolkondensat. *II* 374.
- Methyl-tert.-butyl-keton s. Pinakolin.
- α -Methyl-butyraldol, Spaltung *II* 363.
- N-Methyl-carbazol, Hydrierung mit H_2 *I* 702.
- N-Methyl- α -chinolon, Bldg. aus 2-Methoxy-chinolin *I* 297.
- N-Methyl- γ -chinolon, Bldg. aus 4-Methoxy-chinolin *I* 297.
- Methylchinone, Polykondensat. *II* 519.
- Methylchlorid, Bldg. aus Methan *II* 648.
- Methyl- β -chlorvinyl-keton, Bldg. aus Acetylen und Acetylchlorid *II* 361.
- Methylcyanid s. Acetonitril.
- Methylcyclobutan, Umsetzung mit Benzol zu Isoamylbenzol *II* 401.
- 1-Methyl-cyclobutanol, Dehydratation *II* 177.
- Methylcyclohexan, Bldg. aus 1-Methylcyclohexanon-(3)-hydrazon *II* 193.
 — — Dehydrierung *I* 606.
- Methylcyclohexane, Bldg. aus 2-Methylcyclohexanol *II* 176.
- 1-Methyl-cyclohexandiol-(1,2), Pinakolinumlagerung *II* 204.
- 2-Methyl-cyclohexanol, Dehydratation *II* 176.
- trans-2-Methyl-cyclohexanol, Dehydratation *II* 176.
- Methylcyclohexanole, Bldg. aus den entsprechenden Kresolen mit H_2 *I* 707.
 — — aus Methylcyclohexanon; Dehydrierung zu Methylcyclohexanon *I* 714.
 — — Dehydratation *II* 177.
- 1-Methyl-cyclohexanon-(2), Hydrierung mit Wasserstoff *I* 756.
- 1-Methyl-cyclohexanon-(3), Hydrierung mit Wasserstoff *I* 756.
- 1-Methyl-cyclohexanon-(4), Hydrierung mit Wasserstoff *I* 756.
- Methylcyclohexanone, Bldg. aus Methylcyclohexanolen und H_2 *I* 714.
 — — Hydrierung mit H_2 *I* 714.
- 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-hydrazon, Umwandlung in Methylcyclohexan *II* 193.
- 1-Methyl-cyclohexen-(1), Bldg. aus trans-2-Methyl-cyclohexanol *II* 176.
- 3-Methyl-cyclohexen-(1), Bldg. aus trans-2-Methyl-cyclohexanol *II* 176.
 — — Polymerisation *I* 395.
 — — Mischpolymerisation mit SO_2 *I* 477.
- Methylcyclohexene, Bldg. aus 2-Methylcyclohexanol *II* 176.
 — — Disproportionierung *I* 607, 612.
 — — Dehydrierung *I* 607, 612.
- [4-Methyl-cyclohexyl]-isopropyl-pinakon s. 4-Methyl-1-[α -oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(1).
- Methylcyclopentan, Bldg. aus Cyclohexan *II* 494.
 — — aus Cyclohexanol *II* 176.

- Methylcyclopentan, Bldg. aus Cyclohexylamin durch thermische Zers. *II* 196.
 — Isomerisierung zu Cyclohexan *I* 245.
 — Dehydrierung *II* 606.
 Methylcyclopenten, Bldg. durch Isomerisation aus Cyclohexen *I* 246.
 Methyl-cyclopenten-(1)-yl-carbinol, Dehydratation *II* 176.
 Methylcyclopropen, Hydrierung mit H_2 *I* 683.
 Methyl-cyclopropyl-carbinol, Dehydratation *II* 177.
 angular.-Methyldekalin, Dehydrierung *I* 609.
 α -Methyl- α, α -dibutyl-aceton, Bldg. aus α, α -Dimethyl- α', α' -dibutyl-äthylenglykol *II* 200.
 Methylchlorglykolsäuremethylester s. Dichlor-methoxy-essigsäure-methylester.
 α -Methyl- α, α -diphenyl-aceton, Bldg. aus α, α -Dimethyl- α', α' -diphenyl-äthylenglykol *II* 201.
 — — aus α, α' -Dimethyl- α, α' -diphenyl-äthylenglykol *II* 201.
 1, 1, 1-Methylpropylacetone s. 4-Methyl-4-acetyl-n-heptan.
 Methylenanilin, Bldg. *II* 540.
 Methylenbismethylolharnstoff, Bldg. *II* 536.
 Methylenblau s. im Katalysatorverzeichnis.
 Methylencyclohexan, Disproportionierung und Dehydrierung *I* 607.
 α -Methylen-cyclohexanon, Aldolkondensat. mit Acetessigester zu Dekalinderivaten *II* 376.
 Methylenderivate, Kondensat. mit aromatischen Nitrosoverb. zu Schiff-schen Basen *II* 554.
 Methylendiarnstoff, Bldg. aus Harnstoff und Formaldehyd *II* 535.
 — Überführung in Polymethylenpolyharnstoffe *II* 536.
 2, 5-endo-Methylen- $\Delta^{1,3}$ -dihydrobenzoesäure, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 753.
 1, 3-Methylendioxy-Verbindungen, Bldg. aus Formaldehyd und Terpenen oder Styrolen *II* 358.
 Methylendiphenyldiimid, Bldg. *II* 540.
 Methylengruppen, aktive, Anlagerung an Aldiminbasen und Isocyanate *II* 397.
 — — — an Senföle *II* 398.
 — — — an die $N \equiv C$ -Dreifachbindung *II* 399.
 — — — Kondensat. mit Aldehyden und Ketonen *II* 427.
 — — — mit Estern *II* 448.
 — — — mit Orthocarbonsäureestern unter Abspaltung von 2 Äthoxylgruppen *II* 465.
 — — — mit Orthocarbonsäureestern unter Abspaltung von 3 Äthoxylgruppen *II* 466.
 Methylengruppen, aktive, Kondensat. mit Säureanhydriden *II* 443.
 Methylenharnstoffe, Konst. *II* 534, 536.
 — — aus Harnstoff und Formaldehyd *II* 534.
 Methylenitan, Bldg. *II* 387.
 Methylenmalonester, Mischpolymerisation *I* 471.
 3, 6-endo-Methylen- Δ^1 -tetrahydro-phthalsäure, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 753.
 α -Methyl-erythren s. Pentadien-(1, 3).
 α -Methyl-fructofuranosid, Darst. *II* 314.
 2-Methyl-furan, Bldg. aus Furfurol-hydrazon *II* 193.
 Methylglyoxal, Disproportionierung *I* 810.
 — Polymerisation *I* 457.
 — — Wärmebedarf *I* 314.
 Methylgruppen, anguläre, Eliminierung durch Dehydrierung *I* 609.
 — aktive, Anlagerung an Aldiminbasen und Isocyanate *II* 397.
 — — an Senföle *II* 398.
 — — Kondensat. mit Estern *II* 448.
 5-Methyl-hepten-(1), Synth. aus Buten-(1) *I* 365.
 5-Methyl-hepten-(2), Synth. aus Buten-(1) *I* 365.
 5-Methyl-hepten-(3), Synth. aus Buten-(1) *I* 365.
 Methylheptenon, Red. durch alkoholisches KOH *I* 799.
 — Rk. mit Diazoessigester *II* 500.
 Methylhexite, Bldg. durch Oxydation von Vinylpropenylglykol mit Chlorat *I* 598.
 Methylierung von in CH_3J wenig löslichen Alkoholen *II* 296.
 Methylimidbestimmung durch Kochen mit HJ *II* 244.
 (1)-Methyl-indol, Bldg. aus Dimethyl-*o*-toluidin *II* 494.
 2-Methyl-indol s. Skatol.
 3-Methyl-indol, Bldg. aus Propionaldehyd-phenylhydrazon *II* 196.
 N-Methyl-isatin, Ketolkondensat. mit Aceton *II* 373.
 Methylisobutylketon, Ketolkondensat. *II* 324.
 Methylisocyanat, Anlagerung von HCN *II* 396.
 — — von Cyanamid *II* 122.
 Methylisonitril, Isomerisierung *I* 288.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 728.
 Methylisopropenylketon, Polymerisation *I* 452.
 Methylisopropyläther, thermische Zers. *II* 180.
 α -Methyl- α -isopropyl-äthylen, Hydrierungswärme *I* 646.
 Methylisopropylketon, Aldolkondensat. mit Formaldehyd *II* 368.
 Methyljodid, Halogenaustausch mit Äthylbromid *I* 85.

- Methylketone, Bldg. durch biologische β -Oxydation von Fettsäuren *I* 144.
 — Ketolkondensat. *II* 372.
 — Rk. mit Säureanhydriden unter Bldg. von 1,3-Diketonen *II* 403.
 — aliphatische, Anlagerung von Benzalanilin *II* 397.
 — aromatische, Selbstkondensat. zu Triarylbenzolen *II* 435.
 Methylketotriose, Bldg. durch Oxydation von Vinylmethylketon mit Chloraten *I* 599.
 Methylmalonsäurediäthylester, thermische Zers. *II* 187.
 Methylmercaptan, Bldg. aus CS_2 und H_2 *I* 748.
 — — — — — an NiS *I* 676
 Methylmercapto-Gruppe, Best. durch Überführung in das Jodid *II* 245.
 Methylmethacrylat s. Methacrylsäuremethylester.
 2-Methyl-5-methoxy-indol, Kondensat. mit Orthoameisensäureester *II* 466.
 Methyl-naphthalin, Bldg. aus Dinaphthyläthan *II* 495.
 Methylnitrit, Hydrierung mit H_2 *I* 736.
 3-Methyl-octanon-(4), Geschwindigkeit der Hydrierung mit Wasserstoff *I* 750.
 2-Methylol-cyclohexanon, Bldg. aus Cyclohexanon und Formaldehyd *II* 369.
 2-Methylol-cyclopentanon. Bldg. aus Cyclopentanon und Formaldehyd *II* 369.
 Methylolderivate von Phenolmethylenen, Bldg. durch Polykondensat. von Phenol mit Formaldehyd *II* 523.
 Methylolharnstoff, Bldg. aus Harnstoff und Formaldehyd *II* 534.
 — Umwandlung in amorphe Prodd. *II* 535.
 Methylolharnstoffe, Bldg. *II* 538.
 Methylol-o-kresole, Bldg. durch Kondensat. von o-Kresol mit Formaldehyd *II* 525.
 Methylolmalonester, Bldg. aus Formaldehyd und Malonester *II* 375.
 Methylolmethylenharnstoffe, Bldg. *II* 536.
 1-Methyl-1-[α -oxäthyl]-cyclohexan, Abspaltung von W. *II* 205.
 1-Methyl-1-[α -oxäthyl]-cyclopentan, Abspaltung von W. *II* 205.
 3-Methyl-3-[α -oxäthyl]-1-isopropyl-cyclopentan, Abspaltung von W. *II* 206.
 4-Methyl-1-[α -oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(1), Pinakolinumlagerung *II* 203.
 2-Methyl-pentadien-(1,3), Bldg. aus Dimethylallylcarbinol *II* 175.
 2-Methyl-pentadien-(1,4), Bldg. aus Dimethylallylcarbinol *II* 175.
 2-Methyl-pentadien-(2,4), Bldg. aus 2-Methyl-penten-(2)-ol-(4) *II* 176.
 — — aus 2-Methyl-pentandiol-(2,4) *II* 174.
 2-Methyl-pentan, Bldg. aus Pentan und Methylchlorid *II* 475.
 2-Methyl-pentandiol-(2,4), Dehydratation *II* 174.
 2-Methyl-pentanol-(1) (β -Methyl-n-amylalkohol), Bldg. aus CO und H_2 *I* 743.
 2-Methyl-pentanol-(2)-on-(4) s. Diacetonalkohol.
 3-Methyl-pentanol-(2)-on-(4), Bldg. aus Acetaldehyd und Methyläthylketon *II* 370.
 2-Methyl-penten-(2), Synth. aus Propen *I* 364.
 3-Methyl-penten-(2), Synth. aus Propen *I* 365.
 4-Methyl-penten-(1), Synth. aus Propen *I* 365.
 3-Methyl-penten-(3)-in-(1), Polymerisation *I* 460.
 2-Methyl-penten-(2)-ol-(4), Dehydratation *II* 176.
 2-Methyl-1-phenyl-buten-(2), Bldg. aus β,β -Dimethyl- γ -phenyl-propylalkohol *II* 206.
 2-Methyl-4-phenyl-buten-(2), Bldg. aus β,β -Dimethyl- γ -phenyl-propylalkohol *II* 206.
 β -Methyl- β -phenyl-butylalkohol, Dehydratation *II* 206.
 β -Methyl- β -phenyl-propylalkohol, Dehydratation *II* 206.
 Methylpropylketon, Bldg. aus Furfurol und H_2 *I* 712.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 710.
 — Ketolkondensat. *II* 374.
 Methylpropylketon-phenylhydrazon, Umwandlung in 2-Propyl-indol *II* 196.
 N-Methylpyrrolidin, Dehydratation *I* 610.
 Methylrhodanid, Umlagerung in Methylsenföf *I* 297.
 Methylsenföf, Bldg. aus Methylrhodanid *I* 297.
 β -Methyl-sorbinsäureester, Anlagerung von Malonester u. ä. *II* 349.
 γ -Methyl-sorbinsäureester, Anlagerung von Malonester u. ä. *II* 349.
 α -Methyl-styrol s. Isopropenylbenzol.
 β -Methyl-styrol s. Propenylbenzol.
 Methylsulfat s. Dimethylsulfat.
 2-Methyl-tetrahydrofuran, Bldg. aus Pentandiol-(1,4) *II* 173.
 Methyltetrose, Bldg. durch Oxydation von Rhamnonsäure mit H_2O_2 *I* 590.
 Methylthio-Gruppe, Best. durch Überführung in das Jodid *II* 245.
 Methyl-o-toluidin, Überführung in Indol *II* 494.
 Methyl-triphenyl-äther, Spaltung durch verdünnte Bromwasserstoffsäure *II* 302.
 2-Methyl-undecen-(2), Polymerisation *I* 381.
 Methylvinylcarbinol, Dehydratation *II* 175.
 Methylvinylketon, Bldg. aus Vinylacetylen *II* 64.
 — — — — — technisch *II* 642.

- Methylvinylketon, Polymerisation *I* 451.
 α -Methyl-zimtsäure, Geschwindigkeit der Hydrierung mit Wasserstoff *I* 749.
 β -Methyl-zimtsäure, Geschwindigkeit der Hydrierung mit Wasserstoff *I* 749.
 Michael-Kondensation s. Malonsäure-diäthylester, Anlagerung an Doppelbindungen.
 Michaelische Reaktion, Mechanismus *I* 40.
 Mikadoorange durch Red. von p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure *I* 789.
 Mikroacetylbestimmung, Verfahren *II* 331.
 Mikroanalysen durch Hydrierung *II* 600, 601.
 Milchsäure, Dissoziationskonstante *I* 70.
 — Autoxydation *I* 543, 545.
 — Oxydation mit H_2O_2 zu Brenztraubensäure *I* 590.
 — — mit Chlorat zu Acetaldehyd *I* 597.
 — Red. zu Propionsäure durch HJ *I* 777.
 Milchsäureester, Anlagerung an Keten *II* 80.
 Mineralöle, polynaphthenhaltige, Oxydation zu Phthalsäureanhydrid *I* 574.
 Mischpolymerisation, Definition *I* 348.
 — Einzelheiten *I* 468—478.
 — technische *II* 644.
 — Olefine *I* 381.
 Mitteldruckhydrierung s. Hydrierung.
 Mittelöl, Synth. aus trockener Braunkohle *II* 625.
 Moladdukttheorie, von Wittig, bei der Aldehydautoxydation *I* 503.
 Molekulargewicht von Polykondensaten *II* 519.
 — viscosimetrisches, Best. nach Staudinger *I* 306.
 Molyxide, Begriff *I* 139.
 Moment, induziertes *I* 69.
 Monoacetonglucose, Einfluß auf Formaldehydkondensat. *I* 185.
 Monoalkylbenzole, Bldg. durch Alkylierung mit Äthern *II* 468.
 Monocarbonsäuren, Bldg. aus Dicarbonsäuren *II* 512.
 — — von Aldehyden aus Ameisensäure *II* 516.
 — Überführung in Ketone *II* 508.
 Monochloracetaldehydacetal, Polymerisation *I* 401.
 Monochloressigsäure (Chloressigsäure), Bldg. aus asymm. Tetrachloräthan *II* 250.
 — — aus Trichloräthylen *II* 250.
 — — aus Äthylenchlorhydrin *I* 566.
 — — durch direkte Chlorierung von Essigsäure *II* 229, 232.
 — thermische Zers. *II* 210.
 — Hydrolyse *II* 247.
 — alkalische Hydrolyse *II* 247.
 Monochloressigsäureäthylester, Katalysequotient der basischen und sauren Verseifung *I* 60.
 Monochloressigsäureäthylester, Aldolkondensat. mit substit. Benzaldehyden *II* 377.
 Monochloressigsäuremethylester, Geschwindigkeit der nicht katalysierten Verseifung *I* 63.
 Monomethylharnstoff s. Methylharnstoff.
 Monosaccharide, Oxydation mit H_2O_2 zu Ozonen *I* 590.
 Monovinylacetylen s. Vinylacetylen.
 Morphin, Oxydation mit H_2O_2 *I* 592.
 Muconsäure, Oxydation mit Chloraten zu Schleimsäure und Idozuckersäure *I* 599.
 Multipletthypothese der katalytischen Dehydrierung *I* 615.
 Mutarotation *I* 10, 11.
 — Mechanismus *I* 41—45.
 — Säure-Basen-Katalyse *I* 8.
 — stickstoffhaltiger Zucker, Theorie *I* 42.
 — der Tetraacetylglucosidanilide und Tetramethylglucosidanilide *I* 43.
 β -Myrcen, Polymerisation *I* 419.
 Myristinsäureäthylester, Hydrierung mit H_2 *I* 724.
 Myristylalkohol, Bldg. aus Myristinsäureäthylester und H_2 *I* 724.
 Naphthalaldehydsäure, Bldg. bei der Oxydation von Acenaphthen *I* 578.
 Naphthalin, Totalabbau zu CO_2 und W. *I* 575.
 — — Kondensat. zu Perylen *II* 497.
 — — Überführung in Dinaphthyl *II* 495.
 — — Oxydation, Zwischenprodukt *I* 552.
 — — zu Phthalsäure *I* 601.
 — — mit Hypochlorit *I* 597.
 — — zu Phthalsäureanhydrid *I* 550, 572, 575.
 — — — — Mechanismus *I* 575, 576.
 — — — — technisch *II* 615, 619, 624.
 — — zu 1,4-Naphthochinon und Phthalsäureanhydrid *II* 647.
 — — zu Naphthochinon *I* 563, 564.
 — — zu Phthalsäureanhydrid und Benzonsäure *I* 571.
 — — Hydrierung mit H_2 *I* 626, 648, 695, 766.
 — — — — techn. *II* 618, 646.
 — — — — zu Tetralin *II* 628.
 — — — — Kinetik *I* 634.
 — — — — unter Druck *I* 656.
 — — — — an Wolfram- oder Molybdänoxid *I* 676.
 — — — — an Wolfram- oder Molybdänsulfid *I* 677.
 — — Befreiung von S-Verbb. vor der Hydrierung *I* 649.
 — — Halogenierung in Benzol *II* 230.
 — — Chlorierung *II* 619, 648.
 — — Nitrierung *II* 271.
 — — Aminierung mit $NaNH_2$ *II* 257.
 — — Oxydation zusammen mit NH_3 zu Phthalimid *I* 577.

- Naphthalin, Sulfonierung *II* 287.
 — — mit konz. H_2SO_4 *II* 285.
 — Anlagerung von Natrium *II* 129.
 — Alkylierung durch Olefine *I* 384; *II* 352.
 — Kondensat. mit Benzylchlorid *II* 471.
 — Rk. mit Säurechloriden nach Friedel-Crafts *II* 480.
 — — mit Acetylchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln *II* 475.
 — — mit Oxalylchlorid zu Naphthoesäuren *II* 488.
 — — mit Phthalsäureanhydrid nach Friedel-Crafts *II* 486.
 — Anlagerung an Cyansäure *II* 398.
 — Molekülverbindung mit $AlBr_3$ *I* 95.
 Naphthalinderivate, Bldg. durch innermolekulare Kondensat. aus Estern *II* 462.
 1,8-Naphthalindicarbonsäure s. Naphthalsäure.
 Naphthaline, Oxydation von stickstoffsubstituierten — *I* 579.
 α -Naphthalinsulfonsäure, Umwandlung in β -Naphthalinsulfonsäure *I* 264.
 Naphthalinsulfonsäuren, Bldg., Lenkung der SO_3H -Gruppe *II* 287.
 — alkalische Hydrolyse *II* 255.
 Naphthalsäureanhydrid, Bldg. durch Oxydation von Acenaphthen *I* 577, 578.
 — Aktivierung der Hydrierung mit H_2 durch O_2 *I* 639.
 Naphthazarin, Darst. *I* 793.
 Naphthene, Synth. bei der Polymerisation von Äthylen *I* 363.
 — Anlagerung an Olefine *II* 347.
 1,4-Naphthochinon (α -Naphthochinon), Bldg. bei der Oxydation von Naphthalin *I* 563, 564.
 — — — — — techn. *II* 647.
 — Polymerisation *I* 456.
 — Polykondensat. *II* 519.
 Naphthochinonderivate, Bldg. durch Abbau von Anthrachinonderivaten mit H_2O_2 *I* 593.
 Naphthodianthron, Bldg. aus Benzdianthron *II* 497.
 α -Naphthoesäure, Bldg. aus Furan-carbonsäure-(2) und Benzol *II* 355.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 723.
 — Decarboxylierung *II* 211.
 β -Naphthoesäure, Hydrierung mit H_2 *I* 723.
 — Decarboxylierung *II* 211.
 Naphthoesäuren, Bldg. aus Naphthalin und Oxalylchlorid *II* 488.
 Naphthohydrochinon, Red. von Indigo *I* 781.
 α -Naphthol, Oxydation durch CO_2 zu α -Oxyphthalsäureanhydrid *I* 550, 583.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 708, 767.
 — Anlagerung an Olefine *II* 353.
 — Verharzungsgeschwindigkeit mit Formaldehyd *II* 529.
 β -Naphthol, Bldg. aus 2-Chlor-naphthalin *II* 251.
 β -Naphthol, Hydrierung mit H_2 *I* 708.
 — Austausch der OH-Gruppe gegen NH_2 oder $NH\cdot CH_3$ *II* 262.
 — Anlagerung an Olefine *II* 353.
 — Kondensat. mit Formaldehyd zu Methylen-di- β -naphthol *II* 527.
 α -Naphtholäthyläther, Dinaphtholäther-bldg. *II* 495.
 Naphthole, Bldg. aus den Sulfonsäuren durch alkalische Hydrolyse *II* 255.
 — — aus Naphthylaminen durch saure Hydrolyse *II* 252.
 — Red. von Nitrotoluol durch — und Alkali *I* 789.
 — Rk. mit NH_3 in der Dampfphase *II* 264.
 — Aminierung mit $NaNH_2$ *II* 257.
 — Anlagerung an Acetylen *II* 85.
 — — an Diacetylen *II* 89.
 — Verätherung *II* 293.
 — Anlagerung von Aldehyden zu Alkylolnaphtholen *II* 380.
 — Polykondensat. mit Formaldehyd *II* 522.
 Naphtholester, Isomerisierung zu Naphtholketonen *I* 276.
 α -Naphthylamin (1-Amino-naphthalin), Oxydation zu Phthalimid *I* 577.
 Naphthylamine, Bldg. aus Naphthol und NH_3 *II* 263.
 — — aus Naphtholen und NH_3 in der Dampfphase *II* 264.
 — saure Hydrolyse *II* 252.
 — Hydrolyse durch SO_2 *II* 254.
 2- α -Naphthyl-buten-(2), Polymerisation *I* 443.
 Naphthylendiamine, Bldg. aus Dioxynaphthalinen und NH_3 *II* 263.
 β -Naphthylisothiocyanat, Anlagerung von Verb. mit aktiven Methyl-, Methylen- oder Methingruppen *II* 398.
 α -Naphthyl-phenyl-keton, Bldg. aus Naphthalin und Benzoylchlorid *II* 492.
 α -Naphthylpropen, Polymerisation *I* 443.
 Natrium, Anlagerung an ungesätt. oder aromatische KW-stoffe *II* 127.
 Natriumäthylat, Dehydrierung *I* 800.
 Natriumamid, Rk. mit Alkylhalogeniden *II* 258.
 — Aminierung von Pyridinen, Phenolen, Naphthalin *II* 257.
 — Rk. mit Sulfonsäuren zu Aminen *II* 268.
 Natriumamylat, Dehydrierung mit — *I* 800.
 Natriumbisulfit, Anlagerung an Allylalkohol *II* 114.
 — — an ungesätt. Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren *II* 114.
 Natriumbutylat, Dehydrierung *I* 800.
 Natriumkohlen säurekautschuk, Bildungsmechanismus *I* 130.
 Natriummalonester s. Malonsäurediäthylester.
 Naturgas (hauptsächlich Methan), partielle Oxydation *I* 551.

- d-Neomenthylchlorid, Bldg. aus l-Menthol *I* 73.
- Nickelcarbonat, basisches, Red. zu Ni *I* 665.
- Nickelnitrat, Oxydation zu Ni_2O_3 *I* 665.
- Nickel(III)-oxyd, Red. zu Ni *I* 665, 666.
- Nicotin, Bldg. durch Kondensat. von Formaldehyd mit NH_3 im Licht *II* 567.
- Nitramid, Zerfall in nichtwäßrigen Lösungsmm. *I* 13, 14.
- Zers. durch Basen *I* 7.
- Säure-Basen-Kalalyse des Zerfalls *I* 2 Anm. 1.
- Nitramine, aromatische, Hydrolyse oder Amino-Gruppe *II* 253.
- Nitranilin s. Nitroanilin.
- Nitrate, Verwendung von Alkalinitraten zur Red. von Ni_2O_3 *I* 667.
- — von Alkali- und Erdalkalinitraten zur Red. von PtCl_4 zu Pt *I* 661.
- Nitriensäure s. Salpeterschwefelsäure.
- Nitrierung, direkte *II* 268—272.
- in Chloroform und chloriertem Äthan *II* 272.
- in Eisessig *II* 272.
- in Acetanhydrid *II* 272, 274.
- durch Ersatz von Halogenen *II* 277.
- — — der Sulfonsäuregruppe *II* 278.
- Lenkung der Nitrogruppen *II* 273 bis 275.
- Beeinflussung durch Lösungsmittel *II* 272.
- mit rauchender HNO_3 *II* 269, 270.
- mit verdünnter HNO_3 *II* 269.
- mit Nitrosulfonsäure + konz. HNO_3 bzw. mit SO_2 + konz. HNO_3 *II* 272.
- mit Salpetersäureestern *II* 274.
- mit Acetyl- und Benzoylnitrat *II* 274, 275.
- mit NO_2 *II* 269.
- mit salpetriger Säure *II* 275, 276.
- mit Stickoxyden *II* 276.
- mit Tetranitromethan *II* 275.
- von reaktionsfähigen Methylengruppen *II* 269.
- von Seitenketten *II* 269.
- — — mit Stickoxyden *II* 276.
- von Paraffinen *II* 269.
- — — über die α -Nitro-carbonsäuren *II* 278.
- durch Einw. von Nitrit auf Alkylhalogenide *II* 277.
- von Olefinen *II* 269.
- aromatischer Verb., Mechanismus *I* 34.
- von Kern und Seitenketten *II* 272.
- Nitrile (Cyanide), Bldg. von aliphatischen und aromatischen — aus verschiedenen C-Verb. und Ammoniak, Aminen oder Blausäure *II* 551, 552.
- Bldg. aus aromatischen KW-stoffen, Phenoläthern oder Thiophenen und Bromcyan *II* 489.
- — aus Aldehyden und Stickstoffwasserstoffsäure *II* 552.
- — aus Aldoximen oder Monoximen von 1,2-Diketonen *I* 281.
- Nitrile, Bldg. aus Amidn und Oximen *II* 179.
- — durch Dehydrierung von Aminen *I* 728; *II* 194.
- — aus Phenylhydrazonen von aliphatischen Aldehyden *II* 196.
- — aus Normaldiazocyaniden *II* 503.
- Dimerisation *II* 399.
- Hydrierung mit H_2 *I* 728.
- techn. Hochdruckhydrierung *II* 637.
- Wasseranlagerung *II* 66.
- Bldg. von Amidinen durch Anlagerung von Ammoniak *II* 127.
- Anlagerung von Schwefelwasserstoff *II* 109.
- — von aromatischen KW-stoffen, Phenolen, Phenoläthern oder Heterocyclen *II* 400.
- — von Alkoholen unter Bldg. von Iminoäthern *II* 90.
- Arylierung *II* 503.
- Kondensat. mit Aldehyden und mit Ketonen *II* 442.
- opt. akt., Racemisierung *I* 199.
- Anlagerung von Alkoholen an die Doppelbindung von ungesätt. — *II* 78.
- — von α, β -ungesätt. — an Malonester u. ä. *II* 349.
- Nitrite, Rk. mit Alkylhalogeniden *II* 277.
- 2'-Nitro-2-acetamino-diphenylsulfon, Umlagerung in 2-[Acetyl-o-nitro-phenyl-amino]-benzol-sulfinsäure-(1) *I* 298.
- 2-Nitro-acetophenon, Aldolkondensat. mit 2-Nitro-benzaldehyd *II* 371.
- Nitro-acinitro-Tautomerie *I* 266.
- Nitroäthan, Hydrierung mit H_2 *I* 733.
- Rk. mit Aldehyden *II* 377.
- Anlagerung an Benzalacetophenon und Benzalmalonsäure *II* 348.
- Nitroalkohole, Bldg. aus aliphatischen Nitroverb. und Aldehyden *II* 377, 378.
- 2'-Nitro-2-amino-diphenylsulfon, Isomerisierung zu 2-[o-Nitro-phenylamino]-benzol-sulfinsäure-(1) *I* 298.
- 2-Nitro-anilin, Kondensat. mit Zuckern zu o-Nitranilinglucosiden *II* 555.
- 4-Nitro-anilin (p-Nitranilin), Überführung in p,p'-Dinitro-azobenzol mit Persulfat *I* 596.
- Anlagerung an Carbanil *II* 122 Anm. 9.
- 2-Nitro-anilinglucoside, Bldg. durch Kondensat. von 2-Nitro-anilinen mit Zuckern *II* 555.
- Nitroanisol, Explosion bei der Hydrierung mit H_2 *I* 736.
- Nitroanthrachinone, Red. durch Glucose *I* 807.
- 9-Nitro-anthracen, Umlagerung zu Anthrachinonmonoxim durch KOH *I* 793.
- Nitroanthracene, Alkylierung durch Äther *II* 469.
- 2-Nitro-benzaldehyd, Umlagerung in 2-Nitroso-benzoesäure *I* 285.
- Aldolkondensat. mit Ketonen *II* 371.
- — mit Acetophenonen *II* 371.
- , bei der Synth. von Indigo *I* 794.

- 4-Nitro-benzaldehyd, Bldg. bei der Oxydation von 4-Nitro-toluol *I* 561.
 — Aldolkondensat. mit Ketonen *II* 371.
 Nitrobenzaldehyde, Umsetzung mit Alkali *I* 791.
 4-Nitro-benzoesäure, Bldg. durch Oxydation von p-Nitrotoluol *I* 571.
 — Red. durch CO + H₂O an Pd *I* 774.
 Nitrobenzol, Hydrierung mit H₂ *I* 648, 649, 733.
 — — — — — techn. *II* 646.
 — — — — — Geschwindigkeit *I* 638.
 — — — — — im Gemisch mit Ölsäuremethylester *I* 639.
 — Red. durch alkoholische KOH *I* 782ff.
 — durch Isopropylalkohol und Alkali *I* 785.
 — durch Benzylalkohol *I* 784.
 — durch Ameisensäure *I* 776.
 — Umsetzung zu o-Nitrophenol + Azoxybenzol durch KOH *I* 793.
 Nitrobenzylalkohol, Red. durch Schwefel + Alkali *I* 790.
 — Umsetzung mit Alkali *I* 791.
 Nitrobenzylanilin, Red. durch Schwefel + Alkali *I* 790.
 2-Nitro-butan, Kondensat. mit Aldehyden zu Nitroalkoholen *II* 378.
 Nitrocarbonsäuren, Verwendung zur Oxydation von Oxybenzylalkoholen zu Aldehyden *I* 798.
 2-Nitro-cinnamoylameisensäure, bei der Synth. von Indigo *I* 795.
 6-Nitro-diphensäure, optisch aktive, Racemisierung *I* 227.
 Nitrodithioessigsäure, Bldg. durch Anlagerung von CS₂ an Nitromethan *II* 395.
 Nitroform, Bldg. aus Acetylen *I* 602.
 Nitroglykole, Bldg. aus Aldehyden und Nitroparaffinen *II* 378.
 Nitrogruppen, Wanderung *I* 289.
 — als oxydierende Gruppen *I* 782—798.
 1-Nitro-isopropylalkohol, Bldg. aus Nitromethan und Acetaldehyd *II* 377.
 Nitrokohlenwasserstoffe, Kondensat. mit aromatischen Aldehyden *II* 428.
 — aromatische, Kondensat. mit aromatischen Aldehyden *II* 429.
 — s. a. Nitroparaffine.
 Nitromethan, Bldg. aus Methylhalogenid und AgNO₂ *II* 277.
 — Neutralisation [saure Eigenschaften] *I* 19.
 — Hydrierung mit H₂ *I* 733.
 — Ersatz von H durch D *I* 19.
 — Halogenierung *I* 19.
 — Bromierung *I* 7.
 — Kondensat. mit Aldehyden zu Nitroalkoholen *II* 377, 378.
 — Anlagerung an Benzalacetophenon und Benzalmalonsäure *II* 348.
 — an Phenylisocyanat *II* 397.
 — — von CS₂ *II* 395.
 — — an Benzalanilin *II* 397.
 — schweres, Ionisierung der C—D-Bindung, Bromierung *I* 21.
 2-Nitro-2-methyl-propandiol-(1,3), Bldg. aus Nitroäthan und Formaldehyd *II* 377.
 1-Nitro-naphthalin, Oxydation zu Phthalsäureanhydrid *I* 574.
 — — zu Phthalimid *I* 571, 577.
 — Hydrierung mit H₂ *I* 736.
 2-Nitro-naphthalin, Oxydation zu Nitrophthalsäure *I* 577.
 — — zu Phthalsäureanhydrid und Nitrophthalsäureanhydrid *I* 571, 577.
 Nitronaphthaline, Alkylierung durch Äther *II* 469.
 Nitronaphthochinonmonoxim, Entstehung aus Dinitronaphthalinen *I* 793.
 Nitroparaffine, Bldg. über die α-Nitrocarbonsäuren *II* 278.
 — Kondensat. mit Aldehyden zu Nitroalkoholen *II* 377, 378.
 — — mit Benzaldehyd *II* 429.
 — s. a. Nitrokohlenwasserstoffe.
 Nitrophenanthrene, Alkylierung durch Äther *II* 469.
 2-Nitro-phenol, Bldg. aus Nitrobenzol + KOH *I* 793.
 — Alkylester der aci-Form, Übergang in 2-Nitro-phenol-äther *I* 293.
 4-Nitro-phenol, Bldg. durch Nitrierung von Benzolsulfonsäure-phenylester *II* 274.
 2-[p-Nitro-phenoxy]-benzamid, Umlagerung in Salicylsäure-[4 nitro-anilid] *I* 297.
 2-Nitro-phenylmilchsäureketon, bei der Synth. von Indigo *I* 795.
 2-Nitro-phenylsenfö, Anlagerung von Anilin *II* 123.
 Nitro-phthalsäure, Bldg. durch Oxydation von 2-Nitro-naphthalin *I* 577.
 4-Nitro-phthalsäureanhydrid, Bldg. bei der Oxydation von β-Nitronaphthalin *I* 571, 577.
 Nitropropan, Kondensat. mit Aldehyden zu Nitroalkoholen *II* 378.
 2-Nitro-propylalkohol, Bldg. aus Nitroäthan und Formaldehyd *II* 377.
 Nitrosoamine, aromatische, Hydrierung mit H₂ *I* 737.
 — — Hydrolyse der Amino-Gruppe *II* 253.
 2-Nitroso-benzaldehyd, Bldg. bei Umsetzung von 2-Nitro-toluol mit Alkali *I* 791.
 Nitrosobenzol, Zwischenprodukt der Nitrobenzolred. *I* 782f.
 — Bldg. durch Oxydation von Anilin mit Permanganat *I* 603.
 — Disproportionierung *I* 788.
 — Red. durch Äthanol und Alkali *I* 787.
 Nitrosogruppe, Wanderung *I* 289.
 Nitroso-Isonitroso-Tautomerie *I* 266.
 4-Nitrosophenol, Bldg. bei der Oxydation von Nitrosobenzol *I* 788.
 Nitrosophenole, Bldg. bei Umsetzung von Nitroverb. mit KOH *I* 793f.

- Nitroverbindungen, Bldg. aus aromatischen Aminen *II* 278.
- Wanderung von N-Nitrosoderivaten der Alkylaryl- oder Diarylamine der Nitrosogruppe in den Kern *I* 289.
- aromatische, Kondensat. mit Methylenderivaten zu Schiffischen Basen *II* 554.
- — mit Chinaldinderivaten zu Schiffischen Basen *II* 555.
- Nitrostilbene, Anlagerung von Malonester u. ä. *II* 349.
- Nitrosulfonsäuren, Verwendung zur Oxydation von Oxybenzylalkoholen zu Aldehyden *I* 798.
- 2-Nitro-toluol, Hydrierung mit H_2 *I* 736.
- Umsetzung zu Anthranilsäure *I* 791.
- mit Br zu Dibromanthranilsäure *I* 792.
- 3-Nitro-toluol, Hydrierung mit H_2 *I* 736.
- 4-Nitro-toluol, Oxydation unter Bldg. von 4-Nitro-benzaldehyd *I* 561.
- zu 4-Nitrobenzoesäure *I* 571.
- Red. durch Methylat *I* 788.
- Nitroverbindungen, Bldg. aus aromatischen Aminen *II* 278.
- stereoisomere Umlagerungen bei — *I* 204, 208.
- Wanderung der Nitrogruppe von N-Nitroderivaten von primären und sekundären aromatischen Basen in den Kern *I* 289.
- Hydrierung mit H_2 *I* 733.
- Geschwindigkeit der Hydrierung der NO_2 -Gruppe mit H_2 *I* 638.
- Red. durch Eisenpentacarbonyl und Alkali *I* 787.
- — durch Alkali und Alkohole *I* 782ff.
- — durch aromatische Amine *I* 785f.
- Oxydation von Oxybenzylalkoholen zu Aldehyden *I* 798.
- Anlagerung von A. an die Doppelbindung von Nitroderivaten ungesätt. Verbb. *II* 78.
- Komplexbldg. mit $AlCl_3$ *I* 77.
- aliphatische, Anlagerung an Aldehyde zu Nitroalkoholen *II* 377.
- aromatische, Hydrierung zu aromatischen Aminen *II* 618; s. a. Katalysatoren-Verzeichnis.
- Nonanal, Polymerisation *I* 402.
- Nonen, Anlagerung aromatischer KW-stoffe *II* 352.
- Novolak, Bldg. aus Phenol und Benzaldehyd *II* 532.
- Novolake, Bldg. *II* 518, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 530, 532.
- Nucleophile Gruppe *I* 74.
- Oberflächenreaktion bei der Polymerisation der Olefine durch Alkalimetalle *I* 121.
- Octadecen-(9)-ol-(1), Bldg. aus Ölsäure mit H_2 *I* 705.
- — — oder ihren Estern mit H_2 *I* 725, 726.
- Octadecen-(9)-ol-(1), Hydrierung mit H_2 *I* 705.
- Octadecenylalkohol s. Octadecenol.
- n-Octadecylalkohol, Bldg. aus Stearinsäure und H_2 *I* 724.
- — aus Stearinsäureester *II* 636.
- — aus Ölsäureäthylester und H_2 *I* 725.
- Octahydroanthracen, Bldg. aus Anthracen und H_2 , Dehydrierung *I* 699.
- Octahydroanthrenhydrochinon, Bldg. aus Anthrachinon und H_2 *I* 716.
- Octahydroindol, Bldg. aus Indol und H_2 *I* 701.
- Octahydrophenanthren, Bldg. aus Phenanthren und H_2 *I* 700.
- Octahydrophenanthrenhydrochinon, Bldg. aus Phenanthrenchinon und H_2 *I* 716.
- n-Octan, Oxydation zu Maleinsäure *I* 569.
- Octanol-(1) (n-Octylalkohol), Bldg. aus Caprylsäure und H_2 *I* 725.
- Octanol-(2), Dehydratation *II* 171.
- Octanole, Dehydratation *II* 169, 170.
- Octanzahlen, Verbesserung der — von Treibstoffen *II* 634.
- Octatrien-(1,5,7)-in-(3), Synth. aus Acetylen *I* 405.
- Octen-(1), Polymerisation *I* 371.
- Octene, Bldg. aus Octanol-(2) *II* 171.
- — aus Octylalkoholen *II* 169, 170.
- Hydrierung mit H_2 im Gemisch mit Zimtsäure *I* 639.
- Anlagerung aromatischer KW-stoffe *II* 352.
- Octett-Theorie *I* 15.
- n-Octylalkohol s. Octanol-(1).
- Öle, katalytische Spaltung (Cracken) von hochsiedenden — zu Leichttreibstoffen *II* 632.
- Hydrierung *II* 625.
- — zu Benzinen *II* 624.
- Polymerisation *I* 472.
- Autoxydation bzw. Trocknen *I* 144, 145, 149, 153, 508.
- Filmbildung an der Luft *I* 153.
- Hydrierung mit H_2 *I* 719.
- s. a. Fette; Fetthärtung.
- synthetisch trocknende, Darst. *II* 642.
- Ölsäure, Bldg. aus Stearolsäure *I* 752.
- Umlagerung zu Elaidinsäure *I* 215.
- thermische Zers. *II* 209.
- Autoxydation *I* 508, 510f., 544.
- Oxydation mit Chloraten zu Dioxystearinsäure *I* 599.
- Hydrierung mit H_2 *I* 641, 705, 717, 725.
- — — — Geschwindigkeit *I* 637.
- verschiedene Hydrierungen an Ni und Zinkchromit *I* 675.
- Ölsäureäthylester, Hydrierung mit H_2 *I* 633, 718, 725, 726.
- Ölsäureallylester, Hydrierungsgeschwindigkeit *I* 637.
- Ölsäurebutylester, Hydrierung mit H_2 *I* 726.
- Ölsäureester, Polymerisation *I* 472.
- Hydrierung *II* 636.

- Olefine, Anlagerung an bzw. Kondensat. mit aromatischen KW-stoffen *I* 384; *II* 352, 465, 545.
- — — — — techn. *II* 617.
- — — — — Mechanismus *I* 97—99.
- Kondensat. mit aliphatischen Alkoholen zu ungesätt. aliphatischen kohlenstoffreicheren KW-stoffen *II* 427.
- Überführung in Äther durch Anlagerung von Alkoholen *II* 71; vgl. a. *II* 47.
- Anlagerung von Phenolen *II* 353.
- — — — unter Bldg. von Phenoläthern und kernalkylierten Phenolen *II* 73.
- — von Mercaptanen, Thiophenol und Thioessigsäure *II* 109.
- — an Carbonylverb. *II* 364—367.
- — von Aldehyden und Ketonen *II*, 348.
- Kondensat. mit Carbonsäuren *II* 443.
- Anlagerung von Carbonsäuren unter Bldg. von Estern *II* 91.
- — aliphatischer Säurechloride zu Chlorketonen *II* 358.
- Rk. mit Diazoessigester *II* 500.
- sterische Stabilität der Monoalkaliverbb. *I* 110.
- Molekülverb. mit AlCl_3 und ZnCl_2 *I* 96.
- s. a. Cycloolefine.
- gasförmige, Polymerisation zu Polymerbenzin *II* 618.
- tertiäre, Entfernung aus Gemischen von Olefinen durch Ätherbldg. mit Alkoholen *II* 71.
- Olefinoxyde, Bldg. aus Olefinen *I* 556.
- — — — — techn. *II* 619.
- Olefinperoxyde, Bldg. *I* 148.
- Olein, Hydrierung mit H_2 *I* 633.
- Oleylaldehyd, Bldg. aus Ölsäureestern *II* 636.
- Oleylalkohol, Bldg. aus Ölsäureestern *II* 636.
- Olivenöl, Hydrierung mit H_2 *I* 718.
- Optisch aktive Komplexverbindungen *I* 227.
- — Verbindungen, Aktivität durch molekulare Asymmetrie bedingt *I* 226.
- — — — — asymmetrische Kohlenstoffatome bedingt sterische Isomerisierungen *I* 193—212.
- — — — — asymmetrische Schwefel- (Selen-, Tellur-) Atome bedingt *I* 226.
- — — — — Stickstoffatome bedingt, sterische Isomerisierungen *I* 220.
- Orcin, Red. von Nitrotoluol durch — und Alkali *I* 789.
- Anlagerung von CO_2 *II* 381.
- Organomagnesiumverbindungen (Grignardverb.), Bldg. aus Magnesium und organischen Halogenverb. *II* 129.
- Umsetzung mit Orthokohlensäureestern zu Orthoestern *II* 338; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Organooxyde, Definition *I* 64 Anm. 3.
- Orthoameisensäureester, Acetalisierung von Aldehyden *II* 308.
- Rk. mit Acetanhydrid *II* 466.
- Kondensat. mit Anilin und mit o-Toluidin *II* 468.
- — mit Dimethylanilin *II* 468.
- — mit in β -Stellung unsubstituierter Indolen *II* 466.
- — mit 2-Methyl-5-methoxy-indol *II* 466.
- Orthoameisensäuretriäthylester, Kondensat. mit aktiven Methylengruppen *II* 465.
- Orthobenzoessäureester, Kondensat. mit aktiven Methylengruppen *II* 465.
- Orthoessigsäureester, Kondensat. mit aktiven Methylengruppen *II* 465.
- Rk. mit Acetanhydrid *II* 466.
- Orthoester, Bldg. durch Umesterung *II* 337.
- — aus Trihalogenverb. und A. *II* 337.
- — aus Iminoäther-chlorhydraten und Alkoholen *II* 337.
- — aus Orthokohlensäureestern und Grignardverb. *II* 338.
- thermische Zers. *II* 185.
- Hydrolyse *II* 338.
- Säurehydrolyse *I* 7.
- — Mechanismus *I* 23, 24.
- Kondensat. mit reaktionsfähigem aromatischem Kernwasserstoff *II* 467.
- — mit aktiven Methylengruppen unter Abspaltung von 2 Äthoxygruppen *II* 465.
- — — — — von 3 Äthoxygruppen *II* 466.
- — mit Cycloammoniumsalzen *II* 467.
- als Acetalisierungsmittel *II* 339.
- Trialkylester, Kondensat. *II* 465.
- Orthokieselsäureester, Acetalisierung mit — *II* 308.
- Orthokohlensäureester, Umsetzung mit Grignardverb. zu Orthoestern *II* 338.
- Orthothioameisensäureester, Kondensat. mit Cycloammoniumsalzen *II* 467.
- Orthotrithiocarbonsäureester, Umesterung mit Alkoholen *II* 338.
- Osmiumsäuremonoester, Bldg. bei Autoxydationen an Osmiumkatalysatoren *I* 540.
- Osmium, Autoxydationen *I* 540.
- Dehydrierung von Ameisensäure *II* 178.
- Hydrierung von Benzol *I* 686.
- — von Naphthalin *I* 766.
- — von Chinolin *I* 703.
- Darst. für Hydrierung mit H_2 *I* 659.
- Decarboxylierung von Brenztraubensäure *II* 209.
- Umsetzung von Formaldehyd zu Methylalkohol und CO_2 *I* 815.
- Osone, Bldg. durch Oxydation von Monosacchariden mit H_2O_2 *I* 590.
- Osotriazole, Bldg. durch Kondensat. von Aroyl- oder Alkoylessigestern mit Diazobenzolimid *II* 561.

- Oxäthyl- s. Oxyäthyl-.
- Oxalate s. Oxalsäure, Salze.
- Oxallessiganilsäure, Decarboxylierung *II* 213.
- Oxallessigester, Anlagerung an Acetondicarbonsäureester *II* 360.
- Oxallessigsäure, Bldg. durch Oxydation von Äpfelsäure mit H_2O_2 *I* 590.-
— Decarboxylierung *II* 213; s. a. Katalytorenverzeichnis.
- Oxalester s. Oxalsäurediäthylester bzw. Oxalsäureester.
- Oxaliminodivinylläther, Auftreten bei der Hydratisierung von Dicyan *I* 187.
- Oxalsäure, Bldg. aus CO und Carbonaten *II* 394.
— — aus Acetylen *I* 566, 602.
— — bei der Red. von Nitrobenzol mit alkohol. KOH *I* 782.
— — durch Oxydation von Glyoxylsäure mit H_2O_2 *I* 590.
— — aus Kohlehydraten *I* 602.
— — thermische Zers. *II* 213.
— — Oxydation mit H_2O_2 zu CO_2 *I* 590.
— — mit Jodsäure *I* 600; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
— Salze (Oxalate), Bldg. aus Formiaten *II* 499.
- Oxalsäurediäthylester (Oxalester), thermische Zers. *II* 185, 187.
— Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 55.
— — der alkalischen und sauren Verseifung *I* 62 Anm. 6.
— Kondensat. mit Polyenestern *II* 452.
— — mit Indolen *II* 462.
- Oxalsäuredimethylester, Geschwindigkeit der alkalischen und sauren Verseifung *I* 62 Anm. 6.
- Oxalsäureester, Geschwindigkeitsverhältnis der Verseifungsstufen *I* 62.
— Kondensat. mit aktive Methyl- oder Methylengruppen enthaltenden Verbb. *II* 448.
- Oxalylechlorid, Zerfall in Phosgen und CO *I* 88.
— Rk. mit KW-stoffen zu Diketonen nach Friedel-Crafts *II* 483.
— Kondensat. mit aromatischen KW-stoffen zu Carbonsäurechloriden *II* 488.
- Oxamid, Bldg. durch Hydratisierung von Dicyan *I* 186; *II* 70.
- Oxido-elaidinsäure, Entstehung bei der Autoxydation der Ölsäure *I* 510.
- Oximcarbonsäuren, syn-, anti-Isomerie *I* 223, vgl. a. 226.
- Oxime, syn-, anti-Isomerie *I* 221, 223.
— Beckmannsche Umlagerungen unter Bldg. von Säureamiden oder Nitrilen *I* 281.
— Dehydratation *II* 179.
— Hydrierung mit H_2 *I* 731, 758.
— Anlagerung von Blausäure *II* 396.
— von Acetylenaldehyden, Isomerisierung zu Isoxazolen *I* 271.
- Oxobisnorcholensäure, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 769.
- Oxocarbonsäuren s. Ketonsäuren.
- Oxomalonsäurediäthylesterhydrazon, Bldg. aus Diazomalonester und H_2 *I* 730.
- Oxoniumsalze, Bldg. von Komplexverbindungen — aus Äthern, Alkylhalogeniden und Borfluorid oder Metallhalogeniden *II* 143.
- Oxoniumverbindungen in der Säure-Basen-Katalyse *I* 23—28.
- Oxoverbindungen, Isomerisierung unter Wanderung von Alkyl- bzw. Arylgruppen *I* 251.
- 2-Oxy-acetophenon, Bldg. aus Phenylacetat *I* 275.
— — aus Phenolestern s. Friessche Verschiebung.
- 4-Oxy-acetophenon, Bldg. aus Phenylacetat *I* 275.
- 2-Oxy-acetophenon-phenylhydrazon, O-Acylderivate, Umlagerung in N-Acylderivate *I* 300.
- Oxyäthylmercaptan, Anlagerung an Octylen unter Bldg. von Oxyäthyl-octylsulfid *II* 110.
- 1-[α -Oxy- α -äthyl-propyl]-cyclohexanol (1), Pinakolinumlagerung *II* 204.
- 1-[α -Oxy- α -äthyl-propyl]-cyclopentanol (1), Pinakolinumlagerung *II* 202.
- Oxyaldehyde, Bldg. durch Wasseranlagerung an α, β -ungesätt. Aldehyde *II* 50.
— Umlagerung von α - in α -Oxyketone *I* 251.
— — — — in Carbonsäuren *I* 814.
— Kondensat. zu Kohlehydraten *II* 386 bis 389.
— aromatische, Bldg. aus Phenolen, HCl und HCN oder Zinkeyanid *II* 487, 488.
— — — — durch Oxydation von Phenol-Chloral-Kondensationsprodukten *I* 798.
— — Oxydation mit H_2O_2 zu Dioxyaldehyden *I* 591.
- Oxyanthracene, Verätherung *II* 293.
- Oxyanthrachinone, Bldg. aus Anthrachinon *I* 601.
— — durch Kondensat. von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen *II* 426.
— — aus den Sulfonsäuren durch alkalische Hydrolyse *II* 255.
- 2-Oxy-azobenzol, Bldg. bei der Disproportionierung von Nitrosobenzol *I* 788.
- 4-Oxy-azobenzol, O-Acylderivate, Bldg. aus N-Acylderivaten von Chinonhydrazonen *I* 300.
- Oxyazobenzolderivate, Bldg. aus Azoxybenzolen + H_2SO_4 *I* 792.
- 2- und 4-Oxy-azoverbindungen, Tautomerie mit Chinonarylhydrazonen *I* 296.
- 3-Oxy-benzaldehyd, Disproportionierung *I* 810.
- Oxybenzaldehyde, Spaltung durch KCN *II* 382.

- 4-Oxy-benzoesäure, Bldg. aus Kaliumphenolat und CO_2 *II* 382.
- Oxybenzoesäuren, Anlagerung an Olefine *II* 353.
- Oxybenzylalkohole, Oxydation zu Aldehyden durch Nitroverb. *I* 798.
- Oxybenzylaminbasen, Bldg. *II* 542.
- α -Oxybenzyl-homophthalsäurelacton, Bldg. durch Kondensat. von Benzaldehyd mit Homophthalsäure-anhydrid *II* 403.
- β -Oxy-buttersäure-äthylester, thermische Zers. *II* 184.
- β -Oxy-butyraldehyd (Acetaldol, Aldol), Bldg. aus Acetaldehyd *I* 187; *II* 363, 369.
- — — — — techn. *II* 641.
- — — — — aus Crotonaldehyd *I* 187.
- Gleichgewicht mit trans-Crotonaldehyd in wäßrigen Lsgg. *II* 50.
- Dehydratisierung *I* 187.
- Verb. mit Acetaldehyd *II* 363.
- β -Oxy-butyrolacton, Bldg. durch Oxydation von Vinyllessigsäure mit Chloraten *I* 599.
- Oxycarbonsäuren s. Oxysäuren.
- 2-Oxy-chalkone, Isomerisierung zu Flavononen *I* 270.
- 7-Oxy-chinoline, Bldg. durch Kondensat. von 3-Amino-phenolen mit 1,3-Diketonen *II* 420.
- Oxychinone, Polykondensat. *II* 519.
- 1-Oxy-cyclohexyl-cyclohexanon-(2'), Bldg. aus Cyclohexanon *II* 372.
- [1-Oxy-cyclohexyl]-diphenyl-carbinol, Umlagerung zum α - und β -Pinakolin-Derivat *II* 204.
- [1-Oxy-cyclopentyl]-diphenyl-carbinol, Überführung in 1,1-Diphenyl-cyclohexanon-(2) *II* 203.
- Oxydation, Reaktionsapparate *I* 554.
- in der Gasphase *I* 549.
- — — — — Mechanismus *I* 551.
- in Gegenwart von Luft *I* 554.
- Luftsauerstoffüberschuß und Temperatur *I* 554.
- in der kalten Flamme *I* 146.
- mit O_2 *I* 145.
- — — — — in flüssiger Phase *I* 479—548.
- mit Ozon *I* 589.
- mit H_2O_2 *I* 589.
- durch belichtetes Chlor sensibilisiert *I* 166.
- mit Halogenen *I* 589.
- mit unterchloriger Säure *I* 597.
- mit Chlorsäure *I* 597.
- mit Bromat und Bromid *I* 600.
- mit Jodsäure *I* 600.
- mit HNO_3 und Stickoxyden *I* 601.
- mit H_2SO_4 *I* 601.
- mit Persäuren *I* 596.
- mit Permanganaten *I* 603.
- mit CrO_3 *I* 603.
- mit Dichromat *I* 603.
- mit Kupferoxyd *I* 602.
- mit Blei(IV)-acetat *I* 603.
- Oxydation durch Ketone und Al-tert.-Butylat *I* 803.
- von CO zu CO_2 *II* 603.
- von Methan zu Formaldehyd, Luftmenge bei der — *I* 557, 558.
- von NH_3 -Methan-Gemischen *II* 548.
- von Paraffin zu Fettsäuren, techn. *II* 619, 625, 637.
- von Olefinen zu Olefinoxyden *II* 619.
- von Äthylen zu Äthylenoxyd *II* 619.
- von aromatischen KW-stoffen zu Carboxyl- und Carbonyl-Verbb. *II* 619.
- von Benzol zu Maleinsäureanhydrid *II* 619.
- von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid *II* 619, 624.
- von Anthracen zu Anthrachinon *II* 619.
- von Alkoholen mit Chloraten *I* 598.
- von Methanol zu Formaldehyd *II* 615, 624.
- von Aldehyden mit Chloraten *I* 599.
- von Acetaldehyd zu Essigsäure *II* 619, 625, 640.
- von Ketonen mit Chloraten *I* 599.
- von Säuren mit Chloraten *I* 599.
- s. a. Dehydrierung.
- Oxydationspotential der Chinone und Stabilisatorwirkung bei Polymerisationen *I* 342.
- Oxydationsreaktionen mit Peroxyden als Katalysator, Theoretisches *I* 140.
- Oxydationsschutzstoffe s. unter Stabilisatoren im Katalysatorenverzeichnis.
- Oxydationsstoß *I* 589.
- Oxyde, cyclische, Bldg. aus ungesätt. Alkoholen *I* 268.
- Oxydialkylperoxyde, Bldg. bei der Verbrennung von KW-stoffen *I* 147.
- 6-Oxy-2,4-diamino-pyrimidin, Bldg. aus Cyanacetylguanidin *I* 301.
- 2-Oxy-diarylsulfone, Umlagerung zu Sulfinensäuren *I* 295.
- 2-Oxy-diarylthioäther, Bldg. aus 2-Mercapto-diaryläthern *I* 294.
- 2-Oxy-diphenyl, Bldg. aus Diphenyläther *I* 274.
- 2-Oxy-diphenylamin-Derivate, Bldg. aus 2-Amino-diphenyläther-Derivaten *I* 297.
- Oxydiphenylcarbinole, Bldg. bei der Kondensat. von Phenol mit Benzaldehyd *II* 532.
- Oxydiphenyle, Isomerisierung von Estern zu Oxydiphenylenketonen *I* 276.
- 4-Oxy-dithiobenzoesäureester, Bldg. aus Phenetol + CS_2 oder Phenol, Äthylbromid und CS_2 *II* 395.
- Oxydoelaidinsäure s. Oxidoelaidinsäure
- Oxydoreduktion *I* 780—815.
- Oxyessigsäure s. Glykolsäure.
- 9-Oxy-fluoren, Bldg. durch Red. aus Fluorenon *I* 799.
- Oxyfurfurol, Bldg. durch Oxydation von Furfurol mit H_2O_2 *I* 591.
- 2-Oxy-hydrazobenzole, O-Acylderivate, Umlagerung in N-Acylderivate *I* 299.

- α -Oxy-isobutyraldehyd, Umsetzung zu Isobuttersäure *I* 814.
- 1-[α -Oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(1), Pina-kolinumlagerung *II* 203.
- 1-[α -Oxy-isopropyl]-cyclopentanol-(1), Umwandlung in 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(2) *II* 202.
- Oxyketone, aromatische, Bldg. durch Kondensat. von Phenolen mit Carbonsäuren *II* 423.
- — Isomerisierung von o -Oxyketonen zu heterocyclischen Verbb. *I* 270.
- α -Oxyketone, Red. durch Alkoholate *I* 803.
- β -Oxyketone, Bldg. durch Aldolkondensat. *II* 362.
- Bldg. von Äthern durch Anlagerung von Alkoholen an Vinylketone *II* 77.
- Oxymalonsäuredialdehyd (Redukton), Bldg. *I* 808.
- Oxymethoxyacetophenon, Überführung in Vanillin *I* 798.
- p-Oxymethyl-benzoesäure durch Disproportionierung von Terephthalsäuredialdehyd *I* 809.
- 7-Oxy-4-methyl-hydrindon-(1)-phenylhydrazon, Acylderivate, Acylwanderung von O nach N und umgekehrt *I* 300.
- γ - oder δ -Oxy-oxo-Verbindungen, Übergang in heterocyclische (O-) Verbb. *I* 292.
- p-Oxy-phenyläthylamin, Bldg. aus p-Oxy-phenylalanin *II* 214.
- p-Oxy-phenylalanin, Decarboxylierung *II* 214.
- Oxyphthalein, Bldg. aus Oxyphthalsäure und Phenol *I* 583.
- Oxyphthalsäure, Bldg. durch Oxydation von Naphthol durch CO₂ *I* 583.
- Rk. mit Phenol zu Oxyphthalein *I* 583.
- α -Oxy-phthalsäureanhydrid, Bldg. durch Oxydation von α -Naphthol *I* 550.
- β -Oxy-propionaldehyd, Bldg. aus Formaldehyd und Acetaldehyd *II* 372.
- Oxysäuren, Einfluß von Peroxyden, Kolbesche Synth. *I* 165.
- Entstehung von Oxyfettsäuren bei der Paraffinoxidation *I* 494, 496.
- — — — — techn. *II* 638.
- Bldg. durch Luftpoxidation gesätt. Fettsäuren *I* 506.
- — durch Wasseranlagerung an α, β -ungesätt. Carbonsäuren *II* 50.
- Abbau zu Ketonen mit Schwefelsäure *II* 256.
- Hydrierung mit H₂ *I* 636.
- Anlagerung an Acetylen *II* 83, 84.
- an Diacetylen *II* 89.
- Methylierung von Oxydicarbonsäuren mit Diazomethan *II* 299.
- Umsetzung zu Lactonen *II* 333.
- α -Oxysäuren, Bldg. durch Disproportionierung von α -Ketoaldehyden *I* 809f.
- Isomerisierung zu α -Oxosäuren *I* 268.
- Racemisierung von opt. akt. — *I* 196, 202, 206.
- Red. der Oxygruppe durch HJ *I* 777.
- γ -Oxysäuren, Mechanismus der Lactonbildung *I* 26.
- λ -Oxy-stearinsäure, Bldg. aus Ricinolsäure und H₂ *I* 718.
- 4-Oxy-tetrahydropyran, Bldg. aus γ -Pyron und H₂ *I* 704.
- Oxythionaphthene, Bldg. aus Arylthioglykolsäurechloriden *II* 482.
- 5-Oxy-1,2,3-triazole, Bldg. aus Diazo-fettsäureamiden *I* 291.
- Oxyverbindungen, Isomerisierung unter Wanderung von Alkylgruppen *I* 250.
- — — — der Hydroxylgruppe 259.
- Ozon, Oxydation von Phenol *I* 589; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Palladium(II)-chlorid, Oxydation *I* 661.
- Red. zu Pd *I* 660.
- Palladiumoxyd, Darst. *I* 661.
- Red. zu Pd *I* 660.
- Paraconsäuren, Bldg. durch Aldolkondensat. von Aldehyden mit Bernsteinsäure oder Brenztraubensäure *II* 375.
- Paraffin, Bldg. aus CO und H₂ *I* 748.
- Cracken *II* 219.
- techn., Oxydation zu Fettsäuren *II* 619, 625, 637.
- Paraffine (gesätt. aliphatische KW-stoffe), Bldg. aus Halogenalkylen *II* 494.
- — bei der Polymerisation von Äthylen *I* 357, 363.
- — aus Carbonsäuren durch Abspaltung von Kohlendioxyd *II* 208.
- — aus Fettsäureestern *II* 637.
- Isomerisierung *II* 494.
- — durch Wanderung von Alkylgruppen *I* 241.
- — zu Isoparaffinen *II* 618, 635.
- Vercracking zu niederen Paraffinen *II* 494.
- Mechanismus der Cracking *I* 96.
- Cyclisierung *I* 612.
- Kontaktcyclisierung *II* 494.
- Aromatisierung *II* 494.
- — techn. *II* 634.
- Überführung in Benzol und seine Homologen *I* 551.
- Oxydation in der Gasphase *I* 550.
- — durch molekularen Sauerstoff *I* 494.
- Dehydrierung *I* 612—617.
- — zu Olefinen *II* 494.
- — — — — techn. *II* 619.
- intramolekulare Wasserstoffabspaltung *II* 493.
- dehydrierende Kondensat. zu höheren KW-stoffen *II* 494.
- — Cyclisierung zu mono- und bicyclischen Paraffinen *II* 494.
- Oxydation zu Carbonsäuren *II* 619.
- Chlorierung *I* 165; *II* 234.
- Nitrierung *II* 269.
- — über die α -Nitro-carbonsäuren *II* 278.
- Anlagerung von CO *II* 479.
- — an Olefine *II* 347.

- Paraffine, Anlagerung an Acetylene *II* 359.
 — — an Alkylenoxyde *II* 402.
 — Friedel-Craftssche Rk., Mechanismus *I* 103.
 Paraffinwachs, Bldg. aus CO und H₂ *I* 747, 748.
 Paraformaldehyd *I* 399.
 Paraldehyd, Bldg. aus Glykol *II* 173.
 — Oxydation zu Glyoxal *I* 601; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Paramagnetismus, Beziehungen zur katalytischen Wirkung der Metalle auf sterische Umlagerungen *I* 107.
 Pentachloräthan, Verseifung zu Dichloressigsäure *II* 250.
 Pentadien-(1,3) (Piperylen), Bldg. aus Dichlorpentan *II* 188.
 — — aus Äthylalkohol + Propylalkohol *II* 506.
 — — aus Äthylvinylcarbinol *II* 175.
 — — aus Penten-(2)-ol-(4) *II* 175.
 — — aus Methyl-cyclopropyl-carbinol *II* 177.
 — — aus Pentandiol-(1,2) *II* 173.
 — — aus Pentandiol-(1,4) *II* 174.
 — — aus Pentandiol-(2,4) *II* 173, 174.
 — Polymerisation *I* 417.
 — — durch Lithium *I* 118.
 — — durch Natrium in Gegenwart von Triphenylmethan *I* 119.
 — Reaktion mit Natrium *I* 118.
 Pentadien-(1,4), Hydrierungswärme *I* 646.
 Pentaerythrit, Bldg. aus Formaldehyd und Acetaldehyd *II* 367, 372.
 Pentamethinfarbstoffe, Bldg. aus Orthoameisensäureester und in β -Stellung unsubstituierten Indolen *II* 466.
 Pentamethylenglykol, Kondensat. mit Dibutylformal *II* 544.
 n-Pentan, Anlagerung an Äthylenoxyd *II* 402.
 Pentandiol-(1,2), Bldg. aus Furfurol und H₂ *I* 712.
 — Dehydratation *II* 173.
 Pentandiol-(1,4), Dehydratation *II* 173.
 Pentandiol-(1,5), Bldg. aus Furfurol und H₂ *I* 712.
 — Dehydratation *II* 174.
 Pentandiol-(2,3), Bldg. aus Penten-(2) durch Oxydation mit H₂O₂ *I* 595.
 Pentandiol-(2,4), Dehydratation *II* 173, 174.
 Pentandiole, Bldg. durch Oxydation von Trimethyläthylen mit H₂O₂ *I* 593.
 Pentanol-(2), Bldg. aus Furfurol und H₂ *I* 712.
 — Dehydratation *II* 171.
 Pentanol-(2)-on(4), Bldg. aus Acetaldehyd und Aceton *II* 370.
 Pentaphenyl-dihydroimidazol, Bldg. aus Benzanilin und Benzaldehyd *I* 178.
 Penten-(1), Polymerisation *I* 371.
 — Mischpolymerisation mit SO₂ *I* 476.
 — — mit ungesätt. Verb. *I* 478.
 Penten-(2), Bldg. von cis- — aus α -Äthylcrotonsäure *II* 211.
 Penten(2), Polymerisation *I* 373.
 — Mischpolymerisation *I* 382.
 — — mit SO₂ *I* 476.
 — Oxydation mit H₂O₂ zu Pentandiol *I* 595.
 — — zu Maleinsäure *I* 569.
 Pentene, Bldg. aus Pentanol-(2) *II* 171.
 — — aus Essigsäure-sek.-amylester bei der thermischen Zers. *II* 185.
 — Dimerisation durch Schwefelsäure *I* 333.
 Penten-(2)-ol-(4), Dehydratation *II* 175.
 Pentosen, Bldg. aus Glykolaldehyd oder aus Triosen *II* 389.
 — Darst. von Furfurol aus — *II* 557.
 Perbenzoesäure, Einw. auf ungesätt. KW-stoffe *I* 596.
 — Oxydation von Aldehyden mit — *I* 596.
 Peressigsäure, Oxydation von Acetaldehyd mit — *I* 596.
 Perkinsche Reaktion, Mechanismus *I* 40.
 — Synthese von α, β -ungesätt. Säuren *II* 439.
 Perlenrohr bei der Verbrennung *II* 598.
 Perlpolymerisation s. Polymerisation.
 Permanganate als Oxydationsmittel *I* 603.
 Peroxydaseeffekt *I* 142.
 Peroxyde, Begriff von organischen — *I* 139.
 — Bldg. bei der Verbrennung von KW-stoffen *I* 147.
 — — bei der Paraffinoxydation *I* 495.
 — — bei der Oxydation von Olefinen und Hydroaromaten *I* 497f.
 — Zerfall *I* 148.
 — Abspaltung von Sauerstoff *II* 197.
 — bei der Autoxydation *I* 534f.
 — — — von Äther *I* 501.
 — — — ungesätt. Fettsäuren *I* 512; s. a. Katalysatorverzeichnis.
 — cyclische, Wanderung von Sauerstoffatomen *I* 263.
 — von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensations-Prod. *II* 539.
 Peroxydtheorie, von Engler und Bach, zur Autoxydation *I* 485.
 — — — bei der Autoxydation der Aldehyde *I* 502.
 Persäuren, Rolle bei der Autoxydation der Aldehyde *I* 502ff.; s. a. Katalysatorverzeichnis.
 Perylen, Bldg. aus Naphthalin *II* 497.
 — — aus α, α' -Dinaphthyl *II* 497.
 — Diacylierung nach Friedel-Crafts *II* 483.
 Petroläther s. im Katalysatorverzeichnis.
 Petroleum, Oxydation *I* 565.
 — — von naphthenhaltigem — zu Phthalsäureanhydrid *I* 574.
 — Ersatz durch KW-stoffe der Hydrierung von CO *I* 744.
 Petroleumcrackgase, Oxydation *I* 560, 566.
 — — zu Maleinsäure und anderen Produkten *I* 568.
 — — zu Citronensäure *I* 570.

- α -Phenäthylchlorid, Racemisierung *I* 89.
 Phenäthylthioglykolsäure, Bldg. aus Styrol und Thioglykolsäure *II* 113.
 Phenanthren, Synth. nach Pschorr *II* 439.
 — Bldg. durch Dehydrierung von 1,2-Diphenyl-äthan (Dibenzyl) *I* 608; *II* 498.
 — Oxydation zu Phenanthrenchinon *I* 564.
 — — — mit Chloraten *I* 600.
 — — zu Diphensäure *I* 572.
 — — zu Phthalsäureanhydrid *I* 574.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 648, 700.
 — Addition von Brom *I* 162.
 — Anlagerung an Olefine *II* 352.
 Phenanthren-9-carbonsäure, Bldg. aus diazotierter α -Phenyl-o-amino-zimtsäure *II* 504.
 Phenanthrenchinon, Bldg. aus Phenanthren *I* 564.
 — durch Oxydation mit Chloraten *I* 600.
 — aus Benzil *II* 497.
 — Benzilsäure-Umlagerung zu 9-Oxyfluoren-carbonsäure-(9) *I* 813.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 715.
 — Ketolkondensat. mit Aceton *II* 374.
 — — mit Acenaphthenon *II* 373.
 — Anlagerung von HCN *II* 391.
 — Rk. mit Diazomethan *II* 502.
 Phenanthrene, substituierte, Bldg. durch Cyclodehydratation *II* 411.
 Phenanthridin, Oxydation mit Chlorkalk-Lsg. zu Phenanthridon *I* 597.
 Phenanthridon, Bldg. durch Oxydation von Phenanthridin mit Chlorkalk-Lsg. *I* 597.
 Phenanthrylester, Isomerisierung zu Oxyphenanthrenketonen *I* 276.
 Phenazin, Entstehung bei Red. von Nitrobenzol durch Anilin *I* 786.
 Phenetol, Anlagerung an Olefine *II* 353.
 — Umsetzung mit CS_2 unter Bldg. von 4-Oxy-dithiobenzoessäureester *II* 395.
 Phenol, Mesomerie *I* 34.
 — Bldg. aus Benzol *I* 555, 593.
 — — — durch Oxydation mit H_2O_2 *I* 590, 595.
 — — aus Chlorbenzol durch Kontakt-hydrolyse *II* 251.
 — — — durch alkalische Hydrolyse *II* 250.
 — — —, techn. *II* 619, 649.
 — — aus Dioxybenzolen und H_2 *I* 708.
 — — aus Benzochinon und H_2 *I* 715.
 — — aus Anilin durch saure Hydrolyse *II* 252.
 — Oxydation zu Maleinsäure *I* 568.
 — — mit H_2O_2 zu Brenzcatechin und Hydrochinon *I* 591.
 — — mit Ozon *I* 589.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 706.
 — — —, techn. *II* 618, 628.
 — Mechanismus der Deuterierung *I* 34.
 — Nitrierung *II* 274.
 Phenol, Anlagerung von CO_2 *II* 381, 382.
 — Bldg. von 2,2-Dimethyl-chroman durch Behandeln mit Butadien in Gegenwart von Mineralsäuren *II* 76.
 — Kondensat. mit Formaldehyd *II* 379.
 — Verharzungsgeschwindigkeit mit Formaldehyd *II* 529.
 — Kondensat. mit Butyraldehyd *II* 532.
 — — mit Crotonaldehyd *II* 532.
 — — mit Furfurol *II* 532.
 — — mit Essigester *II* 465.
 — — mit Benzoylchlorid *II* 472.
 — Rk. mit Äthylbromid und CS_2 unter Bldg. von 4-Oxy-dithiobenzoessäureester *II* 395.
 — Umsetzung mit p-Phenylendiamin zu Indophenol *I* 597.
 Phenolacetale, Bldg. *II* 307.
 Phenolacetate, Bldg. durch intramolekulare Kondensat. von aromatischen Carbonsäuren *II* 423.
 Phenoläther (Phenyläther), Bldg. aus Phenolen und Olefinen *II* 73.
 — — — und Alkoholen *II* 294.
 — — aus aromatischen Diazoniumsalz-Lsgg. *II* 299.
 — Isomerisierung zu kernalkylierten Phenolen *I* 272.
 — Spaltung durch Halogenüberträger *II* 303.
 — Anlagerung an Äthylen *II* 351.
 — — an Acetylen *II* 360.
 — Kondensat. mit aliphatischen Alkoholen *II* 406.
 — Anlagerung an Chinone *II* 392.
 — — an Blausäure, Dicyan, Nitrile oder Rhodanide *II* 400.
 — Rk. mit Bromcyan zu Nitrilen *II* 489.
 — — mit Phthalsäureanhydrid nach Friedel-Crafts *II* 486.
 — — mit Säurechloriden nach Friedel-Crafts *II* 481.
 — — mit Oxalylchlorid nach Friedel-Crafts *II* 483.
 Phenol-Aldehyd-Kondensationen, Theorie der Harzldg. *II* 528.
 Phenolalkohole, Bldg. durch Kondensat. von Phenol mit Formaldehyd *II* 521, 523.
 — — — — — — — — — —, Theoretisches *II* 528, 531.
 — — — — — — — — — —, Umwandlung in harzhaltige Prodd. *II* 520.
 — — — — — — — — — —, Lösungseffekt auf Harze *II* 529.
 Phenolallyläther, Umlagerung in Allylphenole als kationotrope Rk. *I* 20 Anm. 5.
 Phenolate, Theoretisches über die Bldg. bei der Phenol-Formaldehyd-Kondensat. *II* 529.
 Phenolatmethode, Theoretisches über die — bei der Phenol-Formaldehyd-Kondensat. *II* 531.
 Phenolcarbonsäuren, Decarboxylierung *II* 214.

- Phenol-Chloral-Kondensationsprodukte, Oxydation zu aromatischen Oxyaldehyden *I* 798.
- Phenole, Bldg. durch Schmelze der Sulfonsäuren *II* 254.
- — aus Polyaminen *II* 253.
 - Wanderung von Alkylgruppen *I* 250.
 - Isomerisierung zu heterocyclischen Fünf- und Sechsringverb. *I* 270.
 - Hydrierung mit H_2 *I* 626, 705, 764, 766.
 - — — zu KW-stoffen an Wolfram- oder Molybdänoxid bzw. -sulfid *I* 676, 677.
 - — — —, techn. *II* 646.
 - Aminierung durch Ersatz der OH-Gruppe *II* 262—265.
 - Umsetzung mit Salmiak zu Anilinen *II* 263.
 - — mit Ammoniumsulfid zu Aminen *II* 265.
 - Zusammenoxydation mit NH_3 zu Blausäure *I* 581.
 - Alkylierung *II* 295.
 - — durch Äther *II* 469.
 - Anlagerung an Olefine unter Bldg. von Phenoläthern und kernalkylierten Phenolen *II* 73, 353.
 - — an Äthylen *II* 351.
 - — an Acetylen *II* 84, 360.
 - — an Diacetylen *II* 89.
 - — an aromatische Verb. *II* 354, 355.
 - Arylierung *II* 296.
 - Verätherung mit aliphatischen Diazo-verb. *II* 298.
 - Kondensat. mit aliphatischen und aromatischen Alkoholen *II* 406, 407.
 - Anlagerung von Aldehyden zu Alkylolphenolen *II* 379.
 - Kondensat. mit aliphatischen Aldehyden *II* 416.
 - — mit Formaldehyd *II* 520, 522—532.
 - — — —, techn. *II* 617.
 - Diacylierung mehrwertiger — *II* 491.
 - Anlagerung an Chinone *II* 392.
 - — an Keten *II* 80.
 - Acylierung mit Ketenen *II* 324.
 - Kondensat. mit Nitrilhydrochloriden *II* 473.
 - Rk. mit HCl und HCN oder Zinkcyanid zu Oxyaldehyden *II* 487.
 - Anlagerung an Blausäure, Dicyan, Nitrile oder Rhodanide *II* 400.
 - — an Acetylen-carbonsäuren, Acetylen-nitrile und Acetylenketone *II* 88.
 - Kondensat. mit Carbonsäuren zu aromatischen Oxyketonen *II* 423.
 - — mit aromatischen Säurechloriden *II* 472.
 - Rk. mit Säurechloriden nach Friedel-Crafts *II* 481.
 - — mit Phthalsäureanhydrid nach Friedel-Crafts *II* 486.
 - Kondensat. mit Phthalsäureanhydrid zu Oxyanthrachinonen und Phenolphthaleinen *II* 425, 426.
 - Anlagerung an Knallquecksilber *II* 394.
- Phenole, Anlagerung an Isocyan-säureester *II* 81.
- von mehrwertigen — an Senföle *II* 398.
 - Kondensat. an Mesoxalsäureester *II* 381; s. a. Katalysatorverzeichnis.
 - kernalkylierte, Bldg. aus Phenolen und Olefinen *II* 73.
 - kernsubstituierte, Bldg. aus Phenoläthern *I* 272.
 - — sterischer Verlauf der Hydrierung mit Wasserstoff *I* 766.
 - mehrkernige, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 767.
 - Kondensat. mit Glycerin *II* 411.
- Phenolester (Phenylester), Isomerisierung zu Phenolketonen *I* 275, 276.
- Rk. mit Säurechloriden nach Friedel-Crafts *II* 481.
 - Umlagerung in o-Oxyacetophenone s. a. Friessche Verschiebung.
- Phenolglykoside, Darst. aus Acetylzuckern und Phenolen *II* 313.
- Phenolpolyalkohole, Bldg. durch Kondensat. von p-Kresol mit Formaldehyd *II* 526.
- Phenolsulfonsäureester, Isomerisierung zu p-Oxy-sulfonen *I* 277.
- Phenoplaste *II* 533.
- Phenthiazin-9-oxyd, Isomerisierung zu 2-Oxy-phenthiazin *I* 272.
- Phenylacetat, Isomerisierung zu o- und p-Oxy-acetophenon *I* 275.
- Phenylacetaldehyd, Polymerisation *I* 402.
- Anlagerung an Olefine *II* 348.
 - Kondensat. mit Glyoxylsäureester-halbacetal *II* 469.
- Phenylacetaldehyddimethylacetal, thermische Zers. *II* 183.
- Phenylacetaldehyddipropylacetal, thermische Zers. *II* 183.
- Phenylacetoneitril (Benzylcyanid), Hydrierung mit H_2 *I* 729.
- Phenylacetylen, Polymerisation *I* 461.
- Mischpolymerisation mit Penten-(1) sowie mit Vinylchlorid + SO_2 *I* 478.
 - Hydrierung mit H_2 *I* 689.
 - — — — an Pd *I* 682.
 - Anlagerung von Aceton *II* 365.
 - Kondensat. der Natriumverb. mit Ameisensäureester *II* 469.
 - — — — mit Zimtsäureester *II* 469; s. a. Katalysatorverzeichnis.
- Phenylacetylenaldehyd, Bldg. aus Phenylacetylen und Aceton *II* 365.
- α -Phenyl-acrylsäure, Anlagerung von Benzol *II* 355.
- Phenyläthylenylglykol s. α -Vinyl- β -phenyläthylenglykol.
- Phenyläther s. Phenoläther.
- Phenyläthyl-dimethylcarbinol, Bldg. aus Phenylacetylen und Aceton *II* 365.
- α -Phenyl-äthylalkohol (Phenylmethylcarbinol), Bldg. durch Red. von Acetophenon mit Alkoholat *I* 799.
- Veresterung *I* 188.

- β -Phenyl-äthylalkohol, Bldg. aus Benzol und Äthylenoxyd *II* 402.
 — aus Phenylessigsäureäthylester und H_2 *I* 725.
 Phenyläthylalkohole, α, α -disubstituierte, Wasserabspaltung *II* 206.
 β -Phenyl-äthylamin, Bldg. aus Benzylcyanid und H_2 *I* 729.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 727.
 Phenyläthylen s. Styrol.
 Phenylalanin, Autoxydation *I* 537.
 Phenylaminoessigsäure, oxydative Desaminierung *I* 536.
 α -Phenyl-o-amino-zimtsäure, diazotierte, innere Kondensat. zu Phenanthren-9-carbonsäure *II* 504.
 Phenylazid (Triazobenzol), Hydrierung mit H_2 *I* 730.
 N-Phenyl-N-benzoyl-benzamidin, Isomerisierung zum N-Phenyl-N'-benzoyl-derivat *I* 302.
 1-Phenyl-1-benzoyl-cyclohexan, aus α, α -Diphenyl- α', α' -pentamethylen-äthylenoxyd *II* 204.
 β -Phenyl- β -benzyl-butylalkohol, Dehydratation *II* 206.
 Phenylbenzylcarbinol, Bldg. aus Dibenzyläther *I* 274.
 — Dehydratation zu Stilben *II* 170.
 β -Phenyl- β, β -bis-[4-methoxy-phenyl]-acetophenon, Bldg. aus α, α' -Diphenyl- α, α' -bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol *II* 201.
 Phenylbrenztraubensäure, Aldolkondensat. mit Aceton *II* 376.
 1-Phenyl-butadien-(1,3), Polymerisation *I* 116, 426.
 — Rk. mit Natrium *I* 118.
 — Hydrierung von cis- bzw. trans- mit Wasserstoff zu cis- bzw. trans-1-Phenyl-buten-(1) *I* 763.
 2-Phenyl-butadien-(1,3), Polymerisation *I* 426.
 cis-1-Phenyl-buten-(1), Bldg. aus cis-1-Phenyl-butadien-(1,3) *I* 763.
 trans-1-Phenyl-buten-(1), Bldg. aus trans-1-Phenyl-butadien-(1,3) *I* 763.
 2-Phenyl-buten-(2), Bldg. aus β -Methyl- β -phenyl-propylalkohol *II* 206.
 α -Phenyl-crotonaldehyd, Bldg. aus α -Vinyl- β -phenyl-äthylenglykol *II* 198.
 Phenylcyanid s. Benzonitril.
 Phenylcyclohexan, Bldg. aus Phenylcyclohexen und H_2 *I* 685.
 Phenylcyclohexen, Hydrierung mit H_2 *I* 685.
 Phenylcyclopropan, Bldg. aus 5-Phenylpyrazolin *II* 194.
 p-Phenylendiamin, Bldg. aus Phenylhydrazin *I* 290.
 — Umsetzung mit Phenol zu Indophenol *II* 597.
 Phenylendiamine, Umsetzung mit Alkoyl- oder Aroylessigestern zu Benzimidazolen *II* 560.
 o-Phenylen-essigsäure-propionsäure, Hydrierung mit H_2 *I* 723.
 Phenylenmethylen, Bldg. eines — durch Polykondensat. von Benzylchlorid *II* 520.
 Phenylessigsäure, thermische Zers. unter Ketonbldg. *II* 211.
 Phenylessigsäureäthylester (Phenylessigester), Hydrierung mit H_2 *I* 725.
 — Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 55.
 — Anlagerung an CO zu Phenylformylessigester *II* 394.
 — Kondensat. mit sich selbst *II* 454.
 Phenylester s. Phenolester.
 9-Phenyl-fluoren, Bldg. aus Triphenylmethan *II* 498.
 Phenylformylessigester, Bldg. aus Phenylessigester und CO *II* 394.
 — Anlagerung von A. *II* 80.
 Phenylglycerinsäure, Bldg. durch Oxydation von Zimtsäure mit H_2O_2 *I* 595.
 — — — — mit Chloraten *I* 597, 599.
 Phenylglykol, Bldg. durch Oxydation von Styrol mit H_2O_2 *I* 595.
 Phenylglyoxal, Disproportionierung *I* 810.
 — Autoxydation *I* 542.
 — Acyloinkondensat. *II* 383.
 Phenylglyoxylsäure, Decarboxylierung *II* 214.
 Phenylglyoxylsäure-anil, Decarboxylierung *I* 177.
 Phenylhydrazin, Isomerisierung zu p-Phenylendiamin *I* 290.
 — Abspaltung von Stickstoff *II* 192.
 Phenylhydrazone, Umwandlung in Indolderivate *II* 195.
 — der Aldehyde, Autoxydation *I* 533.
 — von aliphatischen Aldehyden, Zerfall in Nitril und Anilin *II* 196.
 Phenylhydroxylamin, Zwischenprodukt der Red. von Nitrobenzol *I* 782.
 — Disproportionierung *I* 788.
 1-Phenyl-2-imino-4,6-bis-phenylimino-hexahydro-1,3,5-triazin, Isomerisierung unter Arylwanderung *I* 302.
 γ -Phenyl- β -imino-butyronitril, Cyclisierung zu 1,3-Diamino-naphthalin *I* 278.
 γ -Phenyl- β -imino- α -cyan-buttersäure, Cyclisierung zu 1,3-Diamino-naphthalin-carbonsäure-(2) *I* 278.
 Phenylindanon, Bldg. aus Zimtsäurechlorid und Benzol *II* 355.
 3-Phenyl-inden, Polymerisation *I* 448.
 Phenylindenon, Bldg. durch innermolekulare Esterkondensat. *II* 463.
 3-Phenyl-indol, Isomerisierung zu 2-Phenyl-indol *I* 254.
 N-Phenyl-isatin, Bldg. aus Diphenylamin und Oxalylchlorid *II* 483.
 Phenylisocrotonsäure, Anlagerung aromatischer KW-stoffe *II* 354.
 Phenylisocyanat, Mischpolymerisation mit Dimethylketen *I* 470.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 730.

- Phenylisocyanat, Anlagerung von Verb. mit aktiven Methyl-, Methylen- oder Methingruppen *II* 397.
 — von Benzol *I* 95; *II* 398.
 — — von HCN *II* 396.
- Phenylisothiocyanat, Anlagerung von Verb. mit aktiven Methyl-, Methylen- oder Methingruppen *II* 398.
- Phenyljodidfluorid, Fluorierung mit — *II* 238.
- Phenylmethylcarbinol s. α -Phenyl-äthylalkohol.
- 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxy-pyrazol, Umlagerung in Antipyrin *I* 297.
- 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2,3), Bldg. aus Phenylpropionsäure *II* 361.
- Phenyl- α -naphthyl-ke-ton, innere Kondensat. zu Benzanthron *II* 497.
- Phenyl-naphthylketone, Bldg. aus Naphthalin und Benzylchlorid *II* 471.
- Phenyl-nitramin, Isomerisierung zu 2- und 4-Nitranilin *I* 289.
- α -Phenyl- γ -oxo-tetrahydrochinolin, Bldg. durch Destillation von Benzal-o-acetylanilin mit Alkali *II* 397.
- Phenylloxypivalinsäure, Bldg. aus Isobuttersäure und Benzaldehyd *II* 375.
- N-Phenyl-phthalimid, Übergang in 2-[2'-Amino-benzoyl]-benzoesäure-lactam *I* 289.
- Phenylpropargylalkohol, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 752.
- Phenylpropionsäure, Polymerisation *I* 463.
 — Dimerisation *II* 361.
 — Hydrierung mit H₂ *I* 722, 752.
- Phenylpropionsäureester, Dimerisation *II* 361.
 — Anlagerung von Alkoholen und Phenolen *II* 88.
 — von Malonester, Acetylaceton, Acetessigester *II* 360.
- Phenylpropion-o-carbonsäure, Überführung in das cyclische Keton *II* 512.
- „ β “-Phenyl-propylalkohol s. Hydrozimt-alkohol.
- Phenyl-propyl-cyclanole, intramolekulare Kondensat. zu Spiranen *II* 409.
- γ -Phenyl- α -propylen, Geschwindigkeit der Hydrierung mit H₂ *I* 638.
- 5-Phenyl-pyrazolin, Umwandlung in Phenylcyclopropan *II* 194.
- Phenylsulfamidsäure, Isomerisierung zu Anilin-sulfonsäuren *I* 290.
- α -Phenyl-zimtsäurenitril, Anlagerung von HCN *II* 356 Anm. 7.
- Phenylzimtsäurenitrile, Anlagerung von HCN *II* 356 Anm. 6.
- Phloroglucin, Anlagerung von CO₂ *II* 381; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Phoron, Anlagerung von HCN *II* 356 Anm. 6.
- Phosgen, Bldg. aus Oxalylchlorid *I* 88.
 — Rk. mit aliphatischen und aromatischen KW-stoffen *II* 479.
- Phosgen, Kondensat. mit aromatischen KW-stoffen zu Carbonsäurechloriden *II* 488.
 — Anlagerung an Äthylen *II* 358.
 — — an Isoamylen *II* 358.
 — — an ungesätt. Alkohole *II* 358.
 — Rk. mit Carbonylverb. und Säuren *II* 243.
- Phosphine, Bldg. aus KW-stoffen und PCl₃ *II* 490.
- Phosphoniumsalze, Bldg. aus Triphenylphosphin und Brombenzol *II* 143.
- Phosphor, Umwandlung von gelbem — in roten durch Jod, Theorie *I* 80.
 — zur Regenerierung von HJ bei Red. *I* 777.
 — Best. durch nasse Verbrennung *II* 603, 605.
- Phosphor-pentabromid, Bromierung mit — *II* 238.
- Phosphor-pentachlorid, Chlorierung mit — *II* 237, 242.
- Phosphorsäuregruppe, Wanderung bei Glycerinphosphorsäure *I* 295.
- Photopolymerisation s. im Katalysatorenverzeichnis.
- Phthalaldehydsäureester, Übergang der Pseudoester in die normalen Ester *I* 293.
 — Kondensat. zu Diphthalyl *II* 384.
- Phthaleine, Bldg. durch Kondensat. von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen *II* 426.
- Phthalid durch Disproportionierung von Phthalsäure *I* 809.
- Phthalimid, Bldg. durch gemeinsame Oxydation von Naphthalin und NH₃ *I* 577.
 — — bei der Oxydation von 1-Nitro-naphthalin *I* 571.
 — — — — von 1-Nitro-, 1-Amino- oder 1-Cyan-naphthalin, sowie von 2-Amino-naphthalin *I* 577.
 — N-Alkylierung *II* 259.
- Phthalocyanin, Bldg. aus Phthalonitril *II* 144.
- Phthalonitril, Überführung in Phthalocyanin *II* 144.
- Phthalonsäure, Red. durch HJ zu Homophthalsäure und Phthalid-carbonsäure *I* 777.
- Phthalsäure, Bldg. bei der Oxydation von Naphthalin *I* 563, 601.
 — — — — — mit Hypochlorit *I* 597.
 — Disproportionierung *I*. 809.
 — Überführung in Benzoesäure *II* 647.
- Phthalsäureanhydrid, Bldg. aus Petroleumxylyl *I* 575.
 — — bei der Oxydation von Naphthalin *I* 550, 564, 572, 575.
 — — — — —, techn. *II* 615, 619, 624, 647.
 — — aus 1-Chlor-naphthalin, 2-Chlor-naphthalin und 2-Nitro-naphthalin *I* 576, 577.

- Phthalsäureanhydrid, Bldg. bei der Oxydation von 2-Nitro-naphthalin *I* 571.
 — — aus Tetralin, Phenanthren und naphthenhaltigem Petroleum *I* 574.
 — — aus Phthalsäuredialkylestern bei der thermischen Zers. *II* 187.
 — — aus α -Nitro-phthalsäureanhydrid und aus polynaphthenhaltigen Mineralölen *I* 574.
 — Reinigung *I* 576.
 — Hydrierung mit H_2 (Aktivierung mit O_2) *I* 639.
 — Rk. mit KW-stoffen nach Friedel-Crafts *II* 486.
 — Kondensat. mit Benzol *II* 647.
 — — mit Phenolen zu Oxyanthrachinonen *II* 426.
 — — mit Phthalid zu Diphthalyl *II* 444.
 — — mit Chinaldin zu Isochinophthalon *II* 444; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Phthalsäurediäthylester, thermische Zers. *II* 187.
 Phthalsäuredialkylester, Übergang der Pseudoester in die normalen Ester *I* 293.
 Phthalsäuredibutylester, thermische Zers. *II* 187.
 Phthalsäuredichlorid, gegenseitige Umwandlung der symmetrischen und asymmetrischen Form ineinander *I* 258.
 Phthalsäureester, Isomierung *I* 276.
 — Alkylierung von Phenolen mit — *II* 298.
 — saure, Verwendung zur Abtrennung mindermethylierter von vollmethylierter Zucker *II* 322; s. a. Phthalsäuredialkylester.
 Phthalylchlorid, Kondensat. mit Benzol zu Anthrachinon *II* 471.
 — Bldg. von Säurechloriden mit — *II* 244.
 α -Picolin, Hydrierung mit H_2 *I* 702; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 α -Picoline, Anlagerung an Aldehyde zu Pyridylalkoholen *II* 378.
 γ -Picoline, Anlagerung an Aldehyde zu Pyridylalkoholen *II* 378.
 Picolinsäure, Hydrierung mit H_2 *I* 723.
 Pikrinsäure, Bldg. aus Benzol *I* 602; *II* 270.
 — — aus Pikrylsulfonsäure und HNO_3 *II* 278.
 — — aus Pikrylamid *II* 253.
 — komplexisomere Verbb. mit α -Bromanilin *I* 73; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Pikrinsäureester, Verseifung *II* 303.
 Pikrylamid, Hydrolyse der Aminogruppe *II* 253.
 Pimelinsäure, Überführung in das cyclische Keton *II* 512.
 Pinakolin, Bldg. aus Pinakon *II* 199.
 — Anlagerung an Olefine *II* 348.
 — Ketolkondensat. *II* 372.
 Pinakolinhydrazon, Umwandlung in 2,2-Dimethyl-butan *II* 193.
 Pinakolinumlagerung *II* 199.
 — Elektronenmechanismus *I* 28.
 — als anionotrope Rk. *I* 20 Anm. 6.
 Pinakon, Bldg. aus 2-Methyl-butandiol-(1,3) *II* 173.
 — Umwandlung in Pinakolin *II* 199.
 — Oxydation durch Halogensauerstoffsäuren *I* 600.
 — Dehydratation *II* 174.
 Pinakone, aromatisch substituierte, Cyclodehydratation zu Indenderivaten *II* 410.
 Pinakonelektronenwanderung *I* 28.
 Pinan, Dehydrierung *I* 608.
 α -Pinen (gewöhnliches Pinen), Bldg. aus β -Pinen *I* 236, 761.
 — Isomerisierung zu Camphen, Limonen bzw. Dipenten, Terpinolen und Terpinen *I* 247.
 — Polymerisation *I* 396.
 — Autoxydation *I* 545.
 — Oxydation zu Maleinsäure und Formylaldehyd *I* 568, 569.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 685.
 — — — — Kinetik *I* 633.
 — — — — im Gemisch mit Octen, Allylalkohol oder Zimtsäure *I* 639.
 — Umwandlung in Bornylchlorid *II* 206.
 — Anlagerung von Chlorwasserstoff *II* 30.
 — — von Carbonsäuren *II* 95.
 — Rk. mit Diazoessigester *II* 500.
 — s. a. Terpene.
 β -Pinen, Überführung in α -Pinen *I* 236, 761.
 Pinenhydrochlorid, Umwandlung in Camphen *II* 208.
 Piperidin, Bldg. bei der Red. von Nitrosobenzol *I* 787.
 — — aus Pyridin mit H_2 *I* 702.
 — Dehydrierung *I* 607, 702.
 — Anlagerung an Vinylsulfoxyde und Vinylsulfone *II* 122 Anm. 3.
 — Esterspaltung durch — *II* 330; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Piperidin-carbonsäure-(2), Bldg. aus Picolinsäure und H_2 *I* 724.
 Piperonal, Bldg. aus Isosafrol durch Oxydation mit H_2O_2 *I* 593, 594.
 — thermische Zers. *II* 217.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 711.
 — Acyloinkondensat. *II* 382.
 — Rk. mit Diazomethan *II* 501.
 Piperylen s. Pentadien-(1,3).
 Pivalinsäureäthylester, Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 55.
 Platin(IV)-chlorid Oxydation *I* 661.
 — Red. zu Pt *I* 659.
 Platinkomplexverbindungen, cis-, trans-Isomerisierung *I* 227.
 Platinoxyd, Darst. *I* 661.
 — Red. zu Pt *I* 660.
 Polarisierung *I* 69.
 Polarisierbarkeit *I* 70.

- Polarisierbarkeit als Vorstufe des Reaktionseintritts : bei Anlagerungen an ungesätt. Verbb. *II* 8.
- Polarisierbarkeitsreihen *I* 70.
- Polarisierung von Doppelbindungen als Primärakt der Polymerisation *I* 332.
- Polarität *I* 69.
- Polyacrylsäure, Bldg, Struktur *I* 453, 454.
- Polyacrylsäurederivate, Struktur *I* 311.
- Polyäthylenoxyd, K_M -Konstanten *I* 310.
- Polyalkohole, Theoretisches über die Bldg. bei Phenol-Formaldehyd-Kondensat. *II* 528.
- Acetalisierung *II* 306.
- Veresterung *II* 317.
- Polyangelicalacton, Struktur *I* 310.
- Polybutadien, Infrarotabsorption *I* 312.
- Polychloropren, Ramanspektrum *I* 312.
- Dipolmoment *I* 312.
- Polydepsidsynthesen *II* 323.
- Polyenaldehyde, Bldg. durch Knoevenagel-Kondensat. *I* 184.
- — durch Selbstkondensat. aliphatischer, ungesätt. Aldehyde *II* 432.
- — aus Crotonaldehyd *II* 641.
- Polyester, Kondensat. mit Oxalester *II* 452.
- Polyenverbindungen, cis-, trans-Umlagerung *I* 220.
- Polyester, Depolymerisation *I* 467.
- Polyformale *II* 544.
- von Polymethylenglykolen *II* 545.
- α -Polyformale *II* 544.
- Polyinden, Bldg. *I* 447.
- Infrarotabsorption *I* 312.
- Polykondensate, Best. des Molekulargewichts *II* 519.
- Polykondensationsprozesse *II* 518.
- Polylactone, Depolymerisation *I* 467, 468.
- Polymerbenzine, Bldg. durch Polymerisation von Olefinen *II* 624, 634.
- Polymerisate, opt. akt. *I* 324.
- Polymerisation, Allgemeines *I* 116, 304, 347.
- unechte oder kondensierende *II* 362.
- photochemische *I* 326; s. a. Photopolymerisation im Katalysatorenverzeichnis.
- Beschleunigung durch Peroxyde *I* 153.
- ungesätt. Verbb. durch Alkalimetalle und Alkalialkyle *I* 117.
- von Olefinen *I* 155.
- — —, techn. *II* 618, 624, 634.
- — —, Theoretisches *I* 97.
- — — durch Alkalimetalle als Oberflächenreaktion *I* 121.
- — — an Natriumoberflächen in der Dampfphase *I* 124, 125.
- von Vinylverbb. *I* 155.
- — —, techn. *II* 618, 643, 644, 645.
- — — in Lösungsmitteln *II* 644.
- — — in Emulsion *II* 645.
- Äthylen *I* 354.
- Vinylchlorid *I* 389.
- Vinylbromid *I* 390.
- Polymerisation, symmetrisches und asymmetrisches Dichlor- sowie Trichloräthylen *I* 390.
- Propen *I* 363.
- Buten-(1) *I* 369.
- Buten-(2) *I* 372.
- Isobuten *I* 373.
- Penten-(1) *I* 371.
- Penten-(2) *I* 373.
- 2-Methyl-buten-(1) *I* 379.
- 3-Methyl-buten-(1) *I* 370.
- 2-Methyl-buten-(2) *I* 379.
- Amylen *I* 379.
- Trimethyläthylen *I* 380.
- Isohexen-(1) *I* 371.
- 2,3-Dimethyl-buten-(2) *I* 380.
- Hepten *I* 371.
- 3-Äthyl-penten-(2) *I* 381.
- Octen-(1) *I* 371.
- Isoocten-(1) *I* 372.
- Caprylen *I* 372.
- 2-Äthyl-hexen-(1) *I* 379.
- 2,4,4-Trimethyl-penten-(1) *I* 379.
- 2,4,4-Trimethyl-penten-(2) *I* 381.
- 2-Methyl-undecen-(2) *I* 381.
- Acetylen *I* 404.
- Methylacetylene *I* 408.
- Diene *I* 411.
- der Diolefine durch Natrium *I* 124.
- — — durch Alkalimetall, Hemmung durch CO, CO₂, O₂, Acetylen *I* 128, 129.
- — —, techn. *II* 644.
- Butadien-1,3) *I* 411.
- —, techn. zu synthetischem Kautschuk *II* 618.
- Chloropren (1-Chlor-butadien-1,3) *I* 427.
- Bromopren (1-Brom-butadien-1,3) *I* 429.
- 1-Alkyl-2-chlor-butadiene-(1,3) *I* 429.
- Valerylen *I* 408.
- 1-Methyl-butadien-(1,3) *I* 417.
- Isopren (2-Methyl-butadien-1,3) *I* 418.
- Diallyl (Hexadien-1,5) *I* 464.
- 1,1-Dimethyl-butadien-(1,3) *I* 422.
- 1,2-Dimethyl-butadien-(1,3) *I* 422.
- 1,3-Dimethyl-butadien-(1,3) *I* 422.
- 1,4-Dimethyl-butadien-(1,3) *I* 425.
- 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) *I* 422.
- 1,1,3-Trimethyl-butadien-(1,3) *I* 425.
- 1,1,4-Trimethyl-butadien-(1,3) *I* 426.
- Diisobutenyl (2,5-Dimethyl-hexadien-1,5) *I* 464.
- 2,5-Dimethyl-hexadien-(2,4) *I* 426.
- 1,1,4,4-Tetramethyl-butadien-(1,3) *I* 426.
- 1,2,3,4-Tetramethyl-butadien-1,3) *I* 426.
- Vinylacetylen *I* 459.
- Hexatrien-(1,3,5) *I* 425.
- 3-Methyl-penten-(3)-in-(1) *I* 460.
- β -Myrcen *I* 419.
- Diacetylen *I* 463.

- Polymerisation, Divinylacetylen *I* 461.
 — Cyclopenten *I* 394.
 — Cyclohexen *I* 394.
 — Methyl- β^3 -cyclohexen *I* 395.
 — Cyclopentadien *I* 430.
 — Cyclohexadien-(1,3) *I* 431.
 — Cyclooctadiene *I* 464.
 — Camphen *I* 379.
 — Fenchon *I* 379.
 — Limonen *I* 464.
 — p-Menthen-(3) *I* 397.
 — Pinen *I* 396.
 — Styrol *I* 156 Anm. 4, 433—439.
 — 2-Chlor-styrol *I* 439.
 — Propenyl- und Isopropenylbenzol *I* 440.
 — 4-Propenyl-toluol *I* 441.
 — Phenylacetylen *I* 461.
 — 1-Phenyl-butadien-(1,3) *I* 426.
 — 2-Phenyl-butadien-(1,3) *I* 426.
 — 1,4-Divinyl-benzol *I* 440.
 — Diaryläthylene *I* 445.
 — α, α -Diphenyl-äthylene *I* 444.
 — Tolan (Diphenylacetylen) *I* 462.
 — 1,4-Diphenyl-butadien-(1,3) *I* 427.
 — Stilben *I* 445.
 — 1,2,3,4-Tetraphenyl-butadien-1,3 *I* 427.
 — Inden *I* 446.
 — 3-Phenyl-inden *I* 448.
 — Benzalinden *I* 448.
 — 1-Vinyl-naphthalin *I* 443.
 — α -Naphthyl-propen *I* 443.
 — 2- α -Naphthyl-buten-(2) *I* 443.
 — Benzal-, Anisal- und Cinnamalfluoren *I* 448. 449.
 — Vinyläthylmethyläthylcarbinol *I* 461.
 — Zimtalkohol *I* 443.
 — Anethol *I* 442.
 — Vinyläther *I* 391.
 — 2-Alkoxy-butadiene-(1,3) *I* 429.
 — 3-Chlor-5-methoxy-pentadien-(1,3) *I* 430.
 — 3-Chlor-5-alkoxy-hexadiene-(1,3) *I* 430.
 — 2-Methoxy-styrol *I* 439.
 — 4-Methoxy-styrol *I* 439.
 — α -Chlor-4-methoxy-styrol *I* 439.
 — 4-Äthoxy-1-propenyl-benzol *I* 442.
 — Eugenol (4-Methoxy-3-oxy-1-allylbenzol) *I* 464.
 — Isoeugenol *I* 442.
 — Isoeugenolmethyläther *I* 443.
 — Aldehyde *I* 156, 398.
 — Aldehyde und Ketone *I* 451.
 — Formaldehyd *I* 398.
 — Acetaldehyd *I* 400.
 — Monochloracetaldehydacetal *I* 401.
 — Dichloracetaldehyd *I* 401.
 — Propionaldehyd *I* 401.
 — Butyraldehyd *I* 401.
 — Butylchloral *I* 402.
 — n-Valeraldehyd *I* 402.
 — Methylbutanale *I* 402.
- Polymerisation, Heptanal *I* 402.
 — Nonanal *I* 402.
 — Decanal *I* 402.
 — Undecanal *I* 402.
 — Acrolein und α -Methyl-acrolein *I* 451.
 — Hexahydrobenzaldehyd *I* 402.
 — β^3 -Tetrahydrobenzaldehyd *I* 402.
 — Phenylacetaldehyd *I* 402.
 — Zimtaldehyd *I* 451.
 — Glykolaldehyd *I* 402.
 — Thioaldehyde *I* 403.
 — Methylvinylketon *I* 451.
 — Methylisopropenylketon *I* 452.
 — Cinnamalaceton *I* 448.
 — Dibenzalaceton *I* 452.
 — Methylglyoxal *I* 457.
 — Diacetyl *I* 457.
 — Chinone (Benzo- und α -Naphthochinon) *I* 455, 456.
 — Keten und Derivate *I* 458.
 — Allen und asymmetrisches Dimethylallen *I* 458.
 — Dioxyaceton *I* 403.
 — Thioketone *I* 404.
 — Blausäure *I* 409.
 — Chlor- und Bromcyan *I* 409.
 — Acetonitril und Trihalogenderivate *I* 409.
 — α, α' -Dichlor-propionitril *I* 409.
 — Butyronitril *I* 409.
 — Benzonitril *I* 410.
 — ungesätt. Säuren *I* 453.
 — Acrylsäure, deren Chlorid, Ester und Halogenderivate *I* 453.
 — Methacrylsäure und ihre Ester *I* 454.
 — Propargylsäure *I* 463.
 — Phenylpropionsäure *I* 463.
 — Knallsäure *I* 403.
 — Cyansäure (-derivate) *I* 410.
 — Cyanameisensäureester *I* 410.
 — Isocyanate *I* 459.
 — Cyanamide *I* 410.
 — Thiocyan säurederivate *I* 410.
 — Rhodan *I* 410.
 — Vinylacetat *I* 390, 391, 392.
 — Butadien-(1,3)-ol-(2)-ester *I* 429.
 — Stearolsäuremethylester *I* 408.
 — Acetylcyclohexan säureester *I* 462.
 — α -Angelicalacton *I* 397.
 — Äthylenoxyd *I* 465.
 — Butadienoxyd und Isoprenoxyd *I* 466.
 — Cyclohexenoxyd und Menthenoxyd *I* 466.
 — Cumaron *I* 449.
 — Safrol (3,4-Methylendioxy-1-allylbenzol) *I* 465.
 — Isosafrol *I* 442.
 — Pyrrol und seine Alkylderivate *I* 432.
 — α -Vinyl-pyridine *I* 457.
 — Indol und Skatol *I* 450.
 — Furfurylalkohol *I* 432.
 — pflanzliche Öle *I* 153.
- Polymerisationsgrad, mittlerer *I* 318.
 — Beeinflussung durch Reaktionsbedingungen *I* 318f.

- Polymerisationsverzögerer (und Polymerisationsverhinderer) s. im Katalysatorenverzeichnis.
- Polymethinfarbstoffe, Synth. *II* 467.
- Polymethylen, Bldg. aus Diazomethan *II* 499.
- ω, ω -Polymethylendihalogenide, Bldg. aus cyclischen Äthern und Halogenwasserstoffsäuren *II* 242.
- Polymethylenpolyharnstoffe, Bldg. *II* 536.
- Polymethylvinylketon, Struktur *I* 310.
- Polyoxyäthylenglykol, K_M -Konstanten *I* 310.
- Polyoxymethylen *I* 398, 399.
- Polyoxyverbindungen, Blockierung bestimmter OH-Gruppen durch Verätherung *II* 304.
- aliphatische, Anlagerung an Acetylen und substituierte Acetylene *II* 84, 86.
- Polypeptide, Hydrolyse der Amid-Gruppen *II* 253.
- Polyphenoläther, partielle Verseifung *II* 303.
- Polyphenole, Autoxydation *I* 526ff.
- Acylierung mit Säureanhydriden *II* 321; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Polysaccharide, Hydrierung zu Hexiten *II* 646.
- Hydrolyse *II* 314.
- Aufspaltung mit Halogenwasserstoffsäuren *II* 315.
- Alkoholyse *II* 314.
- Acetylyse *II* 315.
- Acylierung mit Säureanhydriden *II* 320.
- Polystyrol, Bldg. *I* 438.
- Verteilung der Kettenlängen *I* 308.
- K_M -Konstanten verschiedener Fraktionen, *I* 309.
- osmotischer Druck in Toluol *I* 306.
- Infrarotabsorption *I* 312.
- Ramanspektrum *I* 312.
- Dipolmoment *I* 311.
- Polystyrolderivate, Struktur *I* 311.
- Polysulfone, Bldg. aus Olefinen + SO_2 *I* 162.
- Polyvinylacetat, Dipolmoment *I* 312.
- Polyvinylalkohol, Struktur *I* 310.
- Polyvinylchlorid, Struktur *I* 310.
- K_M -Konstanten verschiedener Fraktionen *I* 309.
- Pregnenolon, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 760.
- Primäroxyde, Begriff *I* 139.
- Primärperoxyde bei Autoxydationen *I* 485.
- Primärreaktion bei Polymerisationen *I* 119.
- Progesteron, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 769.
- Propan, Bldg. aus Trimethylen und H_2 *I* 683.
- — aus Allylalkohol und H_2 *I* 705.
- langsame Verbrennung *I* 148.
- Propan-sulfonsäure-(1), Bldg. aus Propylen und Ammoniumbisulfid *II* 114.
- Propargylsäure, Polymerisation *I* 463.
- Propen s. Propylen.
- Propenyläthylcarbinol, Dehydratation *II* 175.
- 4-Propenyl-anisol s. Anethol.
- Propenylbenzol (β -Methyl-styrol), Polymerisation *I* 440.
- Geschwindigkeit der Polymerisation durch Kalium *I* 127 Anm. 1.
- Propenylbenzole, Bldg. aus Allylbenzolen *I* 112.
- Propenylgruppen, selektive Oxydation in o-Stellung zu OH-Gruppen *I* 797.
- 4-Propenyl-toluol, Polymerisation *I* 441.
- Propin, Mischpolymerisation mit SO_2 *I* 477.
- Propiolsäure, Hydrierung mit H_2 *I* 722.
- Propiomesitylen, Aldolkondensat. mit Formaldehyd *II* 368.
- Propion (Diäthylketon), Hydrierung mit H_2 *I* 710.
- Ketolkondensat. *II* 373, 374.
- Aldolkondensat. mit Formaldehyd *II* 368.
- Propionaldehyd, Bldg. aus Allylalkohol *I* 267; *II* 175.
- — aus Acrolein an Cu *I* 706.
- Disproportionierung *I* 811.
- thermische Zers. *II* 217.
- Polymerisation *I* 401.
- Aldolkondensat. mit Formaldehyd *II* 368.
- — mit Bernsteinsäure oder Brenztraubensäure *II* 375.
- Rk. mit Glykokollester *II* 376.
- Propionaldehyd-phenylhydrazon, Umwandlung in 3-Methyl-indol *II* 196.
- Propionaldehyd-p-tolyldiazon, Umwandlung in 3,5-Dimethyl-indol *II* 196.
- Propionamid s. Propionsäureamid.
- Propionitril (Äthylcyanid), Hydrierung mit H_2 *I* 728.
- Propionsäure, Bldg. aus Petroleumcrackgasen *I* 566.
- Decarboxylierung *II* 208.
- Propionsäureäthylester, Bldg. aus Acrylsäureester und H_2 *I* 717.
- thermische Zers. *II* 183.
- Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 55.
- Propionsäureamid (Propionamid), thermische Zers. *II* 212.
- Hydrierung mit H_2 *I* 732.
- Dehydratation *II* 179.
- Propionsäureanhydrid, Veresterungen mit — *II* 321.
- Propionsäure-sek.-butylester, thermische Zers. *II* 185.
- Propionsäuremethylester, thermische Zers. *II* 186.
- Propionsäuren, substituierte, Dissoziationskonstanten *I* 70.
- Propionylcellulose, Darst. *II* 320.
- Propionylchlorid, thermische Zers. *II* 211.

- Propionylchlorid, Anlagerung an Äthylen *II* 358.
- N-Propionyl-o-toluidin, thermische Zers. *II* 213.
- Propiophenon (Äthylphenylketon), Bldg. aus Benzoesäure und Propionsäure *II* 509.
- Anlagerung an Olefine *II* 348.
- Propylalkohol, Bldg. aus CO und H₂ *I* 742, 743.
- — aus Allylalkohol und H₂ *I* 705.
- Dehydratation *II* 162, 164, 165, 168, 171, 172.
- Überführung in Pentadien *II* 506.
- Propylamin, Bldg. aus Propionitril und H₂ *I* 728.
- — aus Propionamid und H₂ *I* 732.
- thermische Zers. *II* 194.
- 1-Propyl-1-butyryl-cyclopentan, Bldg. aus Dipropyl-[1-oxy-cyclopentyl]-carbinol *II* 203.
- Propylen (Propen), Bldg. durch Dehydratation von Propylalkohol und Isopropylalkohol *II* 165, 168, 171, 172.
- — aus Cyclobutanol *II* 177.
- — aus Cyclopropylcarbinol *II* 177.
- — aus Propylmercaptan und Isopropylmercaptan *II* 197.
- — aus Kohlenboxyd und H₂ *I* 738.
- — aus Estern des Propyl- und Isopropylalkohols bei der thermischen Zers. *II* 184, 185.
- Polymerisation *I* 156, 364, 376 Anm. 2.
- Dimerisationsprodukte *I* 364.
- Mischpolymerisation *I* 381.
- — mit SO₂ *I* 475.
- — zu Treibstoffen *I* 388.
- Oxydation mit H₂O₂ zu Propylenglykol *I* 595.
- Hydrierung mit H₂ *I* 680.
- Hydrierungswärme *I* 646.
- Anlagerung von W. *II* 39, 40, 43.
- — von Halogenwasserstoff *II* 25.
- — von HBr *I* 160.
- — von Bisulfit unter Bldg. von Propan-sulfonsäure-(1) *II* 114.
- Alkylierung von aromatischen KW-stoffen *I* 384; *II* 352.
- Anlagerung von Phenolen *II* 353.
- — von Mercaptanen *II* 110, 111.
- — von Chlormethyläthern *II* 357.
- — von Phosgen und Crotonsäurechlorid *II* 358.
- Propylendimercaptan s. im Katalysatorenverzeichnis.
- Propylene, chlorierte, Anlagerung an gechlorte Äthylene *II* 357.
- Propylenglykol, Bldg. *I* 595.
- —, techn. *II* 646.
- Propyl-[hepten-(1)-yl-(1)]-äther, Bldg. aus Önantholdipropylacetal *II* 183.
- Propyl-tert.-hexylketon s. 4,4-Dimethyloctanon-(5).
- 2-Propyl-indol, Bldg. aus Methylpropylketon-phenylhydrazon *II* 196.
- Propylmercaptan, Gleichgewicht im System mit Propylen und Schwefelwasserstoff *II* 197; s. a. im Katalysatorenverzeichnis.
- Propyloxyessigsäureäthylester, Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung *I* 55.
- α-Propyloxy-styrol, Bldg. aus Acetophenondipropylacetal *II* 183.
- β-Propyloxy-styrol, Bldg. aus Phenylacetaldehyddipropylacetal *II* 183.
- Propylvinylcarbinol, Dehydratation *II* 175.
- Protalbinsäure, Schutzkolloid für koll. Pt und Pd *I* 663.
- Protocatechusäure, Decarboxylierung *II* 211.
- Protonabspaltung bei der Esterkondensat. *II* 447, 452.
- Protonaffinität *II* 453.
- Protonenaustausch bei sterischen Umlagerungen durch organische Metallverb. *I* 115.
- Prototropie *I* 20.
- Pseudobutylen s. Buten-(2).
- Pseudocholesten, katalytische Hydrierung mit Wasserstoff *I* 760.
- Pseudocumenol s. 2,4,5-Trimethylphenol.
- Pseudocumol, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 765.
- Umwandlung in m-Xylol *II* 476.
- Pseudojonan, Bldg. aus Pseudojononhydrazon *II* 193.
- Pseudojonon, Isomerisierung zu α- und β-Jonon *I* 253.
- Pseudojonon-hydrazon, Umwandlung in Pseudojonan *II* 193.
- Pseudothiohydantoin, Bldg. aus Rhodanacetamid *I* 301.
- Pulegon, Anlagerung von HCN *II* 356 Anm. 6.
- Pyranoside, Spaltungsgeschwindigkeit *II* 314.
- Pyranthron, Bldg. aus 3,8-Dibenzoylpyren *II* 497.
- Pyrazolinderivate, Bldg. aus Diazoessigester und Olefinen *II* 500.
- Stickstoffabspaltung *II* 500.
- Pyrazoline, Umwandlung in Cyclopropanderivate *II* 193.
- Pyrazolintricarbonsäureester, Bldg. aus Diazoessigester *II* 499.
- Pyren, Überführung in 3,8-Dibenzoylpyren *II* 497.
- Pyridin, Oxydation mit H₂O₂ zu Pentosen *I* 591.
- Hydrierung mit H₂ *I* 702.
- direkte Halogenierung *II* 231.
- Aminierung mit NaNH₂ *II* 257.
- Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure *II* 271.
- Anlagerung an Olefine *II* 352; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Pyridinbasen, Bldg. *II* 564.
- — aus Acetylen und NH₃ *II* 559.

- Pyridinderivate, Bldg. durch Kondensat. von Aldehyden oder ungesätt. KW-stoffen mit Ammoniak oder Aminen *II* 562, 563.
- Pyridinmethode, Anlagerung von CS_2 *II* 395.
- α -Pyridon, Dehydrierung *I* 610.
- Pyridone, Bldg. durch Kondensat. von Acetylaceton und Cyanacetamid *II* 442.
- Pyridylalkohole, Bldg. aus Picolinen und Aldehyden *II* 378.
- Pyrimidine, Autoxydation *I* 531.
- Pyrogallol, Autoxydation *I* 528.
- Oxydation mit H_2O_2 zu Purpurogallin *I* 593.
- Red. von Nitrotoluol durch — und Alkali *I* 789.
- Hydrierung mit H_2 *I* 708; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- γ -Pyrone, Hydrierung mit H_2 *I* 704.
- Pyrrol, Bldg. aus Acetylen und NH_3 *II* 559.
- — aus Furan + NH_3 *II* 265.
- Polymerisation von — und seinen Alkylderivaten *I* 432.
- Hydrierung mit H_2 *I* 701.
- Hydrolyse zu Furan in der Dampfphase *II* 252.
- Jodierung mit Hypojodit *II* 235 Anm. 4.
- Rk. mit J und NH_3 *II* 236.
- Nitrierung *II* 274.
- Bldg. von N-Vinyl-pyrrol durch Anlagerung von Acetylen *II* 124.
- Kondensat. mit Aldehyden *II* 413.
- Rk. mit Diazoketonen und Diazoketosäureestern *II* 502.
- — mit Diazoessigester *II* 502.
- Pyrrolderivate, Bldg. durch Kondensat. von 1,4-diolen mit NH_3 oder Aminen *II* 560.
- — aus Aminoketonen und Ketonen *II* 559.
- Rk. mit Säurechloriden nach Friedel-Crafts *II* 482.
- Pyrrolidin, Bldg. aus Succinamid und H_2 *I* 732.
- — aus Pyrrol und H_2 *I* 701.
- Dehydrierung *I* 610.
- Pyrrromethene, Bldg. aus Dipyrrylcarbinolen durch Wasserabspaltung *II* 413.
- 2-Pyrryl-essigsäure, Bldg. aus Diazoessigester und Pyrrol *II* 502.
- Quaterphenyl, Bldg. aus Benzoldiazoniumsalzen *II* 504.
- Quecksibler, Best. durch nasse Verbrennung *II* 603; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Quecksilberacetat, Anlagerung an Stilben und Styrylcyanid *II* 146.
- Quecksilberfluoride, Umhalogenierung von Alkylhalogeniden mit — *II* 239.
- Quinquephenyl, Bldg. aus Benzoldiazoniumsalzen *II* 504.
- Racemisierung, Mechanismus in saurem Medium *I* 40.
- bei opt. akt. Verb. mit molekularer Asymmetrie *I* 226.
- bei opt. akt. Kohlenstoffverb. *I* 193.
- bei opt. akt. Stickstoffverb. *I* 220.
- bei opt. akt. Schwefel- (Selen-, Tellur-) verb. *I* 226.
- bei opt. akt. Komplexverb. *I* 227.
- Bldg. von Racemverb. bei der Hydrierung mit Wasserstoff aus Äthylen-derivaten *I* 754.
- Radikale als Träger von Kettenrk. bei der Autoxydation *I* 487, 492f., 533, 534.
- Radikalketten bei der Polymerisation von Olefinen durch Alkalimetalle *I* 120; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Raffination von fetten Ölen *I* 720.
- Ramanspektrum, von Hochpolymeren *I* 312.
- Ranzigwerden von Fetten und Ölen *I* 149.
- Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Hydrierung, Gleichung *I* 628.
- bei Hydrierung mit H_2 in fl. Phase *I* 653.
- Reaktionsmechanismus der Schwermetallkatalyse bei Autoxydationen *I* 489.
- der katalytischen Aktivierung von H_2 und der katalytischen Hydrierung *I* 626.
- Reaktionsverzögerer (retarders) bei Polymerisationen *I* 333.
- Wirksamkeit bei der Grignardierung organischer Halogenverb. *II* 131, 136; s. a. Stabilisatoren im Katalysatorenverzeichnis.
- Reaktionswärme, Abführung *II* 623, 625.
- Redoxpotential, Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit *I* 525.
- von Katalysatoren, Einfluß auf Reaktionsgeschwindigkeit *I* 511.
- Redoxsysteme *I* 780.
- Reduktion, mit naszierendem H , Wichtigkeit in der heutigen Praxis *I* 624.
- mit Jodwasserstoffsäure als Katalysator *I* 776ff.
- durch Amalgame *I* 779.
- mit A . und Säure *I* 806.
- mit Alkoholaten *I* 782ff., 799ff.
- durch Aluminiumalkoholate *I* 801f.
- durch Zucker und Alkali *I* 807.
- von Aldehyden durch Alkoholate *I* 805f.
- von Ketonen durch Alkoholate *I* 802, 805.
- — — mit Na-Isopropylat *I* 805.
- — — mit Aluminiumisopropylat *I* 804, 806.
- von Schiffschen Basen *I* 800.
- Redukton s. Oxymalonsäurealdehyd.
- Regeneration von Kontakten *II* 621.
- Regulatoren bei der Polymerisation der Diolefine durch Alkalimetall *I* 128.
- — — — —, Eignungsprüfung *I* 130.

- Resite, Bldg. durch Polykondensat. von Phenol und Formaldehyd *II* 523.
- Resitole, Bldg. durch Polykondensat. von Phenol und Formaldehyd *II* 523.
- Resole, Bldg. *II* 530.
- — durch Polykondensat. von Phenol und Formaldehyd *II* 523.
- Resonanz *I* 18 Anm. 3.
- Resorcin, Red. von Nitrotoluol durch — und Alkali *I* 789.
- Hydrierung mit H_2 *I* 708.
- Deuterierung *I* 36.
- Austausch von OH gegen NH_2 oder $NH \cdot CH_3$ *II* 262.
- Anlagerung von CO_2 *II* 381.
- Rk. mit Butylchlorid nach Friedel-Crafts *II* 491.
- Polykondensat. mit aliphatischen Aldehyden *II* 533.
- — mit Benzaldehyd *II* 533.
- Aroylierung *II* 472.
- Kondensat. mit Benzoesäureester *II* 464.
- Resorciindisigsäure, Bldg. hochmolekularer Ringsysteme *II* 544.
- Resorcindimethyläther, Anlagerung an Acetylen *II* 360.
- Resorcit s. Cyclohexandiol-(1,3).
- Resorcylsäure s. 2,4-Dioxy-benzoesäure.
- Reten (1-Methyl-4-isopropyl-phenanthren), Hydrierung mit H_2 *I* 701.
- Retropinakolinumlagerung *II* 204.
- Rhamnonsäure, Oxydation mit H_2O_2 zur Methyltetrose *I* 590.
- Rhodan, Polymerisation *I* 410.
- Rhodanacetamid, Umlagerung in Pseudothiohydantoin und Isothiohydantoin *I* 301.
- Rhodanion, Wanderung beim 4-Chlorbenzoldiazoniumrhodamid *I* 290.
- Rhodanide, Anlagerung von aromatischen KW-stoffen, Phenolen, Phenoläthern oder Heterocyclen *II* 400.
- Rhodizonsäure, Bldg. aus Inosit und Cocosit *I* 590.
- Benzilsäure-Umlagerung *I* 813.
- Ricinolsäure, Hydrierung mit H_2 *I* 718.
- Ricinusöl, Hydrierung mit H_2 *I* 718, 719.
- Ringschluß, innermolekularer *II* 449.
- bei Dehydrierung *I* 609, 612, 613.
- intramolekularer dehydrierender *II* 496.
- bei der Polymerisation von Äthylen *I* 357.
- bei Buten-(2) mit $AlCl_3$ *I* 373.
- Ringsprengungen bei Dehydrierungen *I* 608.
- von Ketonen mit H_2O_2 *I* 594.
- Ringsysteme, isocyclische, Hydrierung mit H_2 *I* 682.
- Rk. von aromatischen Ringen mit Carbäthoxylgruppen unter Alkoholabspaltung *II* 462.
- heterocyclische, Hydrierung mit H_2 *I* 701.
- Rohrzucker s. Saccharose.
- Rubren, Bldg. monomerer Peroxyde bei der Oxydation *I* 144.
- Rückspaltung, alkoholische, von β -Ketonsäureestern *II* 450.
- Rührer, magnetisch betriebener — für Hydrierung von Flüssigkeiten mit H_2 *I* 655.
- Sabatier, katalytische Red. nach Sabatier und Senderens *I* 624.
- Saccharinsäuren, Bldg. aus Hexosen *I* 259.
- Saccharose (Rohrzucker), Inversion *I* 8, 89.
- — Mechanismus *I* 27.
- Spaltungsgeschwindigkeit *II* 314.
- Sägezähnerscheinung bei der Geschwindigkeit der Esterverseifung *I* 61.
- Säure, Definition nach Brönsted und Lowry *I* 2.
- Säureamide, Bldg. aus Ketoximen *I* 281.
- — aus Nitrilen *II* 66.
- — aus Carbonsäuren und NH_3 oder Aminen *II* 265.
- — aus Ammoniak oder Aminen und Säurechloriden oder -anhydriden *II* 260.
- — durch Ammonolyse der Ester *II* 266.
- — aus Iminoestern *I* 296.
- — durch Anlagerung von Benzol oder Naphthalin an Cyansäure *II* 398.
- — aus aromatischen und hydroaromatischen KW-stoffen und Harnstoffchlorid *II* 489.
- Racemisierung von opt. akt. — *I* 199.
- thermische Zers. *II* 212.
- Hydrierung mit H_2 *I* 731.
- — — — techn. *II* 637.
- Hydrolyse *II* 252, 253.
- — Mechanismus *I* 37.
- — der sauren Hydrolyse *I* 24 Anm. 2.
- Hydrolyse durch HNO_2 *II* 254.
- Dehydratation *II* 179.
- Abspaltung von Ammoniak aus Carbonsäurealkyl- und -arylamiden *II* 196.
- Hofmannscher Abbau *II* 268.
- innere Kondensat. *II* 415.
- Kondensat. mit Aldehyden zu Schiff-schen Basen *II* 556.
- — mit Formaldehyd *II* 543.
- — mit aromatischen Aldehyden *II* 441.
- Umacetylierung *II* 267.
- Veresterung mit — *II* 323.
- Entstehung saurer Eigenschaften durch Komplexbldg. *I* 71.
- Säureanhydride, Bldg. aus Carbonsäuren *II* 507.
- — — — techn. *II* 617.
- — aus 2 Molekülen Säuren *II* 339.
- — durch Anlagerung von Säuren an Ketene *II* 342.
- — aus Säurechlorid und Säuresalz *II* 340.

- Säureanhydride, Bldg. durch Umanhydrierung von Säureanhydriden *II* 340.
 — Isomerisierung der — von δ -Aldehydo-carbonsäuren *I* 296.
 — Hydrolyse *II* 342.
 — — Mechanismus *I* 25, 38.
 — — durch Säuren oder Basen *I* 14.
 — Ammonolyse *II* 343.
 — Alkoholyse *II* 343.
 — Friedel-Craftssche Rk., Mechanismus *I* 100, 102.
 — Rk. mit KW-stoffen nach Friedel-Crafts *II* 480.
 — Kondensat. mit aktivierten Methylengruppen *II* 443.
 — Anlagerungen verschiedener aromatischer Verbb. an zweibasische Säuren unter Bldg. von Ketosäuren oder Ketonen *II* 402.
 — Überführung in Ketone *II* 507, 512.
 — Umsetzung mit Alkoholen zu Estern *II* 319.
 — Rk. mit Methylketonen unter Bldg. von 1,3-Diketonen *II* 403.
 — Veresterungen mit cyclischen — *II* 322.
 — aromatische, Kondensat. mit Phenolen zu Oxyanthrachinonen und Phenolphthaleinen *II* 425, 426.
 — — — mit aromatischen Säurechloriden *II* 472.
 Säureanilide (Anilide), Bldg. bei der ammonolytischen Esterspaltung *II* 329.
 — — aliphatischer Carbonsäuren, thermische Zers. *II* 212.
 Säureazide, Curtiuscher Abbau *II* 268.
 Säure-Basen-Katalyse, Elektronenformulierung *I* 14, 15.
 — Geschwindigkeitsgleichung *I* 3.
 — Zwischenreaktionen *I* 4—8.
 Säurebromide, Rk. mit Acetylnatriumverbb. *II* 469.
 Säurechloride, Bldg. aus Säuren und Cl *II* 232.
 — — aus Säuren und SCl_4 *II* 243.
 — — aus Säuren oder Säureanhydriden und CCl_4 *II* 244.
 — thermische Zers. *II* 211.
 — Mechanismus der Hydrolyse *I* 37.
 — Chlorierung *I* 165.
 — als Chlorierungsmittel *II* 322.
 — Überführung in Säureanhydride *II* 341.
 — Rk. mit KW-stoffen nach Friedel-Crafts *II* 480.
 — Veresterung mit *II* 322.
 — Spaltung von Orthoestern mit *II* 339.
 — Molekülverbb. mit AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 u. ä. Verbb. *I* 87, 88.
 — aliphatische, Anlagerung an Olefine zu Chlorketonen *II* 358.
 — aromatische, Bldg. aus KW-stoffen und Phosgen oder Oxalylchlorid *II* 488.
 — — Kondensat. mit Phenolen oder aromatischen Säureanhydriden *II* 472.
 Säureester (Carbonsäureester), Mesomerie *I* 36.
 Säureester, Mechanismus der Bldg. *I* 39.
 — Bldg. durch Oxydation von Olefinen *I* 562.
 — — aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 91.
 — — durch Alkoholdehydrierung *I* 618.
 — — aus Ketonen und Alkoholen *II* 80.
 — Racemisierung von opt. akt. — *I* 198.
 — thermische Zers. *II* 183.
 — Mechanismus der Verseifung *I* 37.
 — Überführung in Ketone *II* 513.
 — sekundärer Alkohole, thermische Zers. *II* 185.
 Säurehalogenide, Anlagerung an Doppelbindungen *II* 357.
 Säureimide, Bldg. von N-Vinyl-carbonsäureimiden durch Anlagerung von Acetylen *II* 124.
 Säurekatalyse s. im Katalysatorenverzeichnis.
 Säuren s. Carbonsäuren.
 Safrol, Polymerisation *I* 465.
 Saproloxid, Bldg. aus Piperonal und Diazomethan *II* 501.
 Salicylaldehyd, Bldg. bei der Oxydation von Kresolen *I* 572.
 — — — — — von o-Kresol *I* 561.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 711.
 Salicylaldehydphenylhydrazon, O-Acylderivate, Umlagerung in N-Acylderivate *I* 299.
 Salicylalkohol, Bldg. aus Salicylaldehyd und H_2 *I* 711.
 Salicylsäure, Synth. nach Kolbe *II* 381.
 — Bldg. bei der Oxydation von Kresolen *I* 572.
 — — — — — von o-Kresol *I* 561.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 636, 723.
 Salicylsäureäthylester, thermische Zers. *II* 187.
 Salicylsäureallyläther, Decarboxylierung unter Umlagerung in Allylphenol *II* 216.
 Salicylsäureamid, O-Acylderivate, Umlagerung in N-Acylderivate *I* 300.
 Salicylsäureisoamylester, thermische Zers. *II* 187.
 Salicylsäuremethylester, thermische Zers. *II* 187.
 Salicylsäure-[4-nitro-phenylester], Isomerisierung zu Salicylsäure-[4-nitro-phenyl-äther] *I* 293.
 Saligenin s. Salicylalkohol.
 Salpetersäure, Oxydationen mit — *I* 601.
 — Nitrierung mit verdünnter — *II* 269.
 — — mit konzentrierter — *II* 269, 270.
 Salpetersäureester, Nitrierung durch — *II* 274, 275.
 Salpeterschwefelsäure, Nitrierung mit — *II* 270, 271.
 Salpetrige Säure, Nitrierung durch — *II* 275.
 Salpetrigsäureester, saure Hydrolyse *II* 326.
 Salzsäure s. Chlorwasserstoff.
 Sandmeyersche Rk. *II* 503.

- Santen, Bldg. aus Camphenilol *II* 206.
 Sauerstoff, Einführung durch Ersatz von Halogen *II* 246—252.
 — Wanderung in organischen Verbb. *I* 280.
 — Aktivierung im Licht durch fluorescierende Farbstoffe *I* 152.
 — Entfernung aus Wasserstoff vor dessen Verwendung zur Hydrierung *I* 649.
 — Abspaltung aus organischen Peroxyden und Hydroperoxyden *II* 197.
 — Best. durch Verbrennung *II* 596.
 — — nach ter Meulen (Hydrierverfahren) *II* 599.
 — — durch Cracken im N-Strom bei Gegenwart von Kohle (Schütze) *II* 602; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Schiffische Basen, Bldg. aus Verbb., die eine Doppelbindung, eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom enthalten, und Stickstoffwasserstoffsäure *II* 555.
 — — — aus aromatischen Nitrosoverbb. und Methylenderivaten *II* 554.
 — — — — — und Chinaldinderivaten *II* 555.
 — — — aus Aldehyden und Säureamiden *II* 556.
 — — — aus aromatischen Aminen und Ketonen *II* 555.
 — — — aus Acetylen und Aminobenzoesäureestern *II* 556.
 — — — aus o-Nitroanilinen und Zuckern *II* 555.
 — — Isomerisierung unter Verschiebung der Doppelbindung *I* 235.
 — — Racemisierung von opt. akt. — *I* 199.
 — — Red. *I* 800.
 — — Anlagerung von HCN *II* 396.
 Schleimsäure, Bldg. durch Oxydation von Muconsäure mit Chloraten *I* 599.
 — Oxydation mit H₂O₂ zu 2,5-Dioxy-schleimsäure *I* 590.
 — Überführung in Furandicarbonsäure *II* 176.
 Schleimsäurehalbamid, Oxydation mit H₂O₂ zu Lyxuronsäure *I* 590.
 Schmelzdiagramme, Vulkanisationsbeschleuniger + Schwefel *I* 190.
 Schmieröle, katalytische Herstellung *I* 471.
 — Bldg. aus KW-stoffen der Hydrierung von CO *I* 744.
 — — aus Olefinen, techn. *II* 634.
 Schollsche Reaktion *I* 95.
 Schotten-Baumann-Reaktion *II* 322.
 Schüttelgeschwindigkeit, Einfluß auf die Kinetik der Hydrierung mit H₂ *I* 636.
 Schwefel, Entfernung aus schwefelhaltigen Verbb. *II* 197.
 — — aus den zur Synth. von KW-stoffen aus CO und H₂ dienenden Gasen *I* 746.
 — Dehydrierung von aromatischen Aminen mit — *I* 589.
 — Red. von p-Nitrotoluol durch — und Alkali *I* 790.
 Schwefel, Rk. mit Olefinen *II* 105.
 — Best. durch Verbrennung *II* 596.
 — — durch nasse Verbrennung *II* 605.
 — — durch Hydrierung (ter Meulen) *II* 601; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Schwefelbromür, Bromierung mit — *II* 237.
 Schwefelchlorür, (Dischwefeldichlorid), Chlorierung mit — *II* 237.
 — Rk. mit Äthylen unter Bldg. von β,β-Dichlor-diäthylsulfid *II* 105.
 Schwefeldichlorid, Anlagerung an Äthylen unter Bldg. von β,β-Dichlor-diäthylsulfid *II* 105.
 Schwefeldioxyd s. Schweflige Säure.
 Schwefelhaltige Carbonsäuren, Racemisierung von opt. akt. — *I* 197, 200, 208.
 Schwefeljodür, Jodierung mit — *II* 237.
 Schwefelkohlenstoff, Mischpolymerisation mit Dimethylketen *I* 473.
 — Hydrierung mit H₂ *I* 748.
 — — zu Methylmercaptan an NiS *I* 676.
 — Chlorierung zu CCl₄ *II* 648.
 — Anlagerung an Methyl- oder Methylengruppen enthaltende Ketone oder Ester *II* 395.
 — — an Pyridinmethide *II* 395; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Schwefelsäure, Oxydationen mit — *I* 601.
 — Sulfonierung mit — *II* 284—287.
 — Anlagerung an Äthylen unter Bldg. von Äthylschwefelsäure und Diäthylsulfat *II* 115.
 Schwefelsäureester, Bldg. aus Olefinen und Schwefelsäure *II* 115.
 Schwefeltrioxyd, Sulfonierung aromatischer Verbb. mit — *II* 286.
 Schwefelverbindungen mit asymmetrischem Schwefelatom, sterische Isomerisation *I* 226.
 — heterocyclische Bldg. *II* 567.
 — organische, Hydrierung an Ni- oder Co-Sulfid *I* 676.
 — SH-Verbb., Oxydation mit H₂O₂ *I* 590, 592, 593.
 — — — mit Bromat + Bromid *I* 600.
 — S—S-Verbb., Oxydationen mit H₂O₂ *I* 593.
 Schwefelwasserstoff, Abspaltung aus Mercaptanen und Sulfiden *II* 196.
 — Alkylierung *II* 279.
 — — mit Alkylhalogeniden, Alkylschwefelsäuren u. Carbonsäureestern *II* 280.
 — Kondensat. mit ungesätt. KW-stoffen *II* 568.
 — Anlagerung an Olefine, Terpene und α,β-ungesätt. Ketone *II* 105; vgl. 110.
 — Rk. mit Acetylen *II* 108, 567.
 — Anlagerung an Nitrile *II* 109.
 — — an Cyanamid *II* 109; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
 Schweflige Säure (Schwefeldioxyd), Mischpolymerisat *I* 474—478.
 — — zur Regenerierung von HJ bei Red. *I* 777, 779.

- Schweflige Säure, Anlagerung an Cyclopenten unter Bldg. von Sulfonen *II* 113.
- — — an α, β -ungesätt. Aldehyd und Ketone *II* 114; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Schwefligsäureester, Umlagerung zu Sulfonsäuren *II* 288.
- Acetalisierung mit — *II* 308.
- Schweröl, Bldg. aus CO und H_2 *I* 748.
- Sebacinsäureester, Geschwindigkeitsverhältnis der Verseifungsstufen *I* 62.
- Selbstkondensation von Aldehyden zu ungesätt. Aldehyden *II* 432.
- Selen, Dehydrierung von aromatischen Aminen mit — *I* 589.
- Best. durch Verbrennung *II* 599; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Selenoniumsalze, optisch aktive, sterische Isomerisation *I* 226.
- Selenverbindungen mit asymmetrischem Selenatom *I* 226.
- Semibenzolderivate, Isomerisierung zu Benzolderivaten *I* 249.
- Semicarbazone, Abspaltung von Stickstoff *II* 192.
- Semidinumlagerung *I* 287.
- Semipolare Bindung *I* 18, 74.
- Senföle, Anlagerung von Verbb. mit aktiven Methyl-, Methylen- oder Methin-gruppen *II* 398.
- — — von aromatischen CH-Gruppen *II* 398.
- — — von Anilin *II* 123.
- Serin, oxydative Desaminierung *I* 536.
- Serine, substituierte, Bldg. durch Aldolkondensat. von Glykokollestern mit substituierten Benzaldehyden *II* 376.
- Silber s. im Katalysatorenverzeichnis.
- Silberfluorid, Umhalogenierung von Alkyljodiden mit — *II* 238.
- Silberoxyd, ammoniakalisches, als Oxydationsmittel *I* 603.
- Silicium, Darst. von SiNi-Legierungen und deren Verwendung zu Hydrierungskatalysatoren *I* 669, 671.
- Siliciumchlorid, Anlagerung von Äthylen, Acetylen oder Kohlenoxyd *II* 137.
- Siliciumtetrafluorid, Umhalogenierung von Tetrachlorkohlenstoff *II* 239.
- Siliciumverbindungen, Bldg. aus Äthylen, Acetylen oder Kohlenoxyd und Siliciumchlorid *II* 137.
- Skatol (2-Methyl-indol), Bldg. aus Tetrahydrochinolin an Ni *I* 703.
- Polymerisation *I* 450.
- Mischpolymerisation mit Äthylenen *I* 469.
- Skitasche Regel *I* 755.
- Sojaöl, Polymerisation *I* 472.
- Sonnengelb durch Red. von p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure *I* 789.
- Sorbinsäure, Hydrierung mit H_2 *I* 718.
- Sorbinsäureäthylester, Polymerisation *I* 455.
- Sorbinsäureester, Anlagerung von Malonester u. ä. *II* 349.
- Sorbose, Bldg. aus Glykolaldehyd *II* 389.
- Spaltung, aminolytische, von Acetalen *II* 309.
- hydrierende, von Äthern *II* 304.
- — — von Acetalen *II* 309.
- — — von Benzylglykosiden *II* 316.
- katalytische (Cracken), schwerer KW-stofföle *II* 618.
- — — hochsiedender Öle zu Leichttreibstoffen *II* 632.
- — — Trennung der olefinischen Bestandteile der Crackgase *II* 41.
- — — Crackprozeß zum Zwecke der Elementaranalyse *II* 599.
- s. a. Hydrolyse.
- Spannungstheorie der Esterverseifung von Skrabal *I* 64.
- Spezifität der Carboxylasemodelle *I* 179.
- stereochemische, basischer Katalysatoren *I* 188.
- Spiralrohr bei der Verbrennung *II* 598.
- Spirane, Bldg. durch intramolekulare Kondensat. von Phenyl-propyl-cyclanolen *II* 409.
- Racemisierung von opt. akt. — *I* 226.
- Stabilisatoren s. im Katalysatorenverzeichnis.
- Stabilitätskurve bei der Esterverseifung *I* 58.
- Stärke, Hydrolyse *II* 617.
- Standölbildung *I* 153, 472.
- Stationaritätsprinzip *I* 5.
- Stearin zur Aufbewahrung von feinverteiltem Ni *I* 670.
- Stearinsäure, Bldg. aus Ölsäure und H_2 *I* 725.
- — — aus Ricinolsäure und H_2 *I* 718.
- Überführung in Stearon *II* 511.
- Hydrierung mit H_2 *I* 724.
- — — — techn. *II* 628.
- Stearinsäureäthylester, Bldg. aus Ölsäure-äthylester und H_2 *I* 726.
- thermische Zers. *II* 183.
- Stearinsäureester, Hydrierung *II* 636.
- Stearolsäure, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 752.
- Stearolsäuremethylester, Polymerisation *I* 408.
- Stearon, Bldg. aus Stearinsäure *II* 511.
- Stearoylaldehyd, Bldg. aus Stearinsäureester *II* 636.
- Stereochemie, sterischer Verlauf der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff *I* 749.
- s. a. Umlagerungen, sterische.
- Sterine, stereoisomere Hydrierungsprodukte *I* 759.
- Steroide, Aboxydation der Seitenkette mit H_2O_2 *I* 592.
- Stiboniumsalze, Bldg. aus Triphenylstibin und Brombenzol *II* 143.

- Stickoxyd, Bldg. von Blausäure aus Kohlenwasserstoffen bzw. Sauerstoff oder Halogen enthaltenden C-Verbb. und — *II* 548.
- Stickoxyde, Oxydationen mit — *I* 601.
— Oxydation von Methan + — zu Blausäure *I* 578.
— Hydrierung mit H_2 *I* 732.
— Nitrierung durch — *II* 276; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Stickstoff, Abspaltung aus Triphenylmethyl-phenyl-diimid, Triazenen, Phenylhydrazin, Hydrazonen und Semicarbazonen *II* 192.
— — aus Diazoverbb. *II* 189.
— — aus aliphatischen Diazoverbb. *II* 499.
— — aus Normaldiazocyaniden *II* 503.
— — bei Kondensat. *II* 499.
— Best. nach Dumas und ter Meulen *II* 596.
— — durch Hydrierung (ter Meulen) *II* 601.
— — nach Kjeldahl *II* 605.
- Stickstofftrichlorid, Chlorierung mit — *II* 235.
- Stickstoffverbindungen, organische, Hydrierung mit H_2 *I* 727.
— — mit asymmetrischem Stickstoffatom, sterische Isomerisation *I* 220.
- Stickstoffwasserstoffsäure, Hydrierung der Säure und ihrer Salze mit H_2 *I* 730.
— Bldg. von Nitrilen aus Aldehyden und — *II* 552.
— von Schiffischen Basen mit Hilfe von — *II* 555.
— von Tetrazolen aus Ketonen und — *II* 561.
- Stilben, Bildung aus Isostilben durch Kochen mit Alkalimetallen oder -amalgamen *I* 106.
— — — — mit Stilbendialkali *I* 108.
— — aus Tolan und H_2 *I* 682.
— — aus Phenylbenzylcarbinol *II* 170.
— — durch Red. von Desoxybenzoin *I* 799.
— cis-, trans-Umlagerung zu Isostilben *I* 212.
— — — — Mechanismus *I* 97.
— Polymerisation *I* 445.
— Oxydation durch Permanganat *I* 603.
— — mit H_2O_2 zu α, α' -Diphenyl-äthylenglykol und Benzaldehyd *I* 595.
— Hydrierung mit H_2 *I* 648, 689.
— — — — Geschwindigkeit *I* 638, 750.
— Anlagerung von Alkalimetallen *I* 110; *II* 128.
— — von Quecksilberacetat *II* 146.
— Rk. mit Phenylisopropylkalium *I* 117.
- Stilbenderivate durch Umsetzung von Nitrotoluol mit Methylat *I* 789.
- Stilbendinatrium, Konst. *I* 110, 111.
- Stilbendiole aus substituierten Benzilen bei der Hydrierung mit Wasserstoff *I* 770.
- Stoßkomplexe *I* 96.
- Strömungsmethode zur Messung großer Reaktionsgeschwindigkeiten (Literatur) *I* 6.
- Struktur (Konstitution), —Fragen bei Polymerisationsprozessen *I* 349.
— Hochpolymerer *I* 310.
— Einfluß auf die Hydrierungsgeschwindigkeiten mit H_2 *I* 636.
- Strukturänderungen s. Umlagerungen, strukturelle.
- Styrol (Phenylacetylen), Bldg. aus Benzol und Acetylen *II* 360.
— — aus Äthylbenzol *I* 551, 614.
— — — — techn. *II* 618, 643.
— — aus Phenylacetylen und H_2 *I* 682.
— Polymerisation *I* 116, 156 Anm. 4, 433—439.
— — Wärmebedarf *I* 314.
— — Aktivierungsenergie *I* 330.
— Wärmepolymerisation *I* 158, 316.
— Polymerisation durch Sauerstoff *I* 316f.
— — durch konz. Schwefelsäure *I* 332.
— — durch Floridin *I* 331.
— — durch anorganische Halogenverbb. *I* 328ff.
— — durch Benzoylperoxyd *I* 321, 327, 329.
— — durch Tetraphenylbernsteinsäurenitril *I* 327.
— — durch Triphenylmethylazobenzol *I* 327.
— — durch Triphenylnatrium *I* 119.
— Bewahrung vor Selbstpolymerisation *II* 623.
— Stabilisatoren *I* 333ff.
— Mischpolymerisation mit SO_2 *I* 478.
— — mit Olefinen und Methylenmalonester *I* 471.
— Sauerstoffaufnahme *I* 316f.
— Oxydation mit H_2O_2 zu Phenylglykol *I* 595.
— Hydrierung mit H_2 *I* 670, 689.
— — — — Geschwindigkeit *I* 638, 750.
— Anlagerung von CO_2 *II* 365, 381.
— — von Bisulfit *II* 114.
— Rk. mit Natrium *I* 118.
— Anlagerung aromatischer KW-stoffe *II* 354.
— — von Mercaptanen und Thiophenol *II* 110, 111.
— — von Chlormethyläthern *II* 357.
— — von Thioglykolsäure *I* 162; *II* 113.
- Styrole, Anlagerung von Formaldehyd *II* 358.
- Styryleyamid s. Zimtsäurenitril.
- Suberon, Bldg. aus Korksäure *II* 512.
- Substitutionsreaktionen, Systematik von Ingold *I* 75, 76.
— bei aromatischen Verbb., Mechanismus *I* 34.

- Substratkonzentration, Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit von Aktivkohle *I* 542.
- Succinamid, Hydrierung mit H_2 *I* 732.
- Succinyldiessigsäure, Decarboxylierung *II* 214.
- Sulfamid-Formaldehyd-Polykondensate *II* 543.
- Sulfanilsäure, Hydrierung mit H_2 *I* 636.
- Sulfide (Thioäther), Bldg. durch Einw. von S oder Arylschwefelchlorid auf die KW-stoffe *II* 279.
- — aus Äthylen oder Äthylenderivaten und Schwefelwasserstoff *II* 105.
- — aus primären Alkoholen oder Äthern und H_2 oder CS_2 *II* 281.
- — neben H_2S aus Mercaptanen *II* 282.
- — aus Äthylenderivaten und Mercaptanen *II* 109.
- — aus Acetylen oder Acetylenderivaten und Mercaptanen *II* 112.
- — von Sulfoniumsalzen mit Alkylhalogeniden oder Phenacylchloriden *II* 144.
- Hydrolyse *II* 255.
- aliphatische, Bldg. durch Alkylierung von H_2S *II* 279.
- — — von Mercaptanen *II* 279.
- s. a. Dialkylsulfide.
- Sulfimine, opt. akt., sterische Isomerisation *I* 226.
- Sulfinsäureester, Umlagerung in Sulfone *I* 294.
- Sulfinsäuren, Bldg. aus SO_2 und KW-stoffen *II* 283, 284.
- — — — und Grignardverb. *II* 284.
- — aus 2-Oxy-diarylsulfonen *I* 295.
- — aus 2-Amino-diarylsulfonen *I* 298.
- — durch Red. von Sulfochloriden *II* 283.
- — aus Grignardverb. und Sulfochloriden oder Sulfurylchlorid *II* 284.
- Anlagerung an Acetylen *II* 115.
- opt. akt., sterische Isomerisation *I* 226.
- Sulfone, Bldg. durch Oxydation von S—S-Verb. mit H_2O_2 *I* 593.
- — als Nebenprodukte bei der Sulfonierung mit konz. H_2SO_4 *II* 285.
- — aus Butadien oder Cyclopenten und Schwefeldioxyd *II* 113.
- — aus Sulfinsäuren *I* 295.
- — aus Sulfinsäureestern *I* 294.
- — aus KW-stoffen und Arylsulfohalogeniden *II* 490.
- polymere *I* 474.
- Sulfonierung *II* 284—288.
- aromatischer Verb., Mechanismus *I* 34.
- Lenkung der Sulfonsäure-Gruppe *II* 286, 287.
- mit konz. oder rauchender Schwefelsäure *II* 284—287.
- mit Chlorsulfonsäure, Sulfurylchlorid und Anhydropyridiniumsulfonsäure *II* 287.
- Sulfonierung aliphatischer Verb. durch Einw. von Alkali- oder Ammoniumsulfid auf Alkylhalogenide, Mono- oder Dialkylsulfate *II* 288.
- von Olefinen mit Dioxansulfotrioxyd *II* 287.
- durch Oxydation von Thiophenolen oder aliphatischen Sulfinsäuren und durch Umlagerung von Schwefligsäureestern *II* 288.
- durch Zers. von Diazoverbb. mit Sulfid und durch Anlagerung von H_2SO_4 an Doppelbindungen *II* 288.
- Sulfoniumsalze, Bldg. aus Dialkylsulfiden und Alkylhalogeniden oder Phenacylchloriden *II* 144.
- opt. akt., sterische Isomerisation *I* 226.
- Sulfonsäureamide, Red. zu Mercaptanen durch HJ *I* 778.
- Sulfonsäureester, Mechanismus der Verseifung *I* 52 Anm. 2.
- Sulfonsäuregruppe, Wanderung *I* 290.
- Austausch gegen die Nitrogruppe *II* 278.
- Sulfonsäureimide, Bldg. von N-Vinyl-sulfonsäureimiden durch Anlagerung von Acetylen *II* 124.
- Sulfonsäuren, Bldg. durch Oxydation von S—H-Verb. mit H_2O_2 *I* 593.
- — aus ungesätt. Verb. und Bisulfid *II* 114.
- — durch Umlagerung von Schwefligsäureestern *II* 288.
- Isomerisierung unter Wanderung der Sulfonsäuregruppe *I* 264.
- alkalische Hydrolyse *II* 255.
- Natriumamid-Schmelze *II* 268.
- Phenolschmelze *II* 254.
- opt. akt., Racemisierung *I* 200.
- Sulfoxyde, Bldg. durch Oxydation von S—S-Verb. mit H_2O_2 *I* 593.
- Red. durch A. und Säure *I* 807.
- opt. akt., sterische Isomerisation *I* 226.
- Sulfurierung s. Sulfonierung.
- Sulfurylchlorid, Chlorierung mit — *II* 236.
- — — —, Mechanismus *I* 84.
- Sulfonierung mit — *II* 287; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Suszeptibilität, Beziehungen zur katalytischen Wirkg. der Metalle auf sterische Umlagerungen *I* 107.
- magnetische, bei Polymerisationen *I* 313.
- Synionie *I* 18 Anm. 3.
- Synthese, opt. akt. *I* 188.
- Synthin, Bldg. *II* 631.
- Synthol, Bldg. aus CO und H_2 *I* 743; *II* 631.
- Systeme, ungesättigte, katalytische Einflüsse bei Anlagerungsreaktionen *II* 4.
- — Anlagerung von Alkalimetall *II* 127.

- Tannin, Red. von Nitrotoluol durch — und Alkali *I* 789.
- Tartronsäure, Oxydation mit H_2O_2 zu Mesoxalsäure *I* 590.
- Tautomerie, Mechanismus *I* 20 und Anm. 2.
- Keto-Enol, Nitro-aci-Nitro, Nitroso-Isonitroso *I* 264, 266.
- Ketimid-Enamin *I* 278.
- zwischen γ - oder δ -Oxy-oxo-Verbb., γ - oder δ -Oxo-carbonsäuren oder Glykolmonoestern und Verbb., welche ein O-Atom heterocyclisch gebunden enthalten *I* 292.
- zwischen 2- und 4-Oxy-azoverbb. und Chinonarylhyaazonen *I* 296.
- Technik der Hydrierung mit H_2 *I* 649.
- Teer, Cracken *II* 221.
- Hydrierung mit H_2 *I* 626.
- — —, techn. *II* 625.
- Telluroniumsalze, optisch aktive, stereische Isomerisation *I* 226.
- Tellurverbindungen mit asymmetrischem Telluratome *I* 226.
- Temperaturabhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit *I* 614.
- Temperaturkoeffizient der Hydrierung von Äthylen *I* 630.
- Terephthalsäure durch Disproportionierung von Terephthalsäuredialdehyd *I* 809.
- Terephthalsäuredialdehyd, Disproportionierung *I* 809.
- Acyloinkondensat. *II* 382.
- Terpenalkohole, Entstehung bei der Autoxydation der Terpene *I* 499.
- Dehydratation *II* 207.
- Anlagerung an Acetylen *II* 84.
- Äther der —, Bldg. aus ungesätt. Terpenen und Alkoholen *II* 74.
- Terpene, Isomerisierungen *I* 247.
- — unter Verschiebung von Doppelbindungen *I* 235.
- Oxydation, Theoretisches *I* 145.
- Autoxydation *I* 146, 498.
- Hydrierung mit Ni *I* 670.
- Anlagerung von W. *II* 48.
- — von Chlorwasserstoff *II* 30.
- — von Schwefelwasserstoff *II* 106.
- Bldg. von Äthern von Terpenalkoholen durch Anlagerung von Alkoholen *II* 74.
- Anlagerung von Phenolen *II* 353.
- — von Mercaptanen *II* 110.
- — von Formaldehyd *II* 358.
- — von Carbonsäuren *II* 95.
- Terpenketone, Isomerisierungen *I* 252, 253.
- Terphenyl, Bldg. durch Red. von Dibrombenzol *I* 773.
- — aus Benzoldiazoniumsalzen *II* 504.
- d- α -Terpineol, Umwandlung in Dipenten *II* 208.
- Terpinhydrat, Umwandlung in Dipenten *II* 207.
- Testosteron, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 769.
- Tetraacetylglucosidanilide, Mutarotation *I* 43.
- Tetraacetylzucker, Bldg. aus Acetobromzuckern *II* 248.
- Tetraäthyläthylenglykol, Pinakolinumlagerung *II* 201.
- Tetraäthylblei (Bleitetraäthyl), Antiklopfmittel *II* 647.
- Tetrabromkohlenstoff s. Kohlenstofftetrabromid.
- Tetracarbonsäureester, Bldg. durch Kondensat. von Aldehyden mit Malonester *II* 440.
- 1, 1, 1, 2-Tetrachlor-äthan, Verseifung zu Chloressigsäure *II* 250.
- 1, 1, 2, 2-Tetrachlor-äthan (Acetylentetrachlorid), Bldg. aus Acetylen *II* 641.
- Isomerisierung zu 1, 1, 1, 2-Tetrachlor-äthan *I* 256.
- Abspaltung von Chlorwasserstoff *II* 189.
- Anlagerung an gechlorte Äthylene *II* 357.
- Tetrachloräthylen, Bldg. aus Chloral *I* 87.
- Addition von Cl_2 *I* 166.
- Anlagerung von Alkylhalogeniden, Mechanismus *I* 86.
- — von Formaldehyd *II* 358.
- N,N,N',N'-Tetrachlor-benzidine, Umlagerung in kernchlorierte Benzidine *I* 280.
- Tetrachlorkohlenstoff s. Kohlenstofftetrachlorid.
- Tetradekahydroanthracen, Bldg. aus Anthracen und H_2 ; Dehydrierung *I* 699.
- Tetradekahydrophenanthren, Bldg. aus Phenanthren und H_2 *I* 701.
- Tetrafluorkohlenstoff s. Kohlenstofftetrafluorid.
- Tetrahydroacenaphthen, Bldg. aus Acenaphthen mit H_2 ; Dehydrierung *I* 698.
- Tetrahydroacetophenon, Bldg. aus Cyclohexen und Acetylchlorid *I* 103.
- Tetrahydroanthracen, Bldg. aus Anthracen und H_2 ; Dehydrierung *I* 699.
- β^3 -Tetrahydrobenzaldehyd, Polymerisation *I* 402.
- Tetrahydrobrenzschleimsäure, Bldg. aus Brenzschleimsäure und H_2 *I* 723.
- 1, 2, 3, 4-Tetrahydro-chinolin, Bldg. aus Chinolin und H_2 *I* 702.
- Dehydrierung *I* 703.
- 5, 6, 7, 8-Tetrahydro-chinolin (Bz-Tetrahydrochinolin), Bldg. durch partielle Hydrierung von Dekahydrochinolin *I* 610.
- Tetrahydrochinon s. Cyclohexandion-(1, 4).
- Tetrahydrofuran, Bldg. aus Furan und H_2 *I* 704.
- Oxydation zu Maleinsäure *I* 570.

- Tetrahydroisochinolin, Bldg. aus o-Phenyl-essigsäure-propionsäure und H_2 *I* 723.
 — aus Isochinolin und H_2 *I* 702.
 — Dehydrierung *I* 610.
 Tetrahydroisochinoline, Bldg. aus β -Phenäthyl-glycinen *II* 478.
 Tetrahydrojonon, Anlagerung von Acetylen *II* 366.
 Tetrahydronaphthalin s. Tetralin.
 Tetrahydro- α -naphthol, Bldg. aus α -Naphthol und H_2 *I* 708.
 Tetrahydro- β -naphthol, Bldg. aus β -Naphthol und H_2 *I* 708.
 Tetrahydrophthalsäureester, Disproportionierung *I* 815.
 Tetrahydropyran, Bldg. aus Pentandiol-(1,5) *II* 174.
 Tetrahydro- γ -pyron, Bldg. aus γ -Pyron und H_2 *I* 704.
 Tetrahydrothiophen, Dehydrierung *I* 610.
 Tetraketone, aliphatische, Bldg. durch Kondensat. von aliphatischen Diketonen mit aliphatischen Aldehyden *II* 434.
 — cyclische, Bldg. durch Kondensat. von cyclischen Diketonen mit Aldehyden *II* 434.
 Tetralin (Tetrahydronaphthalin), Bldg. aus δ -Phenyl-butylchlorid *II* 477.
 — aus 1,4-Dihydronaphthalin und H_2 *I* 685.
 — — aus Naphthalin und H_2 *I* 648, 695.
 — — — — — techn. *II* 618, 646.
 — Oxydation zu Phthalsäureanhydrid *I* 574.
 — Dehydrierung *I* 697.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 695, 766.
 — Anlagerung an Olefine *II* 352.
 — an Butadien *I* 131.
 Tetralinderivate, Bldg. aus Phenylalkoholen *II* 356.
 Tetraline, Bldg. aus Phenyleolefinen *II* 355.
 Tetralinperoxyd, Dehydratation *II* 179.
 Tetramethylacetondicarbonsäureanhydrid, Bldg. aus Dimethylketen und CO_2 *II* 359.
 Tetramethyläthylen (2,3-Dimethylbuten-2), Bldg. aus Propen *I* 364.
 — — aus 2,2-Dimethyl-butanol-(3) *II* 204.
 — Polymerisation *I* 380.
 — Hydrierungswärme *I* 646.
 Tetramethyläthylenglykol s. Pinakon.
 1,1,4,4-Tetramethyl-butadien-(1,3), Polymerisation *I* 426.
 1,2,3,4-Tetramethyl-butadien-(1,3), Polymerisation *I* 426.
 2,2,6,6-Tetramethyl-cyclohexanon-(1), Bldg. aus Cyclohexanon und Formaldehyd *II* 369.
 1,1-Tetramethylen-cyclohexanon-(2), Bldg. aus 1,1'-Dioxy-dicyclopentyl-(1,1') *II* 202.
 Tetramethylenglykol, Bldg. aus Bernsteinsäurediäthylester und H_2 *I* 724.
 — Kondensat. mit Dibutylformal *II* 544.
 Tetramethylenhydrochinondiäacetat, polymeres, Bldg. *II* 544.
 Tetramethylglucose, Mutarotation *I* 10, 41.
 Tetramethylglucosidanilide, Mutarotation *I* 43.
 2,2,5,5-Tetramethylolcyclopentanon-(1), Bldg. aus Cyclopentanon und Formaldehyd *II* 369.
 1,2,2,3-Tetramethyl-1-[α -oxäthyl]-cyclopentan, Abspaltung von W. *II* 206.
 2,2,4,4-Tetramethyl-pentanon-(3), Geschwindigkeit der Hydrierung mit Wasserstoff *I* 750.
 3,4,4,5-Tetramethyl-pyrazolenin, Isomerisierung zu 1,3,4,5-Tetramethyl-pyrazol *I* 288.
 Tetramethylthioharnstoff, Bldg. aus Thiuram *I* 191.
 1,2,5,6-Tetraoxy-hexan, Bldg. durch Oxydation von Diallyl mit H_2O_2 *I* 595.
 1,2,8,9-Tetraoxy-p-menthan (Tetrol aus Limonen), Bldg. durch Oxydation von Limonen mit H_2O_2 *I* 595.
 1,1,2,2-Tetraphenyl-äthan, Bldg. aus Benzol und symmetrischem Tetrabromäthan *II* 476.
 — — durch Disproportionierung von Benzhydrol *I* 800.
 Tetraphenyläthylen, Geschwindigkeit der Hydrierung mit Wasserstoff *I* 750.
 — Überführung in 9,10-Diphenylphenanthren *II* 496.
 Tetraphenyläthylenglykol, Pinakolinumlagerung *II* 201.
 1,2,3,4-Tetraphenyl-butadien-(1,3), Polymerisation *I* 427.
 9,9,10,10-Tetraphenyl-9,10-dihydro-anthracen, Bldg. aus Benzotrichlorid und Benzol *II* 478.
 Tetraphenyl-p-xylylen, Autoxydation *I* 145 Anm. 5.
 Tetrolsäure, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 752.
 Tetrosen, Bldg. durch Oxydation von Erythrit mit H_2O_2 *I* 590.
 — aus Glykolaldehyd *II* 389.
 Tetrazole, Bldg. aus Ketonen und Stickstoffwasserstoffsäure *I* 561.
 Thallium(I)-fluorid, Umhalogenierung von Alkylchloriden mit — *II* 239.
 Thallium(III)-sulfat als Oxydationsmittel *I* 603.
 Thianthren, Bldg. aus Benzol und Schwefel oder Schwefelchloriden *II* 490.
 Thiazinfarbstoffe, Autoxydation *I* 529.
 Thioäther s. Sulfide.
 Thioaldehyde, Polymerisation *I* 403.
 Thioalkohole s. Mercaptane, Thiophenole.
 Thioarylharnstoffe, Polykondensat. mit Formaldehyd *II* 543.

- Thiocarbamidsäure-O-alkylester, Umlagerung in die S-Alkylester *I* 294.
- Thiocarbanilsäure-O-alkylester, Umlagerung in die S-Alkylester *I* 294.
- Thiocyansäurederivate, Polymerisation *I* 410.
- Thioessigsäure, Anlagerung an Olefine *II* 111.
- Thioester, Kondensat. *II* 462.
- Thioglucose, Bldg. aus Acetobromglucose über das Xauthogenat *II* 280.
- Thioglykolsäure, Addition an Styrol und Isobutylen *I* 162; *II* 113.
— Autoxydation *I* 516.
- Thioglykolsäure-anilid, Autoxydation *I* 517.
- Thioglykoside (Thioside), Bldg. aus Thiozuckern *II* 255.
— — aus den Silbersalzen der Thiozucker *II* 280.
— Hydrolyse *II* 255.
- Thioharnstoff, Bldg. aus Cyanamid und Schwefelwasserstoff *II* 109.
— Oxydation zu Harnstoff und Sulfat *I* 600.
— Polykondensat. mit Formaldehyd *II* 539.
- Thioharnstoffe s. im Katalysatorenverzeichnis.
- Thioketone, Polymerisation *I* 404.
- Thio-p-kresol, Anlagerung an Vinylacetylen und Divinylacetylen *II* 113.
- Thiolcarbonsäuren, Autoxydation *I* 514, 516.
- Thiole s. Mercaptane.
- Thionaphthenchinone, Bldg. aus Thioaryloxalsäurechloriden nach Friedel-Crafts *II* 484.
- Thionylchlorid, Chlorierung mit — *II* 237.
— Rk. mit Alkoholen *II* 243.
- Thiophen, Bldg. aus Acetylen und Schwefelwasserstoff *II* 108, 567.
— — aus Furan und H_2S *II* 281.
— Entfernung aus Naphtha *II* 197.
— Hydrolyse zu Furan *II* 255.
— Anlagerung an Olefine *II* 352.
— Rk. mit Bromcyan *II* 489.
— — mit Acetanhydrid nach Friedel-Crafts *II* 492; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Thiophenol, Anlagerung an Olefine, Styrol und α, β -ungesätt. Ketone *II* 110, 111.
— — an Acetylen unter Bldg. von Vinylphenylsulfid und Äthandithioldiphenyläther *II* 112.
- Thiophenole, Bldg. durch Einw. von S auf die KW-stoffe *II* 279.
— — aus Halogen-Verbb. und Alkalisulfhydraten *II* 280.
— — durch Einw. von S auf Grignardverbb., durch Schmelzen der Sulfonsäuren mit KSH, durch Red. von Sulfochloriden *II* 283.
- Thiophenole, Anlagerung an Acetylen-carbonsäuren *II* 112.
- Thioside s. Thioglykoside.
- Thioxanthen-S-oxyd, Isomerisierung zu 9-Oxy-thioxanthen *I* 272.
- Threonsäure, Bldg. durch Oxydation von Vinylglykolsäure mit Chloraten *I* 599.
- Thujan, Bldg. aus Thujonhydrazon *II* 193.
— Dehydrierung *I* 608.
- Thujonhydrazon, Umwandlung in Thujan *II* 193.
- Thymochinon, Hydrierung mit H_2 *I* 715.
- Thymol, Bldg. aus m-Kresol und Isopropylchlorid *II* 476.
— Umlagerung durch Aluminiumchlorid *II* 476.
— Hydrierung mit H_2 *I* 648, 707.
— Anlagerung an Olefine *II* 353.
- Thymole, Polykondensat. mit Formaldehyd *II* 522.
- Tolan, Polymerisation *I* 462.
— Hydrierung mit H_2 *I* 689, 752.
— — — an Pd *I* 682.
- Toluchinon, Polykondensation *II* 519.
— Hydrierung mit H_2 *I* 715; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- o-Toluidin, Bldg. aus 2-Nitro-toluol und H_2 *I* 736.
— Umsetzung mit Nitrobenzol und NaOH *I* 785.
— Kondensat. mit Orthoameisensäureester *II* 468.
- m-Toluidin, Bldg. aus 3-Nitro-toluol und H_2 *I* 736.
- Toluidine, Bldg. aus Toluol + NH_3 *II* 257.
- o-Tolunitril, Hydrierung mit H_2 *I* 729.
- p-Tolunitril, Hydrierung mit H_2 *I* 729.
- Toluol, Bldg. aus Heptan *II* 494.
— — aus Benzol und Methylchlorid *II* 476.
— — aus Benzonitril und H_2 *I* 728.
— — aus Benzylamin und H_2 *I* 726.
— — — an Ni *I* 728.
— Oxydation zu Benzaldehyd *I* 550, 583.
— — — Benzoessäure und anderen Produkten *I* 560.
— — — — — mit unterchloriger Säure *I* 597.
— — zu Benzoessäure *I* 571, 602.
— — zu Maleinsäure *I* 568.
— — — — techn. *II* 648.
— Hydrierung mit H_2 *I* 688.
— Chlorierung *I* 165.
— Seitenkettenbromierung *I* 165.
— Aminierung *II* 257.
— Anlagerung von CO_2 *II* 381.
— — an Olefine *II* 352.
— — an Acetylen *II* 360.
— — an Butadien *I* 131.
— — an Chinone *II* 392.
— Rk. mit Formaldehyd und HCl zu 4-Methyl-benzylchlorid *II* 380.
- p-Toluolsulfamid, Polykondensat. mit Formaldehyd *II* 543.

- p-Toluolsulfinsäure, Anlagerung an Acetylen *II* 115.
- p-Toluolsulfosäureester, Alkylierung mit — *II* 298.
- Spaltung durch NH_3 *II* 330.
- p-Tolylaldehyd, Bldg. aus Toluol und CO *II* 487.
- Tolylaldehyde, Bldg. durch Oxydation von Xyloldampf *I* 561.
- — aus PetroleumxyloI *I* 575.
- Tolylphenylpinakon s. α, α' -Diphenyl- α, α' -di-p-tolyl-äthylenglykol *II* 201.
- Toxizität, relative Toxizität von Giften für Hydrierungs-Katalysatoren *I* 641.
- Trägergasverfahren *II* 623.
- Trägerstoffe für Katalysatoren s. im Katalysatorenverzeichnis.
- Traubensäure, Bldg. durch Oxydation von Fumarsäure mit H_2O_2 *I* 595.
- — — — — mit Chloraten *I* 599.
- Traubensäureester, Bldg. durch Oxydation von Fumarsäureester mit H_2O_2 *I* 593.
- Treibstoffe, Bldg. aus KW-stoffen der Hydrierung von CO *I* 744.
- — aus Paraffin-KW-stoffen *I* 613.
- — durch Polymerisation von Olefinen und Olefingemischen bzw. Paraffinen *I* 387.
- Gewinnung und Veredlung *II* 628.
- Verbesserung der Oktanzahlen *II* 634.
- Verharzung *I* 154.
- Triacetin, thermische Zers. *II* 186.
- Triäthylamin, Bldg. aus Acetonitril und H_2 *I* 728.
- Anlagerung von Äthyljodid *II* 259.
- Trialkylphosphate, Alkylierung mit — *II* 298.
- Trianilinomethan, Bldg. durch Kondensat. von Anilin mit Orthoameisensäureester *II* 468.
- Umlagerung in p-Leukanilin *II* 468.
- Triarylamine, Bldg. durch Arylierung von Ammoniak, Aminen oder ihrer Metallverbindb. *II* 260.
- Triarylbenzamidine, Isomerisierung unter Wanderung der Arylgruppe *I* 301.
- Triarylbenzole, Bldg. durch Selbstkondensat. aromatischer Methylketone *II* 435.
- Triarylchloromethane, Bldg. durch Umsetzung der entsprechenden Carbinole mit Acetylchlorid *II* 322.
- Triazene, Abspaltung von Stickstoff *II* 192.
- Triazine, Synth. durch Polymerisation von $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungen *I* 408.
- Triazobenzol s. Phenylazid.
- Triazomethan s. Methylazid.
- Triazoverbindungen, Hydrierung mit H_2 *I* 730.
- Tribromessigsäure, thermische Zers. *II* 210.
- 2,4,6-Tribromphenolbrom, Isomerisierung zu 2,3,4,6-Tetrabromphenol *I* 272.
- Trichloracetylchlorid, Bldg. aus Tetrachloräthylen *I* 166.
- Zers. zu CCl_4 und CO *I* 88.
- Trichloräthan, Anlagerung an gechlorte Äthylene *II* 357.
- Trichloräthylen, Bldg. aus $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetrachloräthan *II* 189.
- Polymerisation *I* 391.
- „Säuerung“ an der Luft *I* 166.
- Addition von Cl_2 *I* 166.
- Anlagerung von Alkylhalogeniden, Mechanismus *I* 86.
- — von Formaldehyd *II* 358.
- Trichloressigsäure, thermische Zers. *II* 210.
- Decarboxylierung *II* 214.
- Trichlormethyl-dimethylcarbinol s. Acetonchloroform.
- Trihalogenide, Hydrolyse von gem. — zu Carbonsäuren *II* 250.
- Umsetzung mit Alkoholen zu Orthoestern *II* 337.
- Triisoamylamin, Bldg. aus Diisoamylamin durch thermische Zers. *II* 194.
- Triisobuten, Synth. aus Isobuten, Zus. *I* 353.
- Trimethyläthylen (2-Methyl-buten-2), Bldg. aus Amylalkoholen *II* 169, 172.
- — aus Dimethyläthylcarbinol *II* 176.
- Polymerisation *I* 338, 379, 380.
- — durch Schwermetallsulfide *I* 332.
- Mischpolymerisation *I* 417.
- — mit Divinyl *I* 471.
- Oxydation mit H_2O_2 *I* 593, 595.
- Hydrierungswärme *I* 646.
- Mechanismus der Wasseranlagerung *I* 32.
- Anlagerung aromatischer KW-stoffe *II* 352.
- — von Acetylchlorid *II* 357.
- Trimethyläthylenglykol, Bldg. aus Trimethyläthylen durch Oxydation mit H_2O_2 *I* 595.
- Trimethyläthylmethan s. 2,2-Dimethylbutan.
- Trimethylamin, Bldg. aus Methanol + Magnesiumnitrid *II* 262.
- 1,2,4-Trimethyl-benzol s. Pseudocumol.
- 1,1,4-Trimethyl-butadien-(1,3), Polymerisation *I* 426.
- 1,3,3-Trimethyl-butadien-(1,3), Polymerisation *I* 425.
- Trimethylcarbinol (tert. Butylalkohol), Dehydratation *II* 167; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Trimethylcellulose, Spaltung mit ätherischem HCl *II* 315.
- 1,2,4-Trimethyl-cyclohexanon-(5), Hydrierung mit Wasserstoff *I* 756.
- cis-1,2,4-Trimethyl-cyclohexen-(4), Hydrierung mit Wasserstoff *I* 756.
- 1,1,2-Trimethyl-cyclopropan, Bldg. aus 3,5,5-Trimethyl-pyrazolin *II* 193.
- Trimethylen s. Cyclopropan.

- Trimethylenbromid, Abspaltung von Bromwasserstoff *II* 188.
- Trimethylenglykol, Kondensat. mit Dibutylformal *II* 544.
- Trimethylessigsäureäthylester, Hydrierung mit H_2 *I* 724.
- Trimethylessigsäurechlorid, Zers. zu Isobuten und CO *I* 88.
- 1, 1, 1-Trimethylol-äthan, Bldg. aus Formaldehyd und Propionaldehyd *II* 368.
- Trimethylolnitromethan, Bldg. aus Nitromethan und Formaldehyd *II* 377.
- 2, 4, 4-Trimethyl-penten-(1), Synth. aus Isobuten *I* 364.
- Polymerisation *I* 379.
- 2, 4, 4-Trimethyl-penten-(2), Polymerisation *I* 381.
- 2, 4, 5-Trimethyl-phenol, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 766.
- Trimethylphosphat, Mechanismus der Hydrolyse *II* 328.
- 3, 5, 5-Trimethyl-pyrazolin, Umwandlung in 1, 1, 2-Trimethyl-cyclopropan *II* 193.
- Trinitrobenzol, Bldg. aus Benzol und Salpeterschwefelsäure *II* 271.
- Trinitrooxybenzoesäure, Bldg. aus Benzoesäure *I* 602.
- 2, 4, 6-Trinitro-phenol, Alkylester der aci-Form, Übergang in 2, 4, 6-Trinitrophenol-äther *I* 293.
- Trioxymethylen, Überführung in Ameisensäuremethylester *I* 811.
- Triphenyläthylen, Geschwindigkeit der Hydrierung mit Wasserstoff *I* 750.
- Triphenylamin, Bldg. aus Nitrobenzol und H_2 *I* 735.
- Triphenylarsin, Bldg. von Tetraphenylarsoniumbromid mit Brombenzol *II* 143.
- Triphenylcarbinol, Bldg. aus Triphenyl-essigsäure *II* 256.
- katalytische Red. zu Triphenylmethan durch Ameisensäure *I* 776.
- Triphenylcarbinolderivate, Red. zu Triphenylmethan *I* 806.
- Triphenylchlormethan, Bldg. aus Benzol und Tetrachlorkohlenstoff *II* 477.
- Verb. mit $AlCl_3$ *I* 77.
- Triphenylessigsäure, Bldg. aus Triphenylmethan und CO_2 *II* 381.
- Abbau zu Triphenylcarbinol *II* 256.
- Triphenylmethan, Darst. aus Benzol und Chloroform *II* 477.
- Hydrierung mit H_2 *I* 688.
- Anlagerung von CO_2 *II* 381.
- an Butadien *I* 131.
- Überführung in 9-Phenyl-fluoren *II* 498.
- Rk. mit Oxalylchlorid *II* 489.
- Triphenylmethanazobenzol (Triphenylmethyl-phenyl-diimid), Abspaltung von Stickstoff *II* 192; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Triphenylmethanderivate, Bldg. durch Red. von Triphenylcarbinolen *I* 806f.
- — durch Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit aromatischen KW-stoffen *II* 413.
- Leukobasen, Bldg. durch Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit aromatischen Aminen *II* 419.
- Triphenylmethyläther, hydrierende Spaltung *II* 304.
- Triphenylmethoxyd s. Bis-triphenylmethyl-äther *II* 211.
- Triphenylphosphat, Bldg. aus $POCl_3$ und Phenol *II* 490.
- Triphenylphosphin, Autoxydation *I* 539.
- Bldg. von Tetraphenylphosphoniumbromid mit Brombenzol *II* 143.
- Triphenylphosphinoxyd, Entstehung durch Autoxydation aus Triphenylphosphin *I* 539.
- Triphenylstibin, Oxydation mit H_2O_2 zu Triphenylstibinoxyd *I* 595.
- Bldg. von Tetraphenylstiboniumbromid mit Brombenzol *II* 143.
- Triphenylstibinoxyd, Bldg. durch Oxydation von Triphenylstibin mit H_2O_2 *I* 595.
- Tripromionin, thermische Zers. *II* 186.
- Tripromylamin, Bldg. aus Propnitril und H_2 *I* 728.
- Tripyrrylmethane, Bldg. *II* 413.
- Trisaccharide, Synth. *II* 313.
- Tris-[2-methyl-5-methoxy-indolyl]-methan, Bldg. aus 2 Methyl-5-methoxyindol und Orthoameisensäureester *II* 466.
- Trithio-orthoester, Hydrolyse *II* 256.
- Tri-o-toluidino-methan, Bldg. durch Kondensat. von o-Toluidin mit Orthoameisensäureester *II* 468.
- Tritylierung von primären Alkoholen *II* 297.
- Trocknen des zur Härtung von fetten Ölen verwandten Ni *I* 720.
- der Öle *I* 508.
- Tropin, Isomerisierung zu Pseudotropin *I* 210.
- Tyramin s. p-Oxy-phenyläthylamin.
- Tyrosin s. p-Oxy-phenylalanin.
- Übertragungsreaktion bei Kettenpolymerisation *I* 324, 326.
- Ultraschall s. im Katalysatorenverzeichnis.
- Ultraviolettaborption von Hochpolymeren *I* 312.
- Verschiebung der Äthyljodidbanden bei der Rk. von Äthyljodid mit Triäthylamin *II* 142.
- Ultrazentrifuge, Untersuchung Hochpolymerer *I* 308.
- Umacetalisierung *II* 307.
- Umaninierung *II* 266, 267.
- Umanhydrierung von Säureanhydriden *II* 340.

- Umesterung *II* 307, 325.
 — Vorstufe zur Verseifung *I* 182.
 Umglykosidifizierung *II* 314, 315.
 Umhalogenierung, Mechanismus der — durch AlCl_3 *I* 85.
 Umlagerungen, sterische *I* 106—112.
 — strukturelle *I* 112—115.
 Undecanal, Polymerisation *I* 402.
 Undecylensäure, Hydrierung mit Ni *I* 670.
 — — — Geschwindigkeit *I* 638.
 — Anlagerung von Bromwasserstoff *II* 30.
 Undecylensäuremethylester, Hydrierung mit H_2 , Kinetik *I* 636.
 — — — Geschwindigkeit *I* 637.
 Unterchlorige Säure, Oxydationen mit — *I* 597.
 Unterhalogenigsäuren s. Hypohalogenite.
 Uron (Dimethylenätherharnstoff), Bldg. *II* 536.
 Urreaktion nach Skrabal *I* 5 Anm. 3.
- n-Valeraldehyd**, Bldg. aus Pentandiol-(1,2) *II* 173.
 — — aus Pentandiol-(1,4) *II* 174.
 — Polymerisation *I* 402.
n-Valeriansäureäthylester, Hydrierung mit H_2 *I* 724.
 — Überführung in Valeriansäure und Äthylen *II* 515.
 Valeriansäureamid, thermische Zers. *II* 212.
 γ -Valerolacton, Bldg. aus Allylessigsäure *I* 270.
 Valerylen, Polymerisation *I* 408.
 Vanillin, Bldg. durch Oxydation von Eugenol oder Isoeugenol *I* 562.
 — — — von Isoeugenol mit H_2O_2 *I* 593.
 — — — — — mit Chlorat *I* 597.
 — — — — — mit Nitrobenzol *I* 796.
 — — aus Oxymethoxyacetophenon *I* 798.
 — — durch Oxydation von Isosafrol mit Nitrobenzol *I* 797.
 — — durch oxydativen Abbau von Lignin *I* 798.
 — thermische Zers. *II* 217.
 — Oxydation mit Persäuren zu Dihydrodivanillin *I* 596.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 711.
 Veratrol, Rk. mit Bernsteinsäureanhydrid nach Friedel-Crafts *II* 485.
 Veratrumaldehyd, Bldg. durch Oxydation von Isoeugenolmethyläther mit H_2O_2 *I* 594.
 Verbenol, Bldg. durch Autoxydation von Pinen *I* 545.
 Verbenon, Bldg. durch Autoxydation von Pinen *I* 545.
 Verbindungen, autoxydable *I* 494—532.
 — mit aktiven Methyl-, Methylen- oder Methingruppen, Anlagerung von Aliminbasen *II* 397.
- Verbindungen, mit aktivem Sauerstoff, Begriff *I* 139.
 — cyclische, Bldg. durch innere Esterkondensat. *II* 463.
 — — Isomerisierung unter Verschiebung der Doppelbindung *I* 235, 240.
 — hydroaromatische, Nachweis durch Dehydrierung *I* 606.
 — ungesättigte, Oxydation mit H_2O_2 *I* 593.
 — — — mit Chlorat zu α -Glykolen *I* 597.
- Verbrennung zum Zwecke der Elementaranalyse *II* 586.
 — in Gegenwart von Katalysatorkombinationen *II* 594.
 — — — von Platin *II* 593.
 — — — von Bleichromat *II* 590.
 — — — von Cerdioxyd *II* 592.
 — — — von Kupferoxyd *II* 587.
 — — — von Mangandioxyd oder manganhaltigen Stoffen *II* 591, 592.
 — — — anderer Oxyde *II* 592.
 — von KW-stoffen *I* 146.
 — nasse *II* 602.
- Verbrennungsapparatur *II* 587.
 Verbrennungsröhre *II* 586, 588.
 — nach Dennstedt *II* 593.
 Verbrennungstemperatur bei der organischen Elementaranalyse *II* 588.
 Verbundpolymerisation, Definition *I* 349.
 — von Äthylen *I* 355, 358, 363.
 — von Butenen *I* 370.
 Verackung von n-Paraffinen *II* 494.
 Veresterung, Mechanismus *I* 39.
 — techn. *II* 617.
 — mit Säureanhydriden *II* 319.
 — mit Säurechloriden *II* 319.
- Veresterungsgeschwindigkeit, Einfluß von Wechselstrom *II* 317.
 — — des Lösungsm. *II* 316.
 — — Verzögerung durch Pikrinsäure und Pyridin *II* 317.
- Vergiftung von Hydrierungskatalysatoren *I* 640.
 — von Platinkontakten bei der Verbrennung *II* 598.
 — partielle, von Katalysatoren *II* 620.
- Verharzung von Schmier- und Treibstoffen *I* 154.
 Verharzungsgeschwindigkeit von Phenolen mit Formaldehyd *II* 529.
 — — — — Einfluß von H-Ionen *II* 532.
- Verharzungszeit bei Phenol-Formaldehyd-Kondensat. *II* 529.
- Verseifung von Estern s. bei Hydrolyse.
 Verzweigungsreaktionen, und Viskosität hochpolymerer *I* 309.
- Vinylacetat, Bldg. aus Acetylen und Essigsäure *II* 99.
 — — — — — techn. *II* 640, 642.
 — Polymerisation *I* 333ff., 390ff.
 — — Einfluß von anorganischen Halogenverbb. *I* 328.

- Vinylacetat, Polymerisation durch Benzoylperoxyd *I* 320ff., 324.
- Mischpolymerisation mit Methylmalonester *I* 471.
- Anlagerung von Essigsäure unter Bldg. von Äthylidendiacetat *II* 97.
- Vinylacetylen, Bldg. aus Acetylen *I* 405.
- — — — Mechanismus *I* 100.
- — — — techn. *II* 642.
- Polymerisation *I* 459.
- Mischpolymerisation mit Olefinen *I* 471.
- Hydrierung mit Wasserstoff zu Butadien-(1,3) *I* 763.
- Wasseranlagerung *II* 64.
- Anlagerung von Halogenwasserstoff *II* 35.
- — von HCl zu 2-Chlor-1,3-butadien *II* 642.
- — von Bromwasserstoff *II* 30.
- — von Alkoholen *II* 89.
- — von Thio-p-kresol *II* 113.
- — von Carbonsäuren unter Bldg. von Estern des 2-Oxy-butadiens-(1,3) *II* 104.
- Vinylacetylene, technische Darst. aus Acetylen *II* 617.
- β -Vinyl-acrylsäure s. Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1).
- Vinyläther, Bldg. durch Anlagerung von Alkoholen an Acetylen *II* 82.
- — — — — techn. *II* 642.
- — aus substituierten Acetylenen und Alkoholen *II* 86.
- Polymerisation *I* 391.
- Mischpolymerisation mit Olefinen *I* 471.
- Anlagerung von Alkoholen unter Bldg. von Acetalen *II* 75; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Vinyläthylmethyläthylcarbinol, Polymerisation *I* 461.
- Vinylbromid, Bldg. aus Äthylenbromid *II* 247.
- Polymerisation *I* 337, 390.
- — Einfluß von anorganischen Halogenverb. *I* 328.
- Mischpolymerisation mit SO₂ *I* 477.
- 1-Vinyl-butadien-(1,3) s. Hexatrien-(1,3,5).
- Vinylcarbinole, Isomerisierung unter Wanderung der Hydroxylgruppe *I* 260.
- Vinylchlorid, Bldg. aus Äthylenchlorid *II* 247.
- Polymerisation *I* 389.
- — Einfluß von anorganischen Halogenverb. *I* 328.
- Mischpolymerisation mit SO₂ *I* 477.
- — mit Penten-(1) sowie Phenylacetylen + SO₂ *I* 478.
- Anlagerung von Halogenwasserstoff *II* 32.
- — von Benzoylchlorid *II* 358; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- α -Vinyl-crotonaldehyd, Bldg. aus α,β -Divinyl-glykol *II* 198.
- Vinylecyanid (Acrylsäurenitril), Bldg. aus HCN und Acetylen *II* 361.
- Mischpolymerisation mit Butadien-(1,3) *I* 416, 470.
- Vinylelessigsäure, Oxydation mit Chloraten zu β -Oxy-butylolacton *I* 599.
- Vinylelessigsäurenitril, Überführung in β -Methoxy-buttersäure-nitril *II* 78.
- Vinylglykolsäure, Oxydation mit Chloraten zu Threon- und Erythronsäure *I* 599.
- Vinylhalogenide, Addition von HBr *I* 160.
- Rk. mit SO₂ unter Bldg. von Sulfonen *I* 163.
- Vinylmethylketon, Oxydation mit Chloraten zu Methylketotriose *I* 599.
- 1-Vinyl-naphthalin, Polymerisation *I* 443.
- Vinyloge Verbindungen *II* 428.
- α -Vinyl- β -phenyl-äthylenglykol, Umwandlung in α -Phenyl-crotonaldehyd *II* 198.
- Vinyl-1- β -phenylbutyrat, Polymerisation durch Benzoylperoxyd *I* 324.
- Vinylpolymere, Chlorierung *II* 648.
- Vinylpropenylglykol, Oxydation mit Chlorat zu Methylhexiten *I* 598.
- α -Vinyl-pyridine, Polymerisation *I* 457.
- Vinylsulfide, Bldg. aus Acetylen und Mercaptanen *II* 112.
- Überführung in Äthandithioläther durch Anlagerung von Mercaptanen *II* 112.
- Vinylsulfone, Anlagerung von Mercaptanen *II* 112.
- — von primären oder sekundären Aminen und heterocyclischen Iminen *II* 122.
- Vinylsulfoxyde, Anlagerung von Mercaptanen *II* 112.
- — von primären oder sekundären Aminen und heterocyclischen Iminen *II* 122.
- Vinylverbindungen, technische Darst. aus Acetylen *II* 617.
- Bldg. von N.— durch Anlagerung von Acetylen an Diphenylamin, Pyrrol, Indol, Carbazol, Lactame, Carbonsäureimide oder Sulfonsäureimide *II* 124.
- Polymerisation *I* 155.
- — techn. *II* 618, 643.
- Lichtpolymerisation *I* 158.
- Bewahrung vor Selbstpolymerisation *II* 623.
- Violanthron, Bldg. aus Dibenzoyldinaphthyl *II* 497.
- Viskosität, hochpolymere *I* 306.
- Einfluß bei der Bldg. von quartärem Ammoniumsalz aus tertiärem Amin und Halogenid in Lösungsm. *II* 141.
- Viskositätszahl *I* 306.
- Vitamin C s. Ascorbinsäure.
- Vergleichgewicht *I* 7 Anm. 1.

- Vulkanisation *I* 189; s. a. Katalysatorenverzeichnis.
- Wachsester, Darst. durch Alkylierung von Säuren *II* 318.
- Wachstumsreaktion bei der Polymerisation von Olefinen durch Alkalimetalle *I* 119.
- bei der Polymerisation von Butadien oder Styrol durch Triphenylmethyl-natrium *I* 120.
- Wärmebedarf von Polymerisationsreaktionen *I* 314.
- Wärmeentwicklung bei Makropolymerisationen *I* 325f.
- Wagner-Meerweinsche Umlagerung als anionotrope Rk. *I* 20 Anm. 6.
- Pinakonelektronenwanderung *I* 28.
- Waldensche Umkehr bei Umesterungen *II* 325.
- Walöl, Hydrierung mit H_2 *I* 719.
- Wandreaktionen bei Anlagerung von Halogen an Äthylen *II* 15.
- Wasser als Oxydationsmittel *I* 584.
- Begünstigung von Oxydationen in der Gasphase *I* 584.
- Oxydation von CO *I* 585.
- Bldg. von Ameisensäure aus — und CO an Pd *I* 774.
- + CO als Reduktionsmittel bei katalytischen Hydrierungen *I* 773f.
- Rk. mit Methan, Rk.-Zeit und Rk.-Temperatur *I* 585.
- s. a. im Katalysatorenverzeichnis.
- Wasserabspaltung (Dehydratation), Mechanismus *I* 25.
- bei Kondensat. *II* 506.
- von Alkoholen *I* 619.
- — — techn. *II* 617.
- von gesätt., einwertigen Alkoholen *II* 151, 170.
- — — — — techn. *II* 648.
- von A. zu Äthylen *II* 624.
- ungesätt. Alkohole *II* 174.
- cyclischer Alkohole *II* 176.
- mehrwertiger Alkohole *II* 173.
- aliphatischer Äther *II* 181.
- von Hydroperoxyden *II* 179.
- von Carbonsäuren, techn. *II* 617.
- von Ameisensäure *II* 177.
- von Essigsäure zu Essigsäureanhydrid *II* 648.
- von Amidin und Oximin *II* 179.
- von Formamid zu HCN *II* 648.
- Wasseranlagerung (Hydratation) an Olefine *II* 617.
- an Acetylen zu Acetaldehyd *II* 638.
- an Acetylen-KW-stoffe *II* 617.
- an Crotonaldehyd *I* 187.
- an Dicyan *I* 186.
- Wassergas, Bldg. aus Kohlenoxyd und Wasserdampf *II* 51.
- als Ausgangsmaterial zur Darst. von KW-stoffen aus CO und H_2 *I* 746.
- Wassergas bei der katalytischen Red. von Nitroverb. *I* 775.
- Wasserstoff, Bldg. bei der Oxydation von CO mit Wasserdampf *I* 585.
- — bei der Umsetzung von Methan mit Wasserdampf *I* 584.
- — — — — mit CO_2 *I* 583.
- Abspaltung von aliphatisch gebundenem *II* 493.
- — von aromatisch gebundenem — *II* 494.
- — bei Kondensat. *II* 506.
- — aus Formiaten *II* 499.
- ortho-para-Wasserstoff-Umwandlung *I* 626.
- Dissoziation durch Katalysatoren *I* 627.
- katalytische Aktivierung an Metall und anderen Oberflächen *I* 624.
- Reinigung vor der Verwendung zur Hydrierung *I* 649; s. a. im Katalysatorenverzeichnis.
- Best. durch Verbrennung im Luft- oder O_2 -Strom *II* 586.
- atomarer, als aktives Mittel bei der katalytischen Hydrierung durch Metalle *I* 627.
- Wasserstoffacceptor bei Oxydoreaktionen *I* 781.
- Wasserstoffbindung *I* 74.
- Wasserstoffdonator bei Oxydoreaktionen *I* 781.
- Wasserstoffion, Anlagerung an Alkohole *I* 39; s. a. im Katalysatorenverzeichnis.
- Wasserstoffionenkonzentration s. im Katalysatorenverzeichnis.
- Wasserstoffperoxyd (Hydroperoxyd), Entstehung bei Autoxydationen *I* 485.
- — — — an metallischem Kupfer *I* 541.
- — — — von Leukobasen *I* 530.
- Oxydationen mit — *I* 589ff.
- Katalysatorvergiftung bei der Zers. *I* 640; s. a. im Katalysatorenverzeichnis.
- Weinsäure, Bldg. aus Kohlehydraten *I* 602.
- Oxydation mit H_2O_2 zu Dioxymaleinsäure *I* 590; s. a. Mesoweinsäure.
- Weinsäureester, Anlagerung an Isocyan säureester *II* 81.
- Wurtz-Fittigsche Synthese durch katalytische Red. von organischen Halogenverb. *I* 773.
- — Abhängigkeit vom Lösungsm. *II* 499.
- Xanthogenate, Red. von Nitrotoluol durch — und Alkali *I* 789; s. a. im Katalysatorenverzeichnis.
- 2,4-Xylenol, Verharzungsgeschwindigkeit mit Formaldehyd *II* 529.
- 2,5-Xylenol, Verharzungsgeschwindigkeit mit Formaldehyd *II* 529.
- 3,4-Xylenol, Verharzungsgeschwindigkeit mit Formaldehyd *II* 529.

- 3,5-Xylenol, Verharzungsgeschwindigkeit mit Formaldehyd *II* 529.
- Xylenole, Hydrierung mit H_2 *I* 707, 766.
— Kondensat. mit Formaldehyd *II* 522, 527.
- p-Xylochinon, Bldg. durch Ketolkondensat. von Diacetyl *II* 374.
— Polykondensat. *II* 519.
— Hydrierung mit H_2 *I* 715.
- o-Xylol, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 765; s. a. Xylole.
- m-Xylol, Bldg. durch Umlagerung von Pseudocumol *II* 476.
— Hydrierung mit Wasserstoff *I* 765.
— Anlagerung an Olefine *II* 352.
— Diacylierung nach Friedel-Crafts *II* 483; s. a. Xylole.
- p-Xylol, Hydrierung mit Wasserstoff *I* 765; s. a. Xylole.
- Xylole (Rohxylol), Bldg. aus Benzol und Methylchlorid *II* 476.
— Oxydation *I* 561.
— von Petroleum- — zu Phthalsäureanhydrid und Tolylaldehyd *I* 574, 575.
— Hydrierung mit H_2 *I* 688.
— Anlagerung von CO_2 *II* 381.
- d-Xylose, Bldg. durch Oxydation von Gulonsäure mit H_2O_2 *I* 590.
- Xylylenglykol, Bldg. durch Disproportionierung von Terephthalsäuredialdehyd *I* 809.
- Zahlen-Buna *I* 129.
- Zimtaldehyd, Bldg. aus Zimtalkohol *I* 562.
— Polymerisation *I* 451.
— thermische Zers. *II* 217.
— Red. mit Menthol und Al-Isopropylat *I* 806.
— Anlagerung von Aldehyden und Ketonen *II* 348.
— Kondensat. mit Malonester *II* 441.
— Rk. mit p-Chlordiazoniumchlorid *II* 505.
- cis-Zimtalkohol, Bldg. aus Phenylpropargylalkohol *I* 752.
- trans-Zimtalkohol (gewöhnlicher Zimtalkohol), Bldg. durch Red. von Zimtaldehyd mit Menthol und Al-Isopropylat *I* 806.
— Polymerisation *I* 443.
— Oxydation zu Zimtaldehyd *I* 543, 562.
— Hydrierung mit H_2 *I* 705.
— — — Geschwindigkeit *I* 638.
— Anlagerung von Bisulfit *II* 114.
— — von Phosgen *II* 358.
- cis-Zimtsäure (Allozimtsäure), Bldg. aus trans-Zimtsäure *I* 216.
— — aus Phenylpropionsäure und H_2 *I* 722, 752.
— Umlagerung in trans-Zimtsäure *I* 216.
- trans-Zimtsäure (gewöhnliche Zimtsäure), Bldg. aus Styrol und CO_2 *II* 381.
— — aus cis-Zimtsäure *I* 216.
— Umlagerung in cis-Zimtsäure *I* 216.
— Oxydation mit H_2O_2 zu Phenylglycerinsäure *I* 595.
— mit Chlorat zu Phenylglycerinsäure und Benzaldehyd *I* 597, 599.
— Hydrierung mit H_2 *I* 641.
— — — Geschwindigkeit *I* 637, 749.
— — — im Gemisch mit Pinen *I* 639.
— Red. durch Ameisensäure an Pd *I* 776.
— Anlagerung aromatischer KW-stoffe *II* 354.
- Zimtsäureäthylester, Hydrierung mit H_2 *I* 724.
— — — Geschwindigkeit *I* 637, 638.
— — — Kinetik *I* 629, 633.
- Zimtsäurechlorid, Anlagerung von Benzol *II* 355.
- Zimtsäuredimethylester, thermische Zers. *II* 187.
- Zimtsäureester, Hydrierung mit H_2 *I* 717.
— Anlagerung von Tolymercaptan *II* 112.
— Kondensat. mit Phenylacetylenmatrium *II* 469.
- Zimtsäuren, Bldg. durch Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit Malonsäure *II* 440.
- Zimtsäurenitril (Styrylcyanid), Anlagerung von Quecksilberacetat *II* 146.
- Zucker s. Kohlenhydrate.
- Zuckeracetate, Verseifung mit Natriummethylat *II* 331.
- Zuckeralkohole, Dehydrierung *I* 619.
- Zuckeranhydride, Anlagerung von Alkoholen unter Glykosidbldg. *II* 313.
- Zuckersäuren, Bldg. aus Kohlehydraten *I* 602.
- Zündwilligkeit, hochsiedender KW-stoffe *I* 148.
- Zustand, stationärer *I* 5.
- Zwangsomerisierung *I* 97.
- Zwischenreaktionen, Kinetik *I* 4—8.
— bei der Säure-Basen-Katalyse *I* 4—8.
- Zwischenstoffregel bei der Katalyse durch organische Katalysatoren *I* 173.
- α -Zymostenol, Umlagerung in α -Cholestenol *I* 761.

Katalysatorenverzeichnis.

(Katalysatoren, Regulatoren, Trägersubstanzen, Stabilisatoren, Katalysatorengifte, Lösungsmittel u. dgl.)

Abkürzungsverzeichnis.

Äthylalkohol A. Alkohol A. Bestimmung Best. Bildung Bldg. Darstellung Darst. Einwirkung Einw. gesättigt gesätt. Kohlenwasserstoffe . KW-stoffe Kondensation Kondensat.	Konstitution Konst. Lösungsmittel Lösungsm. Lösung Lsg. optisch aktiv opt. akt. racemisch rac. Reduktion Red. Reaktion Rk. siehe auch s. a. Synthese Synth.	Ultraviolett UV ungesättigt ungesätt. Verbindung Verb. Verbindungen Verb. Wasser W. Wirkung Wrkg. Zersetzung Zers. Zusammensetzung . Zus.
--	---	--

Abietinsäure, Umlagerung von β -Pinen in α -Pinen *I* 236.
 — Isomerisierung von α -Pinen zu Camphen *I* 248.
 Acceptoren für H_2 bei dehydrierenden Kondensat. *II* 494.
 Acenaphthenchinon, Polymerisation von Styrol *I* 436.
 Acetaldehyd, Hydratisierung von Dicyan *I* 186; *II* 70; s. a. Sachverzeichnis.
 Acetaldehydammoniak, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 571.
 Acetamid, Kondensat. von Ketonen mit Cyanessigester *II* 442.
 Acetanhydrid s. Essigsäureanhydrid.
 Acetanilid, Isomerisierung von N-Chloracetanilid zu o- und p-Chloracetanilid *I* 280; s. a. Sachverzeichnis.
 Acetat-Ion, Austausch von H gegen D in Nitromethan *I* 19.
 — Bromierung von Nitromethan *I* 19.
 — Jodierung von Aceton *I* 49.
 — Bromierung von Acetophenonen *I* 49.
 — Mutarotation der Glucose *I* 4, 11.
 Acetessigsäureäthylester, Natriumverb., Isomerisierung von O-Acetylacetessigester zu Diacetessigester *I* 274.
 Acetnaphthalid, Isomerisierung von N-Chloracetanilid zu o- und p-Chloracetanilid *I* 280.
 Aceton, Polymerisation von Äthylen *I* 362.
 — Modifizierung der Friedel-Craftsschen Rk. mit $AlCl_3$ *I* 104.
 — bei der Rk. von aromatischen Diazoverbb. mit ungesätt. Carbonylverbb. *II* 505.
 Acetonitril bei der Wurtzschen Synth. *II* 499.
 — Polymerisation von Inden *I* 448.
 — bei der Rk. von aromatischen Diazoverbb. mit ungesätt. Carbonylverbb. *II* 505.

Acetonitril, hemmender Einfluß bei der Anlagerung von Quecksilberacetat an Styrylcyanid *II* 146; s. a. Sachverzeichnis.
 6-Acetoxy-naphthoyl-2-carbinol, Esterverseifung *I* 182.
 Acetylchlorid, Wanderung der Hydroxylgruppe bei Acetylenalkoholen *I* 261.
 — Cyclodehydratation von Glykolen *II* 410.
 — Pinakolinumlagerung *II* 199.
 — Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
 — syn-, anti-Umlagerung der Ketoxime *I* 223.
 — Umwandlung von Tetraphenyläthylenoxyd in Triphenylmethyl-phenylketon *I* 263.
 Acridin, Anlagerung von Alkoholen an Diphenylketen *II* 80.
 Adrenalin bei Autoxydationen *I* 536.
 Äther als förderndes Lösungsm. bei der Wurtzschen Synth. *II* 499.
 — als Regulatoren bei der Polymerisation der Diolefine durch Alkalimetall *I* 129, 130.
 — Bldg. von Grignardverbb. aus Magnesium und Halogenverbb. *II* 131.
 Ätherperoxyde, Oxydation von KWstoffen *I* 145.
 Äthoxylyon, Racemisierung *I* 22.
 Äthyläther s. Diäthyläther.
 Äthylalkohol, Bldg. von Triäthylsulfoniumjodid aus Diäthylsulfid und Äthyljodid *II* 144.
 — Isomerisierung von 5-Oxy-1,2,3-triazol-Derivaten zu Diazomalonsäureamiden *I* 292.
 — cis-, trans-Umlagerung einer Platin-Komplexverb. *I* 227.
 — bei der Anlagerung von KCN an Carbodiphenylimid *II* 396.
 — Chinatoxine aus Chinaalkaloiden *I* 271.

- Äthylamin, Knoevenagelsche Aldehyd-kondensat. *I* 183.
- Verharzungszeit von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
 - Anlagerung von Blausäure an konjugierte Doppelbindungen *II* 356.
 - Decarboxylierung von Brenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure *II* 214.
- Äthylbromid, Umlagerung des Thio-carbanilsäure-O-benzhydrylesters in den S-Ester *I* 294.
- Bldg. von Organomagnesiumverbb. aus Magnesium und anderen von Äthylbromid verschiedenen organischen Halogenverbb. *II* 135.
- Äthylchlorid, Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H₂O *II* 394.
- Äthylenchlorid als Aktivator bei der Polymerisation der Diolefine durch Alkali-metalle *I* 129.
- Äthylen-diamin bei Autoxydationen *I* 537.
- Verharzungszeit von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
- Äthylen-disulfonsäure, Bldg. von Phenol-äthern und kernalkylierten Phenolen aus Phenolen und Olefinen *II* 73.
- Äthylenoxyd, thermische Zers. von Acetaldehyd *II* 218.
- Äthylidenanilin, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 571.
- Äthyljodid, Polymerisation von Äthylen *I* 362.
- — von Acetylen *I* 408 Anm. 3.
- Äthylmagnesiumbromid, Anlagerung von Acetylen an Cyclopentanon oder Cyclohexanon *II* 366.
- Umlagerung von Diphenyläther in 2-Oxy-diphenyl *I* 274.
 - Umwandlung von symmetrischem Phenylcyclohexyläthylenoxyd in Cyclohexylbenzylketon *I* 262.
- Äthylmercaptan, Polymerisation von Äthylen *I* 361.
- Giftwrkg. für Hydrierungskatalysatoren *I* 643.
- Äthylnitrit, Mischpolymerisation von SO₂ mit Buten-(2) *I* 476.
- Äthylpropylacroleinanilin, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 571.
- Äthylschwefelsäure, Anlagerung von W. an Terpene *II* 49.
- Bldg. von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 91.
 - s. a. Alkylschwefelsäure.
- Äthylsulfid, Giftwrkg. für Hydrierungskatalysatoren *I* 643.
- Aktivatoren s. Sachverzeichnis.
- Aktivkohle s. Kohle, aktive.
- Alanin, Decarboxylierung von Brenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure *II* 214.
- Mutarotation der Glucose *I* 11.
- Alaun s. Kaliumaluminiumsulfat.
- Aldehyde bei Hydratisierung von Dicyan *I* 186.
- Alkali s. Alkalihydroxyde.
- Alkaliacetate, Veresterung von OH-Gruppen *II* 321.
- Esterhydrolyse *II* 329.
 - Glykospaltung mit Blei(IV)-acetat *I* 603.
 - Kondensat. von aliphatischen Aldehyden mit Phenolen *II*, 416.
 - Verschiebung der Doppelbindung in ungesätt. Carbonsäuren und ihren Estern *I* 232, 234.
 - — — — in ungesätt. Lactonen *I* 235.
 - partielle Racemisierung bei den Zuckern *I* 207.
- Alkaliaddukte der Olefine bei sterischen Umlagerungen *I* 108.
- Alkaliäthylat, Isomerisierung von Isoxazolen zu β -Ketonitrilen *I* 271.
- Alkalialkoholate, cis-, trans-Isomerisierung bei cyclischen Ketonen *I* 203.
- — bei cyclischen Dicarbonsäureestern *I* 205.
 - Gleichgewichtsumlagerung bei meso- und rac.-Form der α, α' -Diphenylbernsteinsäure-dialkylester *I* 205.
 - stereoisomere Umlagerungen bei opt. akt., eine alkoholische Gruppe enthaltenden Verbb. *I* 210.
 - Racemisierung opt. akt. Ketone *I* 195.
 - — opt. akt. Carbonsäureester und Carbonsäureamide *I* 198.
 - — opt. akt. Carbonsäureester, die im Molekül eine Sulfid- und eine Sulfongruppe enthalten *I* 200.
 - — von d-Weinsäure-diäthyl-ester *I* 206.
 - — von Ephedrin und Pseudoephedrin *I* 209.
 - — opt. akt. Schiffscher Basen *I* 199.
 - Kondensat. von CO + Me *II* 617.
 - Aldolkondensat. *II* 363.
 - — bei Esterkondensat. *II* 458.
 - Anlagerung von Oxyverbb. an Diacetylen *II* 89.
 - — von A. an α, β -ungesätt. Carbonsäuren *II* 78.
 - Red. mit Alkoholen *I* 801ff.
 - Bldg. von Ameisensäureester aus Alkoholen + CO *II* 649.
 - Anlagerung von Mercaptanen an Acetylen *II* 112 Anm. 6.
 - — von Ketonen und Aldehyden an Olefine *II* 348.
 - — von Malonestern u. ä. an C—C-Doppelbindungen *II* 349.
 - bei Kondensat. von N-diphenylsäureamiden *II* 462.
- Alkalialkylarylamide bei der Anlagerung von aktivierten Methyl- oder Methingruppen an die N:C-Dreifachbindung *II* 399.
- Alkalialkyle bei sterischen Umlagerungen *I* 106—112.

- Alkalialkyle, Verschiebung von Doppelbindungen *I* 112.
- Polymerisation ungesätt. Verbb. *I* 116.
- — von Butadienderivaten *I* 331.
- Alkaliamide, Anlagerung von Aminen an Diolefine *I* 133.
- Alkalibisulfate s. Alkalidisulfate.
- Alkaliborate bei der Oxydation von o-Kresol *I* 561.
- Alkalicarbonate, Isomerisierung von Isoxazolen zu β -Ketonitrilen *I* 271.
- Verschiebung der Doppelbindung in ungesätt. Carbonsäuren *I* 232.
- — — in ungesätt. Lactonen *I* 235.
- partielle Racemisierung bei den Zuckern *I* 207.
- Aldolkondensat. *II* 363.
- Acetaldolbldg. *II* 369.
- Acylwanderungen zwischen 2 Molekülen partiell veresterter Glykole oder Glycerine *II* 332.
- Alkalichlorate bei der Oxydation von o-Kresol *I* 561.
- Alkalichloride, Synth. von Essigsäureanhydrid *II* 339.
- Alkalicyanid, Anlagerung von Blausäure an konjugierte Doppelbindungen *II* 356.
- Alkalidisulfate, Sulfonierung aromatischer Verbb. mit konzentrierter oder rauchender H_2SO_4 *II* 286.
- Bldg. von Aminen aus Phenolen und Ammoniumchlorid *II* 263.
- Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit aromatischen Aminen *II* 419.
- Verseifung von Fetten *II* 327.
- Alkalien s. Alkalihydroxyde.
- Alkalihalogenide, Racemisierung opt. akt. Halogenverbb. *I* 201.
- Alkalihydride, Polymerisation von Butadienen *I* 430.
- — von Butadien-(1,3) *I* 415.
- Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit Fettsäureestern zu substituierten Zimtsäureestern *II* 441.
- Alkalijodide, alkylschweflige Säure \rightarrow Alkylsulfonsäure *I* 294; *II* 288.
- Alkalihydroxyde (Alkalien, Alkalilaugen), Verschiebung von Doppelbindungen *I* 112.
- Umlagerung von Methylencyclobutan in 1-Methyl-cyclobuten-(1) *I* 235.
- Verschiebung der Doppelbindung in ungesätt. Carbonsäuren und ihren Estern *I* 232, 234, 238, 239.
- — — in ungesätt. Lactonen *I* 235.
- Disproportionierung von Nitrosobenzol *I* 788.
- Umlagerung von Nitrotoluol *I* 788ff.
- Nitrosophenol \rightarrow Chinonoxim *I* 266.
- — von 2-Mercapto-diaryläthern in 2-Oxy-diarylthioäther *I* 294.
- Alkalihydroxyde, Umlagerung von 2-Oxy-diarylsulfonen in Sulfinsäuren *I* 295.
- — der Pseudodialkylester der Phthalsäure in die normalen Ester *I* 293.
- — von O-Benzoyl-N-phenyl-1-aminonaphthol-(2) in N-Benzoyl-N-phenyl-1-amino-naphthol-(2) *I* 299.
- — von Isoxazolen zu β -Ketonitrilen *I* 271.
- cis-, trans-Umlagerung einer Kobaltkomplexverb. *I* 228.
- Überführung von Geraniol in Nerol und von Geranial in Neral *I* 214.
- Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
- cis-, trans-Isomerisierung bei cyclischen Ketonen *I* 203.
- syn-, anti-Umlagerung der Oxime *I* 222, 223.
- sterische Isomerisation von Hydrazonen *I* 225.
- Umlagerung von N-Acyl-chinonhydrazonen in O-Acylverbb. des 4-Oxyazobenzols *I* 300.
- sterische Isomerisation von opt. akt. 6-Nitro-diphensäure *I* 227.
- cis-, trans-Umlagerung von Angelicasäure *I* 215.
- — bei Truxillsäuren und Truxinsäuren *I* 205.
- Lossensche Umlagerung der Acylderivate von Hydroxam- und Hydroximsäuren *I* 284.
- Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin *I* 288.
- Isomerisierung von Diazomalonsäureanilid zu 1-Phenyl-5-oxy-1,2,3-triazol-carbonsäure-(4) *I* 291.
- stereoisomere Umlagerungen bei opt. akt., eine alkoholische Gruppe enthaltenden Verbb. *I* 210.
- — bei einigen opt. akt. Nitroverbb. *I* 204, 208.
- Gleichgewichtsumlagerung bei meso- und rac.-Form der α, α' -Diphenylbernsteinsäure *I* 204.
- Racemisierung opt. akt. Alkohole *I* 201, 202 Anm. 2.
- — opt. akt. Ketone *I* 195.
- — opt. akt. Nitrile *I* 199.
- — opt. akt. Carbonsäuren *I* 196.
- — der d-Weinsäure *I* 206.
- — opt. akt. Carbonsäuren, welche im Molekül eine Mercaptan-, Sulfid-, Sulfon- oder Sulfosäure-Gruppe enthalten *I* 197, 200, 208.
- — opt. akt. Carbonsäureester und Carbonsäureamide *I* 198.
- — opt. akt. α -Oxycarbonsäuren *I* 196.
- — einer opt. akt. Oxocarbonsäure *I* 197.
- — opt. akt. Dihalogenmethansulfonsäuren *I* 200.
- — opt. akt. α -Aminocarbonsäuren *I* 197.
- — opt. akt. Dioxindole *I* 199.

- Alkalihydroxyde, Racemisierung opt. akt. Hydantoine *I* 199.
- partielle Racemisierung bei den Zuckern *I* 207.
- Beschleunigung der Mutarotation der Zucker *I* 211.
- Umlagerung von β -Acetylzuckern und β -Glucosiden in die α -Form *I* 212.
- partielle Racemisierung von Amygdalin und Sambunigrin *I* 206.
- Polymerisation von Äthylen *I* 362.
- — von Diisobutenyl *I* 464.
- Mischpolymerisation von SO_2 mit ungesätt. Verb. (Depolymerisation) *I* 474.
- Polymerisation von Formaldehyd *I* 399.
- — von HCN *I* 409.
- — von Acrylsäureestern *I* 454.
- — von Äthylenoxyd *I* 465.
- — von Cumaron *I* 449.
- bei der thermischen H.-Abspaltung aus Formiaten *II* 499.
- Oxydationen mit H_2O_2 *I* 595.
- — mit ammoniakalischem Ag_2O *I* 603.
- — von Kernwasserstoff zu OH durch Nitrogruppen *I* 792ff.
- — von Isoeugenol zu Vanillin durch Nitrobenzol *I* 796.
- — von Isosafrol zu Vanillin durch Nitrobenzol *I* 797.
- Beeinflussung des sterischen Verlaufs der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff *I* 749ff.
- Aktivator von Katalysatoren bei der Hydrierung von CO *II* 631.
- Red. von Nitroverb. durch Alkohole *I* 782ff.
- Red. durch Zucker *I* 807f.
- Wasseranlagerung an Äthylen in der Gasphase *II* 47.
- — an Nitrile *II* 66, 68.
- — an Fumarsäure und Maleinsäure *II* 51.
- Dehydratation von Hydroperoxyden *II* 179.
- Hydrolyse von Alkylhalogeniden *II* 247.
- — von Chloral *II* 219.
- — von β -Diketonen *II* 219.
- — von α, β -ungesätt. Ketonen *II* 219.
- Esterhydrolyse *II* 328.
- Hydrolyse von Säureanhydriden *II* 342.
- — der Amide *II* 253.
- — von Lactonen *II* 336.
- Bldg. von Essigsäure aus $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ *II* 382.
- — von Vinyläthern und Acetalen aus Acetylen und Alkoholen oder anderen hydroxylhaltigen, organischen Verb. *II* 84.
- Acylierung von Alkoholen mit Säureanhydriden *II* 321.
- Kerndeuterierung des Phenols *I* 35.
- Bldg. von Phenolalkoholen *II* 521.
- Alkalihydroxyde, Acylwanderung partiell substituierter Polyoxyverb. *II* 332.
- Bldg. von Mercaptanen und Sulfiden aus ungesätt. Verb. und Schwefelwasserstoff *II* 106, 107.
- Anlagerung von Mercaptanen an Acetylen *II* 112 Anm. 6.
- Disproportionierung der Aldehyde (Cannizzaro-Rk.) *I* 809, 812.
- Anlagerung von Alkoholen an die Doppelbindung ungesätt. Aldehyde *II* 77.
- Kondensat. von Phenolen mit Formaldehyd *II* 617.
- — von Acetaldehyd zu künstlichen Harzen *II* 617.
- alkoholische, Aldolkondensat. *II* 363.
- wäßrige, Aldolkondensat. *II* 371, 617.
- Acetaldol-Bldg. *II* 369, 641.
- Bldg. von Ketonen durch Aldolkondensat. *II* 371.
- Kondensat. von Inden, Fluoren, Cyclopentadien mit Aldehyden und Ketonen *I* 134.
- Bldg. von Äthern des Diacetonalkohols durch Anlagerung von Alkoholen an Mesityloxyd *II* 78.
- Isoxazole aus Oximen von Acetylenaldehyden *I* 271.
- Polykondensat. von Chinonen *II* 519.
- Bldg. von Lactonen aus Halogenfettsäuren *II* 334.
- Anlagerung von Ammoniak, Aminen und heterocyclischen Iminen an α, β -ungesätt. Carbonsäuren *II* 121.
- Kondensat. von Harnstoff mit Formaldehyd *II* 617.
- bei der Anlagerung von Verb. mit aktiven Methyl-, Metylen- oder Methingruppen an Isocyanate *II* 397.
- Kondensat. von Anilin mit Formaldehyd *II* 540, 617.
- — von aromatischen Nitroverb. mit Methylenderivaten zu Schiffschen Basen *II* 554.
- bei der Cyclisierung von Benzal-o-acetanilin zu α -Phenyl- γ -oxo-tetrahydrochinolin *II* 397.
- s. a. Basen.
- Alkalikupferaluminat bei der Reinigung von Anthracen durch Oxydation *I* 582.
- Alkalilaugen s. Alkalihydroxyde.
- Alkalimetalle *I* 106—135.
- Verschiebung von Doppelbindungen *I* 112.
- bei sterischen Umlagerungen *I* 106 bis 112.
- cis, trans-Umlagerung, Mechanismus *I* 97.
- bei Polymerisationsreaktionen *I* 116.
- Polymerisation von Diolefinen *II* 644.
- — von Butadienen *I* 330, 350 Anm. 2, 430.
- — von Butadien-(1, 3) *I* 413, 415, 416.
- — von Äthylenoxyd *I* 465.
- Hydrierung mit H_2 *I* 625.

- Alkalimetalle bei Esterkondensat. *II* 458.
 — Anlagerung von Acetylaceton, Acetessigester, Malonester u. ä. an Chinone *II* 392.
- Alkalioxyde, Polymerisation von Äthylenoxyd *I* 465.
- Alkaliphenolat, Anlagerung von Ammoniak, Aminen und heterocyclischen Iminen an α, β -ungesätt. Carbonsäuren *II* 121.
 — von Phenolen an Diacetylen *II* 89 Anm. 5.
 — — von Mercaptanen an Acetylen *II* 112 Anm. 6.
- Alkaliphosphate bei der Oxydation von o-Kresol *I* 561.
- Alkalirhodanide, alkylschweflige Säure \rightarrow Alkylsulfonsäure *I* 294; *II* 287.
- Alkalisulfate bei der Oxydation von o-Kresol *I* 561.
 — primäre, Kondensat. von Phenolen und Phenoläther mit aliphatischen Alkoholen *II* 406.
- Alkalisulfide, Rk. von Acetylen mit Schwefelwasserstoff *II* 108.
 — Anlagerung von Mercaptanen an Acetylen *II* 112 Anm. 6.
- Alkaliwismutate bei der Oxydation von o-Kresol *I* 561.
- Alkaloide, Decarboxylierung von Camphocarbonsäure *II* 215.
 — — von 3-Brom-campher-carbonsäure-(3) *II* 215.
- Alkohol s. Äthylalkohol.
- Alkoholate, Verschiebung von Doppelbindungen *I* 112.
 — sterische Isomerisation von Hydrazonen *I* 225.
 — Dimerisation von Acrylsäureester, Aconitsäureester, Glutaconsäureester *II* 346.
 — Friedel-Craftssche Rk., Wirkungsweise *I* 76.
 — Dehydrierung von Alkoholen *I* 621.
 — Red. von Carbonylgruppen zu Hydratzomethanoxylen *I* 801—805.
 — Methylierung von Alkoholen mit Diazomethan *I* 76.
 — Anlagerung von A. an Nitroderivate ungesätt. Verb. *II* 78.
 — Kondensat. von Inden, Fluoren, Cyclopentadien mit Aldehyden und Ketonen *I* 134.
 — Überführung von Vinyllessigsäurenitril in β -Methoxy-buttersäure-nitril *II* 78.
 — Anlagerung von Acetylaceton, Acetessigester, Malonester u. ä. an Chinone *II* 392.
 — — von Malonester und Acetessigester an ungesätt. Säuren oder Ketone *I* 133.
 — s. a. Alkalialkoholate.
- Alkohole, Isomerisierung von 2-Aminodiphenyläther-Derivaten zu 2-Oxydiphenylamin-Derivaten *I* 297.
 — Wrkg. auf Styrolpolymerisation *I* 333.
- Alkohole bei der Rk. von Ketonen mit Diazomethan *II* 501.
- Alkoxy-magnesiumhalogenide, Aldolkondensat. *II* 363.
- Alkylarylaminomagnesiumhalogenide, Aldolkondensat. *II* 363.
- Alkylhalogenide (Halogenalkyle), Mischpolymerisation von Olefinen zu Treibstoffen *I* 389.
 — Polymerisation von Propen *I* 367.
 — als H_2 -Acceptor bei Dehydrierungen *II* 494.
- Alkyljodide, Isomerisierung von Iminoestern $[R_1 \cdot C:(N \cdot R_2) \cdot O \cdot R_3]$ zu Carbonsäureamiden *I* 297.
 — Umlagerung der Thiocarbamidsäure-O-alkylester in die S-Ester *I* 294.
- Alkylmercaptane, Giftwrkg. für Hydrierungskatalysatoren *I* 642.
- Alkylschwefelsäure, Wasseranlagerung an Nitrile *II* 66.
- Alkylsulfide, Giftwrkg. für Hydrierungskatalysatoren *I* 642.
- Alloxan, Abbau von α -Aminosäuren zu Aldehyden *I* 179.
- Allylalkohol, Polymerisation von Vinylacetat *I* 393.
- Allylamin, Knoevenagelsche Aldehydkondensation *I* 183.
 — Decarboxylierung von Camphocarbonsäure *II* 215.
- Alterungsschutzmittel *I* 150; *II* 623.
- Aluminium, bei der thermischen H-Abspaltung aus Formiaten *II* 499.
 — thermische Zers. von Essigsäure *II* 209.
 — — — von Acetanilid *II* 213.
 — Hydrierung von CO *I* 745.
 — Dehydratation von Butylalkohol *II* 167.
 — Kernhalogenierung *II* 230.
 — direkte Bromierung *I* 84.
 — Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden *II* 188.
 — Isomerisierung von α -Pinen zu Dipenten *I* 248.
 — Reaktion von Terpenen mit Schwefelwasserstoff *II* 106.
 — Verharzung von Benzylchlorid oder Chlormethylnaphthalinen *II* 471.
 — Synthese von Blausäure aus KWstoffen und Stickstoff *II* 548.
 — — — — aus Formamid oder Ammoniumformiat *II* 549.
- Aluminiumäthylat beim Zerfall von Diazomethan *II* 499.
- Aluminiumalkoholat, Methylierung von A. mit Diazomethan *I* 76.
 — Aldolkondensat. *II* 363.
 — Disproportionierung der Aldehyde zu Estern *I* 811; *II* 324.
 — Red. von Aldehyden *I* 801f., 803.
 — Meerwein-Ponndorfsche Red. von Carbonylverb. *I* 93.
 — Selbstkondensat. von Aldehyden zu ungesätt. Aldehyden *II* 432.

- Aluminiumalkoholate, Kondensat. von Aldehyden zu Estern *II* 617.
- — von Acetaldehyd zu Essigsäure-äthylester *II* 641.
- Umesterungen durch Austausch der Alkylkomponente *II* 325.
- Aluminiumamalgam, Bldg. von Diphenylmethan aus Benzol und Benzylchlorid *II* 471.
- Aluminiumarseniat, Darst. von Dinitrilen von ringförmigen o- oder peri-Dicarbonensäuren aus ihren Anhydriden, Imiden, Mono- oder Diamiden und NH_3 *II* 553.
- Aluminiumbenzylat, Überführung von Geraniol in Nerol *I* 214.
- Aluminiumborat, Darst. von Dinitrilen von ringförmigen o- oder peri-Dicarbonensäuren aus ihren Anhydriden, Imiden, Mono- oder Diamiden und NH_3 *II* 553.
- Aufspaltung von Äthylenoxyden unter Bldg. von Aldehyden und ungesätt. Alkoholen *I* 261.
- Aluminiumbromid, Isomerisierung von KW-stoffen unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts *I* 241, 242, 245, 247.
- cis, trans-Isomerisierung an den Brückenköpfen mehrkerniger, alicyclischer KW-stoffe *I* 247.
- Isomerisierung von Alkylhalogeniden und Polyhalogen-KW-stoffen unter Wanderung von Halogen *I* 255, 256.
- Polymerisation *I* 328.
- — von Cyclopentadien *I* 431.
- — von Cinnamalfloren *I* 449.
- Dehydratation von Pinakon *II* 174.
- Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden *II* 187.
- Anlagerung von aromatischen KW-stoffen an Äthylen *II* 351.
- Friedel-Craftssche Rk. *I* 104.
- — mit Säureanhydriden, Mechanismus *I* 102.
- Bldg. von Äthylbenzol aus Benzol und Äthylbromid, Mechanismus *I* 103.
- Spaltung von Phenoläthern *II* 303.
- Aluminium-tert.-butylat, Oxydation von Alkoholen durch Ketone *I* 803.
- Aluminium-Cadmium-Cerphosphat bei der Oxydation von Methan zu Formaldehyd *I* 557.
- Aluminium-Cadmium-Silicagel, Kondensat. von ungesätt. KW-stoffen mit NH_3 zu Pyridinbasen *II* 564.
- Aluminiumcarbid, Kondensat. von Acetylen und NH_3 zu Pyridinbasen *II* 564.
- Aluminiumchlorid, Aktivierung der C—C-Doppelbindung, Mechanismus *I* 96.
- cis, trans-Umlagerung, Mechanismus *I* 97.
- Wirkungsweise als Halogenüberträger *I* 81.
- Umhalogenierung, Mechanismus *I* 85.
- Aluminiumchlorid, Halogenanlagerung an die Doppelbindung *II* 13, 15.
- richtender Einfluß bei der Bromwasserstoffanlagerung an die Doppelbindung *II* 27.
- Anlagerung von Chlor an Kohlenoxyd *II* 20.
- Chlorierung mit SO_2Cl_2 *II* 237.
- — — — Mechanismus *I* 84.
- Nitrierung mit Stickoxyden *II* 277.
- Kernnitrierung mit Salpetersäureestern *II* 275.
- Friedel-Craftssche Synth. *II* 473, 495.
- Friessche Verschiebung, Mechanismus *I* 92.
- Isomerisierung von KW-stoffen unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts *I* 241, 243, 245, 247, 250.
- — von n-Paraffinen *II* 494, 618.
- — von Butan *I* 363.
- Spaltung von n-Pentan in Butan und Isobutan *II* 474.
- dehydrierende Cyclisierung von n-Paraffinen *II* 494.
- — Kondensat. von n-Paraffinen *II* 494.
- Vercrackung von n-Paraffinen zu niederen Paraffinen *II* 494.
- — Mechanismus der Crackung von Paraffinen *I* 96.
- Cracken schwerer KW-stoff-Öle *II* 618.
- — von Erdöl *II* 220.
- Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden *II* 187.
- Bldg. von Olefinen aus Halogenparaffinen, Mechanismus *I* 86.
- Polymerisation von Olefinen *I* 386; *II* 618.
- — — — Theoretisches *I* 97.
- Kondensat. von Olefinen zu höhermolekularen schmieröartigen Produkten *II* 634.
- Polymerisation von Äthylen *I* 355, 356, 362 Anm. 3.
- — von Vinylchlorid *I* 390.
- — von Buten-(1) *I* 369 Anm. 1.
- — von Buten-(2) *I* 373.
- — von Isobuten *I* 375, 378.
- — von Penten-(2) *I* 373.
- — von 2-Methylbuten-(2) *I* 379.
- — von Isopropyläthylen *I* 370.
- — von Octenen *I* 372.
- — von 2,4,4-Trimethyl-penten-(1) *I* 379.
- — monomerer Vinylverbb. *II* 644.
- Mischpolymerisation von Olefinen *I* 381.
- — — — zu Treibstoffen *I* 388, 389.
- — von Pentenen *I* 383.
- — von Hexadecenen *I* 384.
- — von Olefinen mit Butadien *I* 416.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 42.
- Anlagerung von Chlorwasserstoff an Äthylen *II* 22, 23.
- — — — an Vinylchlorid *II* 32.

- Aluminiumchlorid, Anlagerung von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff an gechlorte Äthylene *II* 357.
- von Paraffinen und Naphthenen an Olefine *II* 347.
- — von Halogenparaffinen an Halogenolefine, Mechanismus *I* 86.
- Kondensat. von Isoparaffinen mit Olefinen *II* 635.
- Isomerisation von halogensubstituierten Olefinen unter Wanderung von Halogen *I* 258.
- Anlagerungen an die Acetylenbindung *I* 99, 100.
- — von Arsenhalogenid an Acetylen *II* 137.
- — von Siliciumchlorid an Äthylen, Acetylen oder Kohlenoxyd *II* 137.
- Polymerisation von C_2H_2 *I* 408.
- — von Isopren *I* 421.
- — von Piperilen *I* 418.
- — von Cyclohexen *I* 395.
- — von Cyclopentadien *I* 431.
- — von Pinen *I* 396.
- — von Inden *I* 447.
- — von α, α -Diphenyläthylen *I* 444.
- — von Stilben *I* 445.
- — von Cinnamalfluoren *I* 449.
- Dehydrierung von Cyclohexan durch Halogenverb. *I* 95.
- Isomerisation von halogenierten, aromatischen KW-stoffen unter Wanderung von Halogen *I* 257.
- bei der dehydrierenden Kondensat. in der aromatischen Reihe *II* 495.
- Anlagerung von CO_2 an aromatische KW-stoffe *II* 381.
- Bldg. von Triphenylchlormethan aus Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, Mechanismus *I* 102.
- bei Alkylierungen von aromatischen KW-stoffen *II* 401.
- Kondensat. von Olefinen mit aromatischen KW-stoffen *I* 98; *II* 352, 617.
- Alkylierung von aromatischen KW-stoffen durch Olefine *I* 384, 385, 386.
- Anlagerung von aromatischen KW-stoffen an Äthylen *II* 351.
- — von aromatischen >C—H -Gruppen an Olefine *II* 465.
- Kondensat. von Äthylen und Benzol *II* 643.
- Anlagerung aromatischer Verb. an Acetylen *II* 360.
- Bldg. von Styrol, symmetrischem und asymmetrischem Diphenyläthan aus Benzol und Acetylen *II* 360.
- Anlagerung aromatischer KW-stoffe an ungesätt. aliphatische Alkohole, Ketone, Säuren u. ä. *II* 353, 354.
- Polykondensat. von Benzylhalogeniden *II* 520.
- Kondensat. von aromatischen KW-stoffen mit Äthylenhalogeniden *II* 545.
- Aluminiumchlorid, Anlagerung von CS_2 an aromatischen CH-Gruppen *II* 395.
- Anlagerung von aromatischen CH-Gruppen an die N: C-Dreifachbindung *II* 400.
- Bldg. von Tetralinen aus Phenylolefinen *II* 355.
- — partiell hydrierter, kondensierter Ringsysteme durch intramolekulare Kondensat. aromatischer Carbinole *II* 409.
- cis, trans-Isomerisierung an den Brückenköpfen mehrkerniger, alicyclischer KW-stoffe *I* 247.
- Anlagerung von aliphatischen, hydroaromatischen und aromatischen KW-stoffen an Äthylenoxyd *II* 402.
- Polymerisation von Cumaron *I* 449.
- Einw. von $SOCl_2$ auf primäre Alkohole *II* 243.
- Isomerisierung von o-Kresol zu m- und p-Kresol *I* 250.
- Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
- Kondensat. von Alkoholen mit aromatischen Verb. *II* 405, 406, 407.
- Verätherung von Alkoholen *II* 293.
- Bldg. von Äthern aus Olefinen und Alkoholen *II* 71.
- — von Oxoniumverb. $[R_3O]AlCl_4$ aus Äthern, Alkylhalogeniden und Aluminiumchlorid *II* 143.
- Umlagerung von Alkylphenyläthern in Alkylphenole *I* 273.
- Spaltung von Phenoläthern *II* 303.
- bei der Kondensat. von Äthern mit Benzol *II* 468.
- Bldg. von Thiophenolen oder Thioäthern aus den KW-stoffen und S *II* 279.
- Zers. von Chloral zu Tetrachloräthylen *I* 87.
- Kondensat. aromatischer KW-stoffe mit Chloral *II* 380.
- — von aliphatischen, chlorierten Aldehyden mit aromatischen KW-stoffen *II* 412.
- — von chlorierten Aldehyden mit Phenolen *II* 417.
- Bldg. von p-Toluylaldehyd aus Toluol und CO *II* 487.
- — von Aldehyden oder Ketonen aus aliphatischen KW-stoffen und CO *II* 393.
- — aliphatischer Chlorketone aus Säurechloriden und Olefinen *II* 358.
- — von Acetophenon aus Keten und Benzol *II* 354.
- Kondensat. von Kohlendioxyd mit Phenol zu Dioxybenzophenon *II* 423.
- — von aliphatischen Carbonsäuren mit Benzol-KW-stoffen zu Alkyl-arylketonen *II* 421.

- Aluminiumchlorid, Bldg. gemischter Benzoinen aus aromatischen KW-stoffen und Mesitylgyoxal *II* 380.
- Isomerisierungen bei cyclischen Ketonen *I* 252.
- — von Phenolestern zu Phenolketonen *I* 275.
- — von p-Acyl-m-kresolen zu o-Acyl-m-kresolen; dgl. von 9-Acetyl-anthracen zu 1- und 2-Acetyl-anthracen *I* 264.
- — von 9-Acetyl-carbazol zu 1- und 3-Acetyl-carbazol *I* 288.
- Racemisierung von Campher *I* 202.
- Aldolkondensat. *II* 363.
- Selbstkondensat. von Ketonen *II* 435.
- Ketolkondensat. von Diäthylketon *II* 373.
- Kondensat. von α -Oxyanthrachinon zum Dianthrachinoylderivat *II* 496.
- Darst. von Tetrazolen aus Ketonen und Stickstoffwasserstoffsäure *II* 561.
- Anlagerung aromatischer KW-stoffe an Benzalacetophenon *II* 354.
- — von Benzol an Cumarin *II* 355.
- N-Phenyl-phthalimid \rightarrow 2-[2'-Aminobenzoyl]-benzoesäure-lactam *I* 289.
- Anlagerung aromatischer Verbb. an Chinone *II* 399.
- Acetalbildung aus Halbacetal und A. *I* 26 Anm. 2.
- Bldg. cyclischer Acetale *II* 306.
- Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
- Anlagerung von Blausäure an Doppelbindungen *II* 356.
- Polymerisation von Bromcyan *I* 409.
- — von Benzonitril *I* 410.
- Verschiebung der Doppelbindung in ungesätt. Carbonsäuren *I* 234.
- Bldg. von Säurechloriden aus Säuren + SCl_4 *II* 243.
- — — aus Säuren oder Säureanhydriden + CCl_4 *II* 244.
- — von Säureamiden aus Carbonsäuren + NH_3 *II* 266.
- Veresterung von Carbonsäuren *I* 89; *II* 317.
- Anlagerung aromatischer KW-stoffe an Phenylisocrotonsäure *II* 354 Anm. 11.
- Bldg. von α -Naphthoesäure aus Benzol und Furancarbonsäure-(2) *II* 355.
- thermische Zers. von Dichlor-methoxy-essigsäure-methylester *II* 216.
- Bldg. von C-Allyl-acetessigester bzw. C-Allyl-acetylaceton aus O-Allyl-acetessigester bzw. O-Allyl-acetyl-aceton *I* 273.
- bei Ketonsynth. aus Dicarbonsäureanhydriden *II* 402.
- Kondensat. von Säureanhydriden mit Phenolen zu Oxyanthrachinonen und Phthaleinen *II* 425, 426.
- — von Benzol mit Phthalsäureanhydrid *II* 647.
- Aluminiumchlorid, Isomerisierung von 3,6-Diphenyl-4,5-[o,o'-biphenyl]-phthalsäureanhydrid *I* 278.
- Anlagerung von Acetylchlorid an Acetylen *II* 361.
- — von Acetylchlorid an Cyclohexen und Trimethyläthylen *II* 357.
- Zerfall von Dichloracetylchlorid in Chloroform und Kohlenoxyd *II* 212.
- Bldg. von HCCl_3 und CCl_4 aus Dibzw. Trichloracetylchlorid *I* 88.
- Umlagerung von Chlorfumarsäurechlorid in Chlormaleinsäurechlorid *I* 219 Anm. 12.
- Isomerisierungen bei den beiden strukturisomeren Formen des Phthalsäuredichlorids und des Dichlormaleinsäuredichlorids *I* 258, 259.
- Bldg. von Phosgen aus Oxalylchlorid *I* 88.
- Anlagerung von Phosgen an ungesätt. A. *II* 358.
- bei der Anlagerung von Benzol oder Naphthalin an Cyansäure oder Cyansäureester *II* 398.
- Rk. von Benzol mit Phenylisocyanat *I* 95.
- bei der Anlagerung von aromatischen CH-Gruppen an Senföle *II* 398.
- Bldg. von Sulfinsäuren aus aliphatischen Verbb. und SO_2 *II* 284.
- — — aus aromatischen KW-stoffen und SO_2 *II* 283.
- Umlagerung von Phenolsulfonsäureestern in p-Oxy-sulfone *I* 277.
- Bldg. von Diarylaminen aus Phenolen und NH_3 *II* 263.
- Kondensat. von Kohlendioxyd mit Dimethylamin zu Michlers Keton *II* 424.
- — von Benzophenon mit Dimethylanilin zu Dimethylamino-triphenylcarbinol *II* 420.
- bei der Isatonsynth. aus Cyanformaniliden *II* 400.
- bei der Rk. von Diazoniumchlorid mit aromatischen KW-stoffen oder heterocyclischen Verbb. *II* 504.
- Grignardierung *II* 136.
- Anlagerung von Brombenzol an Triphenylphosphin, Triphenylarsin oder Triphenylstibin *II* 143.
- Aluminiumchloridkomplexverbb., Polymerisation von Olefinen *I* 386.
- — von Äthylen *I* 357.
- — von Isobuten *I* 378.
- Aluminiumdiäthylchlorid, Polymerisation von Äthylen *I* 358.
- Aluminiumfluorid, Anlagerung von Fluorwasserstoff an Äthylen *II* 22.
- Aluminiumhalogenide, Kernhalogenierung *II* 230.
- Alkylierung von aromatischen KW-stoffen durch Olefine *I* 386.

- Aluminiumphosphat, Dehydratation von Amylalkoholen *II* 169.
- — von Pentandiol-(2,4) und 2-Methyl-butandiol-(1,3) *II* 173.
- Synth. von Blausäure aus cyclischen KW-stoffen + NH_3 *II* 548.
- — — und von Formamid aus Ameisensäureestern und NH_3 *II* 550.
- Bldg. von Dinitrilen von ringförmigen o- oder peri-Dicarbonsäuren aus ihren Anhydriden, Imiden, Mono- oder Diamiden und NH_3 *II* 553.
- — von Formamid aus Ameisensäure + NH_3 *II* 266.
- — von Essigsäure aus $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ *II* 382.
- — von Acetanhydrid aus Äthylidenacetat *II* 342.
- — von Aminen aus Alkoholen oder Phenolen und NH_3 oder Aminen *II* 264.
- Aluminiumpulver, Polymerisation von Äthylen *I* 357.
- Aluminiumsalze bei der Acetonbldg. aus Essigsäure *II* 510.
- Bldg. von Benzoesäureanhydrid aus Benzotrichlorid und W. und aus Benzoesäure *II* 341.
- Aluminiumsilicat, Polymerisation von Propen *I* 367.
- Cracken schwerer KW-stofföle *II* 618.
- Spaltung hochsiedender Öle zu Leichttreibstoffen *II* 631.
- Dehydratation von Äthylalkohol *II* 155.
- Darst. von Dinitrilen von ringförmigen o- oder peri-Dicarbonsäuren aus ihren Anhydriden, Imiden, Mono- oder Diamiden und NH_3 *II* 553.
- Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 69.
- Aluminiumsulfat, Umlagerung von Buten-(1) in Buten-(2) *I* 229.
- — von Isopropyläthylen in Trimethyläthylen *I* 229.
- Dehydratation von Äthylalkohol *II* 155, 159, 171.
- — von Isopropylalkohol *II* 165.
- — von Isoamylalkohol *II* 169.
- — von Äthylvinylcarbinol *II* 175.
- — von Butandiol-(1,3) *II* 173.
- — von Pentandiol-(1,4) *II* 173.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 2.
- — an Äthylen in der Gasphase *II* 44.
- Verätherung von Alkoholen *II* 292, 293.
- Keten aus Aceton *II* 219.
- Überführung von Crotonsäure in β -Oxy-buttersäure *II* 50 Anm. 1.
- Spaltung von Äthylacetat *II* 514.
- Darst. von Furfurol aus Pentosen und Pentosanen *II* 557.
- Aluminiumsulfid, Bldg. von Mercaptanen oder Thioäthern aus primären Alkoholen und H_2S oder CS_2 *II* 281.
- Aluminiumverbindungen, Chlorierung von KW-stoffen in Gegenwart von O_2 *II* 234.
- Amalgame, der Alkalimetalle bei sterischen Umlagerungen *I* 106.
- Red. *I* 779.
- Ameisensäure, Isomerisierung von α -Pinen zu Limonen (Dipenten), Terpinolen, Terpinen und Camphen *I* 248.
- — von Linalool zu Geraniol und Nerol *I* 260.
- — von Citronellal zu Isopulegol *I* 269.
- — von Pseudojonon zu α - und β -Jonon *I* 253.
- Verschiebung der Doppelbindung bei ungesätt., cyclischen Ketonen *I* 237.
- syn-, anti-Umlagerung der Ketoxime *I* 223.
- Umlagerung von Diazoaminobenzol zu 4-Amino-azobenzol *I* 291.
- — von Hydrazobenzol *I* 287.
- Polymerisation von 1,2,3,4-Tetramethyl-butadien-(1,3) *I* 426.
- — von Formaldehyd *I* 399.
- Dehydratation von Alkoholen *II* 172.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 37.
- — an Vinylacetylen *II* 65 Anm. 2.
- — an Terpene *II* 49.
- — an tertiäre Acetylenalkohole *II* 63.
- — an Nitrile *II* 66, 69.
- Anlagerung von Formaldehyd an Styrole und Terpene *II* 358.
- Hydrolyse von Thioglykosiden und Zuckermereaptalen *II* 255.
- s. a. Formiate sowie im Sachverzeichnis.
- Amide s. Alkalamide, Metallamide, Säureamide.
- Amine, Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
- sterische Isomerisation von Hydrazonen *I* 225.
- Racemisierung opt. akt. Carbonsäureester *I* 198.
- — — Ammoniumsalze *I* 221.
- Beschleunigung der Mutarotation der Zucker *I* 211.
- Stabilisatorwirkung bei Polymerisationen *I* 334, 336.
- Inhibitoren der Polymerisation durch Alkalimetall *I* 331.
- als Abfangmittel bei der Polymerisation von Olefinen durch Alkalimetalle *I* 119.
- Polymerisation von Butadienen *I* 430.
- — von Butadien-(1,3) *I* 416.
- — von Chloropren *I* 428.
- — von Äthylenoxyd *I* 465.
- Knoevenagelsche Aldehydkondensat. *I* 183.
- Aldolkondensat. *II* 363.
- Kondensat. von p-Kresol mit Formaldehyd zu 1,2',6'-Trioxo-2,4,6-trimethyl-benzol *II* 526.

- Amine, Einfluß auf die Verharzungsgeschwindigkeit von Phenolen mit Formaldehyd *II* 529.
- aliphatische, Verschiebung der Doppelbindung in ungesätt. Carbonsäuren und ihren Estern *I* 232, 234.
 - aromatische, Polymerisation von Chloropren *I* 427.
 - primäre, Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit Nitroparaffinen *II* 429.
 - — Decarboxylierung von α -Ketosäuren *I* 177.
 - sekundäre, Kondensat. von Acetaldehyd zu künstlichen Harzen *II* 617.
 - — von Crotonaldehyd zu Polyenaldehyden *II* 641.
 - — — von Benzaldehyden mit Nitromethan *II* 377.
 - tertiäre, Einw. von SOCl_2 auf primäre Alkohole *II* 243.
 - — Kondensat. von Benzaldehyden mit Nitromethan *II* 377.
 - — Bldg. von Säurechloriden aus Säuren oder Säureanhydriden und Phosgen in der Gasphase *II* 244.
 - — — von Säurebromiden aus Säuren + COBr_2 *II* 244.
 - — Anlagerung von Ammoniak, Aminen und heterocyclischen Iminen an α, β -ungesätt. Carbonsäuren *II* 121.
 - — Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit Fettsäureanhydriden zu α, β -ungesätt. Säuren *II* 439.
 - — Bldg. von Pyridinalkoholen aus Picolinen und Aldehyden *II* 379.
 - s. a. Sachverzeichnis.
- 1-Amino-anthracinon, Polymerisation von Styrol *I* 436.
- β -Amino-buttersäure, Decarboxylierung von Brenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure *II* 214.
- α -Amino-isobuttersäure, Decarboxylierung von Brenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure *II* 214.
- Aminomagnesiumhalogenide, Ketolkondensat. von Ketonen *II* 373.
- 3-Amino-oxindol, Decarboxylierung *I* 178.
- — von Brenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure *II* 214.
- Ammoniak, Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
- sterische Isomerisation von Hydrazonen *I* 225.
 - Verschiebung der Doppelbindung in ungesätt. Carbonsäuren *I* 232.
 - — — in ungesätt. Lactonen *I* 235.
 - Umlagerung von 2-Mercapto-diaryläthern in 2-Oxy-diarylthioäther *I* 294.
 - — von O-Acetyl-salicylsäureamid in das N-Acetylderivat *I* 300.
 - — von Rhodanacetamid in Pseudothiohydantoin *I* 301.
 - — von 1-Phenyl-2-imino-4,6-bis-phenylimino-hexahydro-1,3,5-triazin in 2,4,6-Tris-phenyl-imino-hexahydro-1,3,5-triazin *I* 302.
- Ammoniak, cis-, trans-Umlagerung einer Kobalt-Komplexverb. *I* 228.
- Racemisierung opt. akt. Carbonsäuren *I* 196.
 - — — — Carbonsäureester *I* 198.
 - — — — Dihalogenmethansulfonsäuren *I* 200.
 - — — — α -Aminocarbonsäuren *I* 197.
 - — — — Hydantoine *I* 199.
 - Beschleunigung der Mutarotation der Zucker *I* 211.
 - Mutarotation der Glucose *I* 4.
 - Verseifung von Pikrinsäureestern *II* 303.
 - direkte Jodierung von Phenolen und Acetylenen *II* 236.
 - Austausch der Isopropyliden- durch die Benzyliden-Gruppe *II* 428.
 - Bldg. von Mercaptanen und Sulfiden aus ungesätt. Verbb. und Schwefelwasserstoff *II* 106, 107.
 - Kondensat. von Phenol und Formaldehyd *II* 524.
 - Verharzungszeit von Phenol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
 - — von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
 - Kondensat. von p-Kresol mit Formaldehyd zu 1,2',6'-Trioxy-2,4,6-trimethyl-benzol *II* 526.
 - — von Phenol mit Benzaldehyd *II* 532.
 - Cyclisierung von Isobutenyl-p-kresylketon *I* 270.
 - Anlagerung von HCN an die Carbonylgruppe *II* 390.
 - Kondensat. von cyclischen und acyclischen Ketonen mit Cyanessigestern zu Dicyanglutaramiden *II* 443.
 - — von aromatischen Aldehyden mit Malonester, Acetessigestern und zu ungesätt. Di- bzw. Ketocarbonsäureestern *II* 440.
 - — von Aldehyden mit Acetessigestern zu Dihydropyridinderivaten *II* 440.
 - Bldg. von Guanidinoessigsäure aus Cyanamid und Glykokoll *II* 127.
 - Anlagerung von Acetylen an Diarylamine oder Carbazol unter Bldg. von N-Vinyl-verb. *II* 124.
 - bei der Halogenbest. durch Verbrennung *II* 596.
- Ammoniumacetat, Kondensat. von Ketonen mit Cyanessigestern *II* 442.
- Ammoniumaluminiumsulfat, Dehydratation von Methylcyclohexanolen *II* 177.
- Ammoniumchlorid (Salmiak), Polymerisation von Vinylacetylen *I* 460.
- — von Phenylacetylen *I* 461.
 - Wasseranlagerung an Olefine *II* 42.
 - — von Phenol und Formaldehyd *II* 524.
 - Acetalisierung *II* 306.
 - — mit Formimido-äther-hydrochlorid *II* 308.

- Ammoniumchlorid, Aldolkondensat. von Formaldehyd mit Acetophenon *II* 368.
- Anlagerung von Natriumbisulfid an ungesätt. Carbonsäuren *II* 114 Anm. 6.
- Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H₂O *II* 394.
- — von Säureamiden aus Estern + NH₃ *II* 266.
- — von Äthylamin und Diäthylamin aus Ammoniak und Äthylen *II* 120.
- — von Amidinen aus Nitrilen und Ammoniak *II* 127.
- — Kondensat. von o-Nitranilinen mit Zuckern zu o-Nitranilinglucosiden *II* 555.
- Ammoniumhydrosulfid, Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Nitrile *II* 109.
- — — an Cyanamid *II* 109.
- Ammoniumion, Glykolsäureester aus Diazoessigestern *II* 192.
- Mutarotation der Glucose *I* 4.
- Ammoniummolybdat, Anlagerung von Ammoniak an Äthylen *II* 120.
- Darst. von aliphatischen Dinitrilen aus Diamiden und NH₃ *II* 552.
- Ammoniumsalze, Arylierung von NH₃ oder Aminen mit Chlorverbb. *II* 260.
- Ammonolytische Esterspaltung *II* 329.
- Bldg. von Säureamiden aus Estern + NH₃ *II* 266.
- Ammoniumsulfide, Rk. von Acetylen mit Schwefelwasserstoff *II* 108.
- Ammoniumvanadat, Oxydationen mit HNO₃ *I* 602.
- Aboxydation der Seitenkette von Cholesterylacetat-dibromid mit Na₂Cr₂O₇ *I* 603.
- Amylamin, Anlagerung von Blausäure an konjugierte Doppelbindungen *II* 356 Anm. 7.
- Amylkalium, Bldg. von 1-Äthynyl-cyclohexanol-(1) aus Cyclohexanon und Acetylen *II* 366.
- tert.-Amylnatrium, Anlagerung von Acetylen an Carbonylverbb. *II* 365.
- Anilin, Isomerisierung von 2-Amino-diphenyläther-Derivaten zu 2-Oxy-diphenylamin-Derivaten *I* 297.
- — von Tetraphenylbernsteinsäuredinitril *I* 254.
- syn-, anti-Umlagerung der Oxime *I* 224.
- Polymerisation von Chloropren *I* 428.
- bei Autoxydationen *I* 537.
- Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Halogenverbindungen *II* 189.
- Nitramidzerfall *I* 14.
- Vulkanisationsbeschleunigung *II* 571.
- Decarboxylierung von Phenolcarbonsäuren *II* 214.
- — von Brenztraubensäure und Phenylglygoxylsäure *II* 214.
- — von Oxallessigsäure *II* 213.
- — von Camphocarbonsäure *II* 215.
- Anilin, Anlagerung von Blausäure an konjugierte Doppelbindungen *II* 356.
- Kondensat. von aromatischen Methylketonen zu Triarylbenzolen *II* 435.
- Anilinhydrobromid, Dehydratation von Pinakon *II* 174.
- — von ungesätt. Alkoholen und Glykolen *II* 172.
- — von ungesätt. Alkoholen mit 5 und 6 Kohlenstoffatomen *II* 176.
- Anilinhydrochlorid, Umlagerung von Dianilinomethan in 4,4'-Diamino-diphenylmethan; dgl. von Dianilinoessigsäure in 4,4'-Diamino-diphenylessigsäure *I* 286.
- — von Diazoaminobenzol in 4-Aminoazobenzol *I* 291.
- bei der Anlagerung von Anilin an Benzalanilin *II* 398.
- Anilinderivate, Stabilisatorwirkung bei Polymerisationen *II* 334.
- Alkalisalze alkylierter — bei Umlagerung der Doppelbindung *I* 113.
- Anionen, Aktivierung der C—C-Doppelbindung, Mechanismus *I* 96.
- Hydrolyse der Säureanhydride *I* 38.
- s. a. Säureanionen.
- Ansolvosäuren, Methylierung von Alkoholen mit Diazomethan *I* 91.
- Acetalbildung aus Halbacetal und A. *I* 26; s. a. Sachverzeichnis.
- Anthracen, Stabilisatorwirkung auf Styrolpolymerisation *I* 335, 341.
- Anthracendilithium bei sterischen Umlagerungen *I* 109.
- Antimon, Isomerisation von α-Bromnaphthalin zu β-Bromnaphthalin *I* 257.
- bei Autoxydationen *I* 545.
- Hydrierung von Nitrobenzol *I* 735.
- Giftwrkg. auf Hydrierungs-Katalysatoren *I* 646.
- Antimon(III)-bromid, Polymerisation *I* 328.
- Bromanlagerung an die Doppelbindung *II* 13.
- Antimon(V)-bromid, Polymerisation von Cyclopentadien *I* 431.
- Antimon(III)-chlorid, Racemisierung opt. akt. Halogenverbb. *I* 200.
- Polymerisation *I* 328.
- — von Inden *I* 447.
- — Depolymerisation von polymerem Hexamethylsuccinat *I* 467.
- direkte Kernhalogenierung *II* 231.
- Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden *II* 187.
- Anlagerung von Bromwasserstoff an Acetylen *II* 34.
- Darst. von Nitrilen aus Aldehyden und Stickstoffwasserstoffsäure *II* 552.
- Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
- s. a. Antimonchloride.

- Antimon(V)-chlorid, Isomerisierung von Ketonchloriminen *I* 280.
- Racemisierung opt. akt. Halogenverb. *I* 200, 208.
- von α -Phenäthylchlorid *I* 89.
- Polymerisation *I* 328, 330.
- von Vinylbromid *I* 390.
- von Isopren *I* 421.
- von 2,3- und 1,4-Dimethyl-butadien *I* 425.
- von Cyclopentadien *I* 431.
- von Styrol *I* 434, 439.
- von Inden *I* 447.
- von Benzal- und Cinnamalinden *I* 448.
- von 1,4-Diphenyl-butadien-(1,3) *I* 427.
- von 1,2,3,4-Tetraphenyl-butadien-(1,3) *I* 427.
- von Vinyläthern *I* 391.
- von Anethol *I* 442.
- Wirkungsweise als Halogenüberträger *I* 81.
- Chlorierung von KW-stoffen *II* 619.
- von Acetylen zu Acetylentetrachlorid *II* 641.
- von Carbonsäuren *II* 619.
- direkte Fluorierung *II* 232.
- Fluorierung durch Einw. von HF auf Alkylhalogenide *II* 239.
- — — von Antimon-Fluor-Verb. auf Alkylhalogenide *II* 239.
- Friedel-Craftssche Rk. *I* 104.
- Anlagerung von Chlormethyläthern an Olefine *II* 357.
- Bldg. von Oxoniumverb. $[R_3O]SbCl_6$ aus Äthern, Alkylhalogeniden und Antimonpentachlorid *II* 143.
- Ätherspaltung durch Carbonsäurechloride, Mechanismus *I* 94.
- Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
- s. a. Antimonchloride.
- Antimonchloride, Isomerisierungen bei halogenierten Campherderivaten unter Wanderung von Halogen *I* 257.
- Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung *II* 13, 15.
- Antimon(III)-fluorid, direkte Fluorierung *II* 232.
- Antimonhalogenide, Chlorierungen *II* 648.
- Anlagerung von Chlor an die dreifache Bindung *II* 16.
- direkte Bromierung *I* 84.
- Antimonhalogenidfluoride, direkte Fluorierung *II* 232.
- Antimon(III)-hydroxyd, Acetaldoibldg. *II* 369.
- Antimonsäure, Isomerisierung von α - und β -Pinen zu Camphen *I* 248.
- meta, Bariumsalz, Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 4.
- Antimonsäureäthylester beim Zerfall von Diazomethan *II* 499.
- Antimonverbindungen der Schwermetalle, Dehydrierung aliphatischer KW-stoffe *I* 612.
- Antioxydantien, Polymerisation von Chloropren *I* 427, 429.
- in Kautschuklatex *I* 150.
- bei Fetten *I* 150.
- Wirksamkeit bei der gerichteten Bromwasserstoffanlagerung an endständige, ungesätt. Gruppen *II* 25.
- Aquopentamminkobalti s. Kobalt-Komplexsalze.
- Arginin bei Autoxydationen *I* 537.
- Hydrochlorid, Mutarotation der Glucose *I* 11.
- Arsen, bei Autoxydationen *I* 545.
- Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 640, 646.
- Arsen(III)-chlorid, Polymerisation *I* 328.
- — von Inden *I* 447.
- als H_2 -Acceptor bei dehydrierenden Kondensat. *II* 494.
- Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
- Arsen(III)-fluorid, Polymerisation *I* 328.
- Arsenoxyde, Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
- Arsensäure, Isomerisierung von α -Pinen zu Terpinen *I* 248.
- von Pseudojoniol zu α - und β -Joniol *I* 253.
- Wasseranlagerung an Vinylacetylen *II* 65 Anm. 2.
- Nitrierung von Alizarin *II* 274.
- Bldg. von Carbonsäuren aus Alkoholen und CO bzw. Olefinen, H_2O und CO *II* 394.
- Verätherung von Alkoholen *II* 293.
- Arsenverbindungen, Dehydrierung aliphatischer KW-stoffe *I* 612.
- Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 640.
- Arsenwasserstoff, Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 644.
- Arylsulfochloride, Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
- Asbest, Träger für Hydrierungskatalysatoren der Pt-Gruppe *I* 664.
- Friedel-Craftssche Rk. *II* 492.
- bei der S-Best. durch Hydrierung *II* 602.
- Ascaridol, Mischpolymerisation von SO_2 mit ungesätt. Verb. *I* 474—478.
- richtender Einfluß bei der Bromwasserstoffanlagerung an die Doppelbindung *II* 26, 33.
- — — — — an Olefine *I* 160.
- — — — — an Methylacetylen *II* 35.
- — — bei der Anlagerung von Mercaptanen an Olefine *II* 111.
- Anlagerung von Quecksilberacetat an Stilben *II* 146.
- von Thioglykolsäure an Isobutylen oder Styrol *II* 113.

- Asparaginsäure, Mutarotation der Glucose *I* 11.
- Atmungsferment, gelbes *I* 179, 181.
- Autoxydationskatalysatoren, organische *I* 535ff.
- Bariumalkoholat, Bldg. von Formamid aus CO + NH₃ *II* 261.
- Bariumaluminat, Wasseranlagerung an Nitrile *II* 66.
- Bariumbromid s. Bariumhalogenide.
- Bariumcarbonat, Umlagerung
- $$R \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot R' \rightleftharpoons R \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot R' \quad I \text{ 267.}$$
- bei der Acetonbldg. aus Essigsäure *II* 508.
- Bldg. von Kohlehydraten aus Glykolaldehyd *II* 389.
- s. a. Erdalkalicarbonate.
- Bariumchlorid, Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung *II* 15.
- Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden *II* 187.
- s. a. Bariumhalogenide, Erdalkalihalogenide.
- Bariumcyanid, Bldg. von Acrylsäurenitril aus HCN + Acetylen *II* 361.
- Benzoin synth. *II* 383.
- Bariumhalogenide, Isomerisierung von Alkylhalogeniden unter Wanderung von Halogen *I* 255, 256.
- Bariumhydroxyd, Umlagerung von Isoplegon in Pulegon *I* 238.
- Gleichgewichtsumlagerung bei meso- und rac.-Form der α, α' -Diphenylbernsteinsäure *I* 204.
- Isomerisierung von Hexosen zu Saccharinsäuren *I* 259.
- Racemisierung opt. akt. α -Aminocarbonsäuren *I* 197.
- — — Hydantoine *I* 199.
- partielle Racemisierung bei den Zuckern *I* 207.
- Red. von Nitrobenzol mit A. *I* 783.
- Wasseranlagerung an Nitrile *II* 66.
- Esterhydrolyse *II* 328.
- Hydrolyse der Amide *II* 253.
- Disproportionierung der Aldehyde *I* 812.
- Kondensat. von aliphatischen Aldehyden mit Phenolen *II* 416.
- von Harnstoff mit Formaldehyd *II* 534.
- Bldg. von Methylolmethylenharnstoffen *II* 536.
- Überführung von Äthylidenmalonsäure in Oxäthylmalonsäure *II* 51.
- Ketonspaltung alkylierter Acetessigester *II* 209.
- Bldg. von Kohlehydraten aus Formaldehyd *II* 387.
- — von Hexosen aus Triosen *II* 389.
- s. a. Erdalkalihydroxyde.
- Bariummethylat, alkalische Umesterungen *II* 331.
- Bariumnitrat, Mischpolymerisat. von SO₂ mit Buten-(2) *I* 476.
- in Kupferchromit zur Hydrierung mit H₂ *I* 674.
- Aminierung von KW-stoffen mit Bariumamid *II* 257.
- Bariumoxyd, Dehydrierung von Alkoholen *I* 620
- Bldg. von Diacetonalkohol aus Aceton in der Dampfphase *II* 372.
- — von Äthern aus Olefinen und Alkoholen *II* 72.
- — von Formamid aus CO + NH₃ *II* 261, 550.
- Bariumperoxyd, Polymerisation von β -Myrcen *I* 419.
- Bariumrhodanid, Aminierung von KW-stoffen mit Bariumamid *II* 257.
- Bariumsulfat, Träger für Hydrierungskatalysatoren der Pt-Gruppe *I* 662.
- Basen, allgemeine Säure-Basen-Katalyse *I* 7.
- — — Geschwindigkeitsgleichung *I* 3.
- spezifische Hydroxylionenkatalyse *I* 8.
- Nitro-aci-Nitro-Umlagerung *I* 266.
- Polymerisation von Cyanamid *I* 410.
- Halogenierung und Enolisierung von Ketonen *I* 45—50.
- Polykondensat. von Phenol mit Crotonaldehyd *II* 532.
- s. a. Hydroxylion.
- organische, bei Autoxydationen *I* 537.
- — Darst. von Acetanhydrid aus Essigsäure *II* 340.
- — Wasseranlagerung an Olefine *II* 37.
- — Hydrolyse von Alkyläthern *II* 302.
- — Decarboxylierung von Carbonsäuren *II* 213.
- — Selbstkondensat. von Aldehyden *II* 432.
- — Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit KW-stoffen bzw. Nitro-KW-stoffen *II* 428.
- — — von Aldehyden mit Ketonen zu α, β -ungesätt. Ketonen *II* 432.
- — — — mit Nitrilen *II* 442.
- — — von aromatischen Aldehyden mit Malonsäure zu Cumarinen *II* 559.
- — — — mit Malonester, Acetessigester zu ungesätt. Di- bzw. Ketocarbonsäureestern *II* 440.
- — — von Ketonen mit Cyanessigester *II* 442.
- primäre, Verharzungszeit von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
- sekundäre, Verharzungszeit von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
- tertiäre, bei der Autoxydation ungesätt. Fettsäuren *I* 512.
- als Kondensationsmittel bei der Verätherung von Alkoholen *II* 297.
- — Verharzungszeit von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.

- Basen, tertiäre, Acylierung von Alkoholen mit Säurechloriden *II* 323.
- Bauxit, Träger für Hydrierungskatalysatoren der Pt-Gruppe *I* 664, 669.
- — für Molybdän- oder Wolframoxyd bzw. -sulfid als Hydrierungskatalysator *I* 676, 677.
- Wasserabspaltung *II* 622.
- — aus Alkoholen, techn. *II* 617.
- — von A. *II* 160.
- — von Isopropylalkohol *II* 165.
- — von Propyl- und Butylalkoholen *II* 168.
- — aus aliphatischen Äthern *II* 181.
- — aus Carbonsäure, techn. *II* 617.
- Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung *II* 15.
- — von Chlor an Kohlenoxyd *II* 20.
- — von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung *II* 24.
- — — — an Äthylen *II* 24.
- Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen und W. in der Gasphase *II* 58.
- — von Acetonitril aus Acetylen und Ammoniak *II* 553.
- — von Thiophen aus Acetylen und Schwefelwasserstoff *II* 109, 568.
- Darst. von Indol aus o-Aminophenyläthylalkohol *II* 560.
- Beckmannsches Gemisch, Umlagerung der Oxime *I* 224, 282.
- Bentonit, Anlagerung aromatischer KW-Stoffe an Olefine *II* 352.
- Benzalanilin, Decarboxylierung von α -Ketosäuren *I* 177.
- Benzal-bis-N-dialkyldithiourethane, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 572.
- Benzaldehyd, Polymerisation von Styrol *I* 435.
- Benzanilid-imidchlorid, Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
- p-Benzobetain, Mutarotation der Glucose *I* 11.
- Benzhydriylacetat, Umlagerung des Thio-carbanilsäure-O-benzhydriylesters in den S-Ester *I* 294.
- Benzidin, Polymerisation von Chloropren *I* 428, 429.
- — von Styrol *I* 436.
- 6,7-Benzo-3-amino- α -naphthoxindol, Decarboxylierung *I* 178.
- 6,7-Benzo-3-amino-oxindol, Decarboxylierung *I* 178.
- Benzochinon s. Chinon.
- Benzoessäure, Umlagerung von Methylencyclohexan in 1-Methyl-cyclohexen-(1) *I* 236.
- — von Cyclohexylidenäthylen in 1-Vinyl-cyclohexen-(1) *I* 240.
- — von β -Pinen in α -Pinen *I* 236.
- cis, trans-Umlagerung von Stilben *I* 213.
- cis, trans-Isomerisierung bei cyclischen Ketonen *I* 204.
- Benzoessäure, Isomerisierung von Pseudojonon zu α - und β -Jonon *I* 253.
- sterische Isomerisierung einer opt. akt. Beryllium-Komplexverb. *I* 227.
- Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 337.
- Polymerisation von Vinylacetylen *I* 459.
- Nitramidzerfall *I* 14.
- Mutarotation der Glucose *I* 11.
- Benzoessäureanhydrid, Beckmannsche Umlagerung der N-Äther der Aldoxime *I* 283.
- Benzoin, Formaldehydkondensat. zu Zuckern *I* 184.
- Benzoine, Kondensat. von Formaldehyd zu Zuckern *II* 384.
- Benzol, Hemmung bei der Wurtzschen Synth. *II* 499.
- Stabilisatorwrkg. auf Polymerisation von Vinylacetat *I* 335.
- Chinatoxine aus Chinaalkaloiden *I* 271.
- Benzolkohlenwasserstoffe, Stabilisatorwrkg. von nitrirten — bei Polymerisationen *I* 336.
- Benzolsulfonsäure, Umlagerung von Buten-(1) in Buten-(2) *I* 229.
- Isomerisierung von α -Pinen unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts *I* 248.
- — von N-Nitroderivaten aromatischer Amine zu kernnitrirten Aminen *I* 290.
- Polymerisation von Isoocten-(1) *I* 372 Anm. 6.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 37.
- — an Terpene *II* 49.
- Bldg. von Äthern aus Olefinen und Alkoholen *II* 71.
- — von Äthyläther aus Äthylen und Wasserdampf *II* 48.
- — von Phenoläthern und kernalkylierten Phenolen aus Phenolen und Olefinen *II* 73.
- — von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 91.
- Anlagerung von Essigsäure an Acetylen *II* 100.
- Verätherung von Alkoholen *II* 293.
- s. a. Arylsulfochloride.
- Benzopersäure, Styrolpolymerisation *I* 317.
- Hinderung der Br₂-Substitution bei Aceton und Acetessigester *I* 168.
- Mischpolymerisation von SO₂ mit ungesätt. Verbb. *I* 475.
- Rk. von Vinylhalogeniden mit SO₂ *I* 163.
- Benzothiazyl-2-sulfenamide, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 573.
- Benzoylcarbinol, Esterverseifung *I* 182.
- Derivate, Beschleunigung der alkalischen Esterverseifung *II* 329.

- Benzoylchlorid, Pinakolinumlagerung *I* 199.
- Beckmannsche Umlagerung der N-Äther der Oxime *I* 283.
- Umlagerung von Hydrazobenzol *I* 287.
- Umwandlung von Tetraphenyläthylenoxyd in Triphenylmethyl-phenylketon *I* 263.
- intramolekulare Kondensat. von Aroylbenzoesäuren zu p-Chinonen *II* 423.
- Bldg. von Acridonen aus Arylamino-benzoesäuren *II* 425.
- S-Benzoylmercaptoarylenthiazole, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 572.
- Benzoylperoxyd, Isomerisierung von halogensubstituierten Olefinen unter Wanderung von Halogen *I* 258.
- Blockpolymerisation monomerer Vinylverb. *II* 644.
- Polymerisation von Isopren *I* 422.
- — von 1,2-Dimethyl-butadien-(1,3) *I* 422.
- — von Styrol *I* 156, 317, 322, 327, 329, 435, 436, 439.
- — — und Abbruchswrkg. *I* 343.
- — von Isopropenylbenzol *I* 441.
- — von 1-Vinyl-naphthalin und Homologen *I* 443.
- — von Vinyläthinylmethyl-äthylcarbinol *I* 461.
- — von Methylvinylketon *I* 451.
- — von verestertem Butadien-(1,3)-ol-(2) *I* 429.
- — von Vinylacetat *I* 322, 391.
- — von Methacrylsäureestern *I* 454.
- — von Methylmethacrylat *I* 321, 325.
- — von opt. akt. Estern *I* 324.
- — von Acrylsäurechlorid und α -Halogenacrylsäureestern *I* 453, 454.
- — von Cyclohexenoxyl *I* 466.
- Mischpolymerisation von SO_2 mit ungesätt. Verb. *I* 475.
- — von Butadien-(1,3) und Acrylsäurenitril *I* 471.
- — von Methylenmalonester mit ungesätt. Verb. *I* 471.
- Aldehydoxydation *I* 145.
- Addition von Brom an KW-stoffe *I* 162.
- — von Bromwasserstoff an die Doppelbindung *II* 26, 33.
- — von HBr an Propylen *I* 160.
- — von Quecksilberacetat an Stilben *II* 146.
- Benzoylperoxyde, Polymerisation von Fumarsäurediäthylester *I* 455.
- Benzylamin, Decarboxylierung von Camphocarbonsäure *II* 215.
- Verharzungszeit von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
- Benzylchlorid, Bldg. von Organomagnesiumverb. aus Magnesium und anderen, von Benzylchlorid verschiedenen organischen Halogenverb. *II* 135.
- Bernsteinsäure, Cyclisierung von Dimethylketazin *I* 278.
- Bernsteinsäureanhydrid, Umlagerung von Hydrazobenzol *I* 287.
- Beryllium, Kernhalogenierung *II* 230.
- Berylliumcarbonat, Anlagerung von Halogen an Benzol *II* 14.
- Berylliumchlorid, Isomerisierung von Phenolestern zu Phenolketonen *I* 277.
- Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
- Polymerisation von Äthylen *I* 358.
- — von Propen *I* 368.
- — von Isobuten *I* 375.
- — von Isohexen-(1) *I* 371.
- von α, α -Diphenyläthylen *I* 444.
- Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung *II* 15.
- Friedel-Craftssche Rk. *I* 104; *II* 491.
- Kondensat. von Olefinen mit aromatischen KW-stoffen *I* 98.
- Anlagerung aromatischer KW-stoffe an Äthylen *II* 351.
- Kondensat. von Alkoholen mit aromatischen Verb. *II* 405, 407.
- Selbstkondensat. von Ketonen *II* 435.
- Ketonsynth. aus Dicarbonsäureanhydriden *II* 402.
- Berylliumfluorid, Polymerisation von Isohexen-(1) *I* 371.
- Einw. von HF auf Alkohole *II* 242.
- Berylliumhalogenide, Kernhalogenierung *II* 230.
- Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung *II* 24.
- Alkylierung von aromatischen KW-stoffen durch Olefine *I* 386.
- Berylliumnitrat, Mischpolymerisation von SO_2 mit Buten-(2) *I* 476.
- Berylliumoxyd, Polymerisation von Isohexen-(1) *I* 371.
- thermische Zers. von Ameisensäure *II* 178.
- Oxydation von Methan zu Formaldehyd *I* 558.
- Hydrierung von CO *I* 744.
- — — an Cu *I* 740.
- Dehydratation von Äthylalkohol *II* 154, 163.
- Bldg. von cyclischen Ketonen aus Dicarbonsäuren *II* 512.
- Berylliumoxyfluorid, Polymerisation von Isohexen-(1) *I* 371.
- Berylliumsulfat, Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 2.
- Betain, Mutarotation der Glucose *I* 11.
- Bimsstein, Verschiebung der Dreifachbindung in Acetylen-KW-stoffen *I* 241.
- Isomerisierung von Alkylhalogeniden unter Wanderung von Halogen *I* 255, 256.
- — von α -Phenyl-inden zu β -Phenyl-inden *I* 250.

- Bimsstein, Umlagerungen bei alicyclischen Äthylenoxyden *I* 263.
- thermische Zers. von Ameisensäure *II* 178.
- — von Trichloressigsäure *II* 210.
- bei Autoxydationen *I* 548.
- Träger für W- oder Mo-Sulfid als Hydrierungskatalysator *I* 677.
- für Hydrierungskatalysatoren der Pt-Gruppe *I* 664, 669.
- für Ni für Hydrierung mit H₂ (Äthylen) *I* 679.
- Dehydratation von Carbonsäureamiden *II* 179.
- direkte Halogenierung in der Gasphase *II* 234.
- Hydrolyse von Alkylhalogeniden in der Dampfphase *II* 248.
- von Chlorbenzol *II* 251.
- Bldg. von Alkylchloriden aus CCl₄, CHCl₃ oder CH₂Cl₂ und Alkoholen oder Äthern in der Dampfphase *II* 244.
- von Chlorketonen aus aliphatischen Säurechloriden und Olefinen *II* 358.
- von Blausäure aus Formamid oder Ammoniumformiat *II* 549.
- — — und von Formamid bzw. Ammoniumformiat aus CO + NH₃ *II* 550.
- als Crackkontakt bei der Analyse *II* 600.
- Bisulfate s. Disulfate.
- Bisulfite s. Disulfite.
- Blausäure, Hemmung der Oxydationen mit Jodsäure *I* 600.
- s. a. Bariumcyanid; Cyanide.
- Blei, thermische Zers. von Essigsäure *II* 209.
- Hydrierung mit H₂ *I* 625, 648.
- von Nitrobenzol *I* 734.
- Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 640.
- Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung *II* 16.
- Kondensat. von ungesätt. KW-stoffen mit NH₃ und Aminen zu Pyridinbasen *II* 564.
- Bldg. von Blausäure aus Formamid oder Ammoniumformiat *II* 549.
- — von Kohlehydraten aus Formaldehyd *II* 387.
- Bleicarbonat, Darst. von Glykosiden *II* 312.
- Bleicherden, Umlagerung von β -Pinen und α -Pinen *I* 236.
- Polymerisation monomerer Vinylverb. *II* 644.
- — von Isopropenylbenzol *I* 440.
- Enthalogenerungen *II* 619.
- Spaltung von KW-stoffen *II* 622.
- Anlagerung von Olefinen aneinander *II* 346.
- — aromatischer KW-stoffe an Olefine *II* 352.
- Bleicherden, Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
- Bldg. von Phenol aus Chlorbenzol *II* 619, 649.
- — von Phenoläthern und kernalkylierten Phenolen aus Phenolen und Olefinen *II* 74 Anm. 2.
- — von Mercaptanen oder Thioäthern aus primären Alkoholen und H₂S oder CS₂ *II* 281.
- Veresterungen *II* 622.
- Kondensat. von Carbonsäuren mit aromatischen KW-stoffen zu Arylketonen *II* 422.
- — von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen zu Phthaleinen *II* 426.
- s. a. Hydrosilicate.
- Blei(II)-chlorid, Aufspaltung von Isobutylenoxyd zu Isobutyraldehyd oder von Trimethylenoxyd zu Methylisopropylketon *I* 261.
- Beschleunigung der Mutarotation bei Zuckerderivaten *I* 212.
- Depolymerisation von polymerem Hexamethylsuccinat *I* 467.
- Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung *II* 15.
- Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden *II* 187.
- Blei(IV)-chlorid, Acylierung von Alkoholen mit Säurechloriden *II* 323.
- Bleichromat als Rohrfüllung bei der organischen Elementaranalyse *II* 590.
- Bleiglätte, Bldg. von Kohlehydraten aus Formaldehyd *II* 387.
- Bleihydroxyd, partielle Racemisierung bei den Zuckern *I* 207.
- Aldolkondensat. *II* 363.
- Acetaldoibldg. *II* 369.
- Bldg. von Diacetonalkohol aus Aceton *II* 372.
- von Kohlehydraten aus Formaldehyd *II* 388.
- Bleinitrat, Mischpolymerisation von SO₂ mit Buten-(2) *I* 476.
- Blei(II)-oxyd, Umlagerung von Oxy- und halogenierten Aldehyden *I* 814.
- Polymerisation von Äthylen *I* 362.
- thermische Zers. von Ameisensäure *II* 178.
- Kondensat. von aliphatischen Aldehyden mit Phenolen *II* 416.
- — von aromatischen Aldehyden mit Bernsteinsäure *II* 439.
- Bldg. von Diacetonalkohol aus Aceton in der Dampfphase *II* 372.
- Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 69.
- Blei(IV)-oxyd (Bleidioxyd), Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 69.
- Bleisalze, Autoxydation trocknender Öle *I* 509.
- Bleisulfat, Erhöhung der Absorptionfähigkeit von Olefinen durch Säuren *II* 42.

- Bleisulfat, Verätherung von Alkoholen *II* 292.
- Bleisulfid, Polymerisation von Cyclopentadien *I* 332, 431.
- Bleivanadat, Bldg. von Acenaphthylen aus Acenaphthen durch oxydierenden Wasserstoffzug *I* 582.
- Oxydation von Acenaphthylen zu Naphthalsäure *I* 578.
- Blutkohle s. Kohle, aktive.
- Borate, Umlagerung von Buten-(1) in Buten-(2) *I* 228.
- Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen und W. *II* 59, 640.
- von Essigsäureanhydrid *II* 339.
- Borax s. Natriumborat.
- Borbromid, Polymerisation von Cyclopentadien *I* 431.
- Borcarbid-Uranylmolybdat, Oxydation von Toluol zu Benzaldehyd *I* 561.
- Borchlorid, Racemisierung opt. akt. Halogenverb. *I* 200.
- von opt. akt. α -Phenäthylchlorid *I* 89.
- Polymerisation *I* 328, 330.
- — von Vinylbromid *I* 390.
- — von Isopren *I* 421.
- — von Cyclopentadien *I* 431.
- — Isopropenylbenzol *I* 440.
- — von Inden *I* 447.
- — von Cinnamalfluoren *I* 449.
- — von Formaldehyd *I* 399.
- Friedel-Craftssche Rk. *I* 104.
- Borfluorid, Friessche Verschiebung, Mechanismus *I* 92.
- cis, trans-Umlagerung von Stilben *I* 213.
- — — Mechanismus *I* 97.
- Umlagerung von Alkylphenyläthern in Alkylphenole *I* 273.
- von Phenolestern zu Phenolketonen *I* 277.
- von O-Acetyl-essigester zu Diacetessigester; dgl. von Cyclohexen-(1)-ol-(1)-acetat zu 2-Aceto-cyclohexanon-(1) *I* 275.
- von Hydrazobenzol in Benzidin *I* 288.
- — — — Mechanismus *I* 94.
- von Diazoaminobenzol zu 4-Aminoazobenzol *I* 291.
- Aktivierung der C—C-Doppelbindung, Mechanismus *I* 96.
- Polymerisation der Olefine, Theoretisches *I* 97.
- — monomerer Vinylverb. *II* 644.
- — von Äthylen *I* 356, 360, 362.
- — von Vinylbromid *I* 390.
- — von Propen *I* 368.
- — von Isobuten *I* 373, 374, 375.
- — von 2,3-Dimethyl-buten-(2) *I* 380.
- — von Butadienen *I* 430.
- — von Butadien-(1,3) *I* 416.
- — von Isopren *I* 421.
- — von Cyclopenten *I* 394.
- Borfluorid, Polymerisation von Styrol *I* 434.
- — von Propenylbenzol *I* 440.
- — von Cyclooctadienen *I* 464.
- Mischpolymerisation von Pentenen *I* 383.
- — von Hexadecenen *I* 384.
- — von Olefinen zu Treibstoffen *I* 388, 389.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 37, 39.
- an tertiäre Acetylenalkohole *II* 64.
- Hydrolyse von Anilin *II* 252.
- Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure *II* 271.
- Sulfonierung aromatischer Verb. mit konzentrierter oder rauchender H_2SO_4 *II* 286.
- Alkylierung von aromatischen KW-stoffen durch Olefine *I* 384, 385, 386.
- — durch Äther *II* 468.
- Friedel-Craftssche Rk. *I* 104.
- — — Wirkungsweise *I* 76.
- Anlagerung von Paraffinen oder Naphthen an Olefine *II* 347.
- — von Olefinen an aromatische KW-stoffe *I* 98; *II* 352.
- — aromatischer KW-stoffe an Äthylen *II* 351.
- — von Phenolen an Olefine *II* 353.
- Bldg. von Phenoläthern und kernalkylierten Phenolen aus Phenolen und Olefinen *II* 73.
- Kondensat. von Alkoholen mit aromatischen Verb. *II* 405, 406, 407.
- — — mit aromatischen KW-stoffen *I* 90.
- Bldg. von Vinyläthern und Ketalen aus substituierten Acetylenen und Alkoholen *II* 86, 90.
- — von Acetalen aus Acetylen und Alkoholen *I* 83.
- — — aus Vinyläthern bzw. Enoläthern und Alkoholen *II* 75.
- — von Trialkyloxoniumborfluoriden aus Äthern, Alkylfluoriden und Borfluorid *II* 143.
- Spaltung aliphatischer Äther *II* 304.
- Ätherspaltung durch Carbonsäuren, Mechanismus *I* 93.
- durch Säureanhydride, Mechanismus *I* 94.
- Ketonsynth. aus Carbonsäureanhydriden und aromatischen CH-Gruppen *II* 402.
- Synth. von 1,3-Diketonen aus Methylketonen und Säureanhydriden *II* 403.
- Selbstkondensat. von Ketonen *II* 435.
- Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 281.
- Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H_2O *II* 394.
- Anlagerung von Essigsäure an Acetylen *II* 101.
- — von Carbonsäuren an Acetylenhomologe *II* 103.

- Borfluorid, Anlagerung von Carbonsäuren an Vinylacetylen *II* 104.
- Kondensat. von Carbonsäuren mit Phenolen zu aromatischen Oxyketonen *II* 423.
 - Bldg. von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 92.
 - — — aus Säure und A. *II* 317.
 - Umesterungen durch Austausch der Acylkomponente *II* 325.
 - Kondensat. von Essigester mit Phenol *II* 465.
 - — von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen zu Phthaleinen *II* 426.
 - Katalysatorwrkg. durch Komplexbldg. *II* 92, 97; s. a. Borfluoridkomplexverb.
- Borfluoridätherat, Bldg. von N-substituierten Anilinen aus primären oder sekundären aromatischen Aminen und Acetylenhomologen *II* 126.
- Anlagerung von Quecksilberacetat an Styrylcyanid *II* 146.
- Borfluoridessigsäure, Bldg. von Cyclohexylacetat aus Cyclohexen und Eg. *II* 97.
- Borfluoridkomplexverbindungen, Polymerisation von Propen *I* 368.
- — von α -Angelicalacton *I* 397.
 - Einführung von Carboxylgruppen *II* 649.
- Borhalogenide, Alkylierung von aromatischen KW-stoffen durch Olefine *I* 386.
- Bldg. von Äthern aus Olefinen und Alkoholen *II* 72.
 - Anlagerung von Phenolen an Äthylen *II* 351.
 - Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H₂O *II* 394.
 - — von Sulfonsäuren aus aliphatischen Verb. und SO₂ *II* 234.
- Boroxyd, Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
- Borphosphorsäure, Isomerisierung von α - und β -Pinen zu Camphen *I* 248.
- Borsäure, thermische H-Abspaltung aus Formiaten *II* 499.
- Oxydation von Anthracendampf *I* 564.
 - — von Aceton zu Formaldehyd *I* 562.
 - — von Anthrachinon zu Oxyanthrachinonen *I* 601, 602.
 - Hydrolyse von Benzalchlorid *II* 249.
 - — von 1,4-Dichlor-anthrachinon *II* 251.
 - Nitrierung von Alizarin *II* 274.
 - Anlagerung aromatischer KW-stoffe an Olefine *II* 352.
 - Cyclisierung von Dimethylketazin *I* 278.
 - Bldg. von Indol-N-propionsäure-nitril aus Indol und Acrylsäurenitril *II* 121.
 - — von Carbonsäuren aus Alkoholen u. CO bzw. Olefinen, H₂O und CO *II* 394.
 - — von Isobornylacetat aus Camphen und Eg. *II* 96.
- Borsäure, intramolekulare Kondensat. von Aroylbenzoesäuren zu p-Chinonen *II* 423.
- Kondensat. von Phthalsäureanhydrid mit Hydrochinon zu Chinizarin *II* 425.
 - Bldg. von Flavinen *II* 567.
 - Acetalisierung von Kohlenhydraten und höheren Polyalkoholen *II* 306.
- Borsäureäthylester, Zerfall von Diazomethan *II* 499.
- Borsäureanhydrid, thermische Zers. von Valeriansäureäthylester *II* 184.
- Bldg. von Acrolein aus Glycerin *II* 173.
 - — von Bornylacetat und Isobornylacetat aus α -Pinen und Eg. *II* 97 Anm. 3.
 - Esterspaltung *II* 515.
- Borrichlorid s. Borchlorid.
- Bortrifluorid s. Borfluorid.
- Bortrihalogenide s. Borhalogenide.
- Borvanadiumsilicat, Oxydation von Benzol zu Maleinsäure *I* 467.
- Borverbindungen, Wasseranlagerung an Äthylen in der Gasphase *II* 47.
- Borylphosphat, Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53.
- Brauneisenerz, Synth. von Acetonitril aus Acetylen und NH₃ *II* 553.
- Braunkohle bei der Oxydation von A. zu Acetaldehyd *I* 558.
- Braunstein s. Mangan(IV)-oxyd.
- Brenzcatechin, Stabilisator bei der Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
- Polymerisation von Vinylacetat *I* 393.
 - bei Autoxydationen *I* 536.
 - direkte Bromierung von aliphatischen Verb. und Seitenketten *II* 233.
- Brom, cis, trans-Umlagerung von α, β -Dichlor-äthylen *I* 214.
- — von Stilben *I* 213.
 - — von Crotonsäure und Angelicasäure *I* 215.
 - — von Maleinsäure in Fumarsäure und von Maleinsäureester in Fumarsäureester *I* 218, 219.
 - — bei substituierten Zimtsäuren *I* 217.
 - Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
 - Isomerisierung von N-Chlor-acetanilid zu o- und p-Chloracetanilid *I* 279.
 - — von 2-Acetyl-7-nitro-indazol zu 1-Acetyl-7-nitro-indazol *I*, 303.
 - Polymerisation von Styrol *I* 439.
 - thermische Zers. von Aldehyden *II* 218.
 - Fluorierung durch Einw. von Antimon-Fluor-Verb. auf Alkylhalogenide *II* 239.
 - Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
 - Beschleunigung der Diazotierung durch Bromionen *II* 556.
 - Grignardierung *II* 132.
- Bromjod, Bromanlagerung an die Doppelbindung *II* 13.

- 5-Brom-isatin als Dehydrasemodell *I* 181.
 Brom-Magnesium-diäthylamid bei der Anlagerung von aktivierten Methylen- oder Methingruppen an die N : C-Dreifachbindung *II* 399.
- Bromwasserstoff(säure), Isomerisierung von halogensubstituierten Olefinen unter Wanderung von Halogen *I* 258.
- Umlagerung von 3-Brom-buten-(1) in 1-Brom-buten-(2) *II* 29.
 - von Methylenecyclobutan in 1-Methyl-cyclobuten-(1) *I* 235.
 - von Pseudojonon zu α - und β -Jonon *I* 253.
 - von Dialkylvinylcarbinolen zu β, β -Dialkyl-allyl-alkoholen *I* 260.
 - cis, trans-Umlagerung von α, β -Dibenzoyl-äthylen *I* 214.
 - Umlagerung $R \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot R' \rightleftharpoons R \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot R'$ *I* 267.
 - stereoisomere Umlagerungen bei der α, α' -Dibrom-bernsteinsäure *I* 206.
 - Verschiebung der Doppelbindung in ungesätt. Carbonsäuren *I* 234.
 - Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure *I* 34, 218.
 - der Maleinsäureester in Fumarsäureester *I* 219.
 - von 3,5-Dimethyl-cyclo-heptatrien-(2,5,7)-carbonsäure-(1) *I* 254.
 - von Zimtsäuremethylester *I* 217.
 - von α -Brom-acetessigester zu γ -Brom-acetessigester *I* 258.
 - Racemisierung opt. akt. Ketone *I* 196.
 - opt. akt. Carbonsäuren, welche im Molekül eine Sulfongruppe enthalten *I* 198.
 - einer opt. akt. Oxocarbonsäure *I* 197.
 - partielle Racemisierung von (—)-Ephedrin zu (+)-Pseudoephedrin *I* 209.
 - sterische Isomerisation opt. akt. Schwefelverb. *I* 226.
 - Polymerisation von Acetaldehyd *I* 400.
 - von Trihalogenacetoneitrilen *I* 409.
 - Hydratation von Trimethyläthylen *I* 32; *II* 40.
 - von Nitrilen *II* 66, 68.
 - Dehydratation von 2-Methyl-butandiol-(1,3) *II* 173.
 - von Pinakon *II* 174.
 - von ungesätt. Alkoholen mit 5 und 6 Kohlenstoffatomen *II* 176.
 - von ungesätt. Alkoholen und Glykolen *II* 172.
 - Bromanlagerung an die Doppelbindung *II* 12, 13.
 - Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
 - Ätherspaltung *II* 302.
 - verdünnte, Spaltung von Methyl-triphenyl-äther *II* 302.
 - Synth. von 9-Phenyl-phenanthrenen aus 1-Phenyl-1-biphenyl-(2)-phenoxy-äthanol-(1) *II* 411.
- Bromwasserstoff(säure), intramolekulare Kondensat. von Naphthyl-methylacetophenon zu 9-Methylbenzanthracen *II* 414.
- Lactone aus ungesätt. Carbonsäuren *I* 270; *II* 98.
 - Kondensat. von Pyrrol mit aliphatischen Aldehyden zu Tripyrrylmethanen *II* 413.
 - s. a. Halogenwasserstoff(säuren).
- Bronze, Stabilisatorwirkung bei Polymerisationen *I* 338.
- Polymerisation von Vinylbromid *I* 390.
- Brucin, asymmetrische Synth. *I* 188.
- Buten-(2) (Pseudobutylen), Regulator bei der Polymerisation von Butadien durch Natrium *I* 132.
- Butylidenanilin, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 571.
- Butylmercaptan, Giftwirkg für Hydrierungskatalysatoren *I* 643.
- Butylsulfid, Giftwirkg. für Hydrierungskatalysatoren *I* 643.
- Butyronitril bei der Wurtzchen Synth. *II* 499.
- Cadmium, thermische Zers. aliphatischer Monocarbonsäuren *II* 209.
- Oxydation von Methan zu Formaldehyd *I* 557.
 - Dehydrierung von Ameisensäure *II* 178.
 - Decarboxylierung von Benzoesäure *II* 210.
 - Kondensat. von ungesätt. KW-stoffen mit NH_3 und Aminen zu Pyridinbasen *II* 564.
 - Ketonbldg. aus Säuren *II* 508.
 - aus Säureanhydriden *II* 513.
- Cadmiumacetat, Darst. von Vinylacetat aus Acetylen und Essigsäure in der Dampfphase *II* 103.
- Cadmiumbromid, direkte Bromierung von Benzol *II* 231.
- Anlagerung von Bromwasserstoff an Acetylen *II* 34.
- Cadmiumcarbonat, Ketonbldg. aus Säuren *II* 508.
- Cadmiumchlorid, Polymerisation von Ketencetal *I* 459.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 42.
 - Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung *II* 24.
 - Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden *II* 187.
 - Kondensat. von ungesätt. KW-stoffen mit NH_3 zu Pyridinbasen *II* 564.
- Cadmiumchromit, Hydrierungen *II* 645.
- Überführung von Fettsäureestern in Fettalkohole *II* 637.
- Cadmiumhalogenide, Bldg. von Ketonen durch Wasseranlagerung an substituierte Acetylene *II* 62.

- Cadmiumhalogenide, Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H_2O *II* 394.
- Cadmiumjodid, Umlagerung von Methylrhodanid zu Methylsenföl *I* 298.
- Cadmiumoxyd, Hydrierung ungesätt. Fettsäuren, -aldehyde und -ketone zu ungesätt. Fettalkoholen *II* 637.
- Wasseranlagerung an Äthylen in der Gasphase *II* 45.
- Decarboxylierung von Benzoesäure *II* 210.
- Ketonbldg. aus Säuren *II* 508.
- — aus Säureanhydriden *II* 513.
- gleichzeitige Anlagerung von p-Toluolsulfinsäure und Diäthylamin an Acetylen *II* 115.
- Cadmiumphosphat, Wasseranlagerung an Äthylen in der Gasphase *II* 46.
- Anlagerung von Essigsäure an Acetylen *II* 102.
- Cadmiumsalsze, Bldg. von Vinyläthern und Acetalen aus Acetylen und Alkoholen oder Phenolen *II* 84, 85.
- — von Acetaldehyd aus Acetylen *II* 58, 59, 60.
- — von Methylvinylketon aus Vinylacetylen *II* 65.
- Anlagerung von Mercaptanen an Acetylen *II* 112.
- — höherer Fettsäuren an Acetylen *II* 101.
- Cadmiumsulfat, Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 2.
- Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H_2O *II* 394.
- Cadmiumsulfid, thermische Zers. von Mercaptanen *II* 197.
- Bldg. von Thioäthern + H_2S aus Mercaptanen *II* 282.
- Cadmiumvanadat, Acetonbldg. aus Acetylen + Wasserdampf *II* 516.
- Cadmiumverbindungen, Kondensat. von Acetylen mit Säuren *II* 617.
- Anlagerung von Acetylen an höhere Homologe der Essigsäure *II* 642.
- Cäsium, Hydrierung mit H_2 *I* 647.
- Cäsiumhydrid, hemmt die Hydrierung mit H_2 *I* 647.
- Calcium, Polymerisation ungesätt. KW-stoffe *I* 131.
- Hydrierung mit H_2 *I* 625, 627, 647.
- — von Äthylen mit H_2 *I* 680.
- Acetessigestersynthese *II* 452.
- Calciumammoniakat, Umlagerung von 2,5-Dimethyl-hexadien-(1,5) in 2,5-Dimethyl-hexadien-(2,4) *I* 240.
- Calciumcarbid, Aldolkondensat. *II* 363.
- Calciumcarbonat, Depolymerisation von polymerem Hexamethylsuccinat *I* 467.
- Träger für Hydrierungskatalysatoren der Pt-Gruppe *I* 662.
- Hydrolyse von Benzalchlorid *II* 249.
- Calciumcarbonat, Aldolkondensat. von Butanon mit Aceton *II* 372.
- Ketonbldg. aus Säuren *II* 509.
- — aus Säureanhydriden *II* 513.
- Bldg. von Benzophenon aus Benzoesäure *II* 211, 511.
- — von Carbonsäuren aus Olefinen, CO und H_2O *II* 394.
- Überführung von Phthalsäure in Benzoesäure *II* 647.
- s. a. Erdalkalicarbonate.
- Calciumchlorid, Umlagerung von 4-Chlorbutadien-(1,2) in 2-Chlorbutadien-(1,3) *II* 36.
- Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
- Umlagerung von N-Alkyl-anilinen *I* 286.
- — von Diazoaminobenzol in 4-Aminoazobenzol *I* 291.
- Anlagerung von Halogenen an die Doppelbindung *II* 15.
- — von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung *II* 24.
- — — an Vinylacetylen *II* 35.
- Bldg. von Äthyläthern aus Äthylen und Wasserdampf *II* 48.
- — von Acetalen aus Vinyläthern bzw. Enoläthern und Alkoholen *II* 75.
- Acetalisierung *II* 306.
- Acetonbldg. aus Essigsäure *II* 511.
- Bldg. von Blausäure aus Formamid *II* 549.
- — von Säurechloriden aus Säuren oder Säureanhydriden und Phosgen in der Gasphase *II* 243.
- — von Dialkylanilinen aus Anilina und Alkoholen *II* 263.
- — von Naphthylamin aus Naphthol und NH_3 *II* 263.
- s. a. Erdalkalihalogeneide.
- Calciumhydrid, Hydrierung mit H_2 *I* 647.
- Calciumhydroxyd (Kalkmilch), Isomerisierung von Hexosen zu Saccharinsäuren *I* 259.
- partielle Racemisierung bei den Zuckern *I* 207, 208.
- Arylierung von NH_3 oder Aminen mit Chlorverbb. *II* 260.
- Bldg. von Pentaerythrit aus Formaldehyd und Acetaldehyd *II* 367.
- — von Kohlehydraten aus Formaldehyd *II* 387.
- Aldolkondensat. von Formaldehyd mit alicyclischen Ketonen *II* 369.
- technische Darst. von Aceton aus Essigsäure *II* 509.
- Esterhydrolyse *II* 328.
- s. a. Erdalkalihydroxyde.
- Calciumnitrat, Mischpolymerisation von SO_2 mit Buten-(2) *I* 476.
- in Kupferchromit zur Hydrierung mit H_2 *I* 675.
- Calciumoxyd, Polymerisation von Äthylenoxyd *I* 466.

- Calciumoxyd, thermische Zers. von Ameisensäure *II* 178.
- Dehydratation von Äthylalkohol *II* 160.
- Wasseranlagerung an Äthylen in der Gasphase *II* 47.
- Selbstkondensat. von Ketonen *II* 435.
- Bldg. von Diacetonalkohol aus Aceton in der Dampfphase *II* 372.
- vgl. a. Erdalkalioxyde.
- Calciumphosphate, thermische Zers. von Trichloressigsäure *II* 210.
- Dehydratation von Isopropylalkohol *II* 165.
- Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
- — von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H₂O *II* 394.
- Calciumsalze in Verb. mit Schwermetallsalzen bei der Autoxydation der Kohlehydrate *I* 523.
- Calciumsulfat, Dehydratation von Äthylalkohol *II* 164.
- Erhöhung der Absorptionsfähigkeit von Olefinen durch Säuren *II* 42.
- Calciumsulfid vgl. Erdalkalisulfide.
- Camphersulfonsäure, Isomerisierung von p-Aceto-m-kresol zu m-Kresylacetat *I* 277.
- Dehydratation von Methylcyclohexanol *II* 177.
- Polykondensation von Dibutylformal mit Glykolen *II* 544, 545.
- Carbonsäuren, Anlagerung aromatischer Amine an aromatische Isocyansäureester *II* 122.
- Carbonsäurechloride s. Säurechloride.
- Cer(III)-chlorid, Friedel-Craftssche Reaktion *I* 104.
- Cerhydroxyde, Bldg. von Thiophen aus Acetylen und Schwefelwasserstoff *II* 108.
- Cerkatalysator, Oxydation von Methan zu Formaldehyd *I* 557.
- Dehydrierung von Äthylalkohol *I* 801.
- Cermanganit, Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrit *I* 572.
- Ceroxyd, „Promotor“ bei katalytischen Oxydationen *I* 553.
- Oxydation von Petroleumcrackgasen zu Maleinsäure und anderen Produkten *I* 568.
- — von Äthylen + NH₃ zu Blausäure *I* 554.
- — von Benzol zu Maleinsäureanhydrit *I* 567.
- Dehydrierung von Äthylbenzol *I* 614.
- Autoxydation von Acetaldehyd *I* 503.
- Träger für Hydrierungskatalysatoren der Ni-Gruppe *I* 666.
- Hydrierung von Chinolin *I* 703.
- Ketonbldg. aus Säuren *II* 509.
- Cer(III)-oxyd, thermische Zers. von Äthylalkohol *II* 163.
- Cer(III)-oxyd, Synth. von Blausäure aus CO + NH₃ *II* 547.
- Cer(IV)-oxyd als Rohrfüllung bei der organischen Elementaranalyse *II* 592. 596.
- Ceroxyde, saure, als Promotoren für Vanadiumpentoxyd *I* 575.
- Cerphosphate, Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
- Cersalze, Autoxydation der Kohlehydrate *I* 522.
- Bldg. von Äthern aus Olefinen und Alkoholen *II* 72.
- Cerverbindungen, Oxydationen mit HNO₃ und Stickoxyden *I* 602.
- Synth. von Blausäure aus CO + NH₃ *II* 547.
- Bldg. von Acetaldehyd und Essigsäure aus Acetylen *II* 59ff.
- Cetylmercaptan, Giftwrkg. für Hydrierungskatalysatoren *I* 643.
- Cetylsulfid, Giftwrkg. für Hydrierungskatalysatoren *I* 643.
- Chinaalkaloide, asymmetrische Synth. *I* 188.
- Chinaldin, Decarboxylierung von Camphocarbonsäure *II* 215.
- Chinidin, Spaltung von Camphocarbonsäure *I* 188, *II* 215.
- Chinin, Spaltung von Camphocarbonsäure *I* 188, *II* 215.
- Chinolin, Umlagerung von 4-Chlor-butadien-(1,2) in 2-Chlor-butadien-(1,3) *II* 36.
- — von O-Acyl-salicylaldehyd-phenylhydrazon in Salicylaldehyd-acylphenylhydrazon *I* 299.
- Mutarotation der Glucose *I* 11.
- partielle Racemisierung bei den Zuckern *I* 208.
- — — von Carbonsäuren der Zuckergruppe *I* 206.
- Polymerisation von Benzo- und α -Naphthochinon *I* 456.
- Decarboxylierung von Phenolcarbonsäuren *II* 215.
- — von Camphocarbonsäure *II* 215.
- — von p-Oxy-phenylalanin *II* 214.
- Bromanlagerung an die Doppelbindung *II* 13.
- Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Halogenverb. *II* 189.
- Bldg. von Nitroalkoholen aus Aldehyden und Nitroparaffinen *II* 378.
- Aldolkondensat. *II* 363.
- Anlagerung von Alkoholen an Diphenylketen *II* 80.
- — von Blausäure an konjugierte Doppelbindungen *II* 356.
- — — an die Carbonylgruppe *II* 390.
- — — an Phenylisocyanat in Benzol *II* 396.
- Esterbldg. aus Alkylhalogeniden und organischen Säurealkalisalzen *II* 318.

- Chinolin, Acylierung von Alkoholen mit Säurechloriden *II* 323.
- Bldg. von Grignardverb. aus Magnesium und organischen Halogeniden *II* 132.
 - Anlagerung von Acetylen an Carbazol unter Bldg. von N-Vinyl-carbazol *II* 124.
 - Synth. von Glykosiden *II* 313.
 - -Hydrobromid, Umlagerung von asymmetrischem Dimethylallen in Isopren und Isopropylacetylen *I* 240.
 - -Hydrojodid, Umlagerung von Methylencyclohexan in 1-Methyl-cyclohexen-(1) *I* 236.
- Chinolindibromid, direkte Bromierung *II* 234.
- Chinon (Benzoquinon), Stabilisator bei der Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
- Polymerisation des Styrols *I* 159, 334, 341 f., 436.
- Chinone, Polymerisation von Chloropren *I* 428.
- Stabilisatorwirkung bei Styrolpolymerisation *I* 334, 342 f.
- Chlor-Isomerisation von Chloriminen *I* 225.
- — von N-Chlor-acetanilid zu o- und p-Chlor-acetanilid *I* 279.
 - Polymerisation von Chlorcyan *I* 409 Anm. 3.
 - Nitrierung mit Stickoxyden *II* 277.
 - Bldg. von Carbonsäuren aus Olefinen, CO und H₂O *II* 394.
 - Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
 - Beschleunigung der Diazotierung durch Chlorionen *II* 556.
 - elektrolytisch erzeugtes, direkte Chlorierung aromatischer Verb. *II* 229.
 - durch elektrische Entladungen angeregtes, Chlorierung von Essigsäure *II* 229.
- Chloramin, Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H₂O *II* 394.
- Chloranil, Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 335, 342 f.
- Polymerisation von Styrol *I* 436.
- 4-Chlor-anilin, Nitramidzerfall *I* 14.
- 2-Chlor-benzoessäure, Mutarotation der Glucose *I* 11.
- Chlorbenzol, Anlagerung von Natrium oder Lithium an Stilben *II* 128.
- Chloressigsäure s. Monochloressigsäure.
- Chloressigsäuren, Wasseranlagerung an Vinylacetylen *II* 65.
- Chlorhämmin s. Hämmin.
- Chlorjod, Halogenanlagerung an die Doppelbindung *II* 13.
- Anlagerung von Chlor an die dreifache Bindung *II* 16.
- Chlormonoxyd, Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin *I* 288.
- Chloroform, chlorierende Spaltung aliphatischer Äther *II* 304.
- Chlorophyll, Polymerisation von Formaldehyd *I* 400.
- Chloroxytoluole, Anlagerung an Olefine *II* 353.
- β -Chlor-propionsäure, Umlagerung von N-Brom-acetanilid *I* 13.
- Chlorsulfonsäure, als Lösungsmittel bei Chlorierungen in Gegenwart von Jod *II* 232.
- Alkylierung von aromatischen KWstoffen durch Olefine *I* 386.
 - Bldg. von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 91.
- Chlorwasserstoff (Salzsäure), Isomerisierung von Alkylhalogeniden unter Wanderung von Halogenen *I* 255.
- Umlagerung von 3-Chlor-buten-(1) in 1-Chlor-buten-(2) *II* 29.
 - — von 4-Chlor-butadien-(1,2) in 2-Chlor-butadien-(1,3) *II* 36.
 - — von Stilben *I* 213.
 - — von Hexaphenyläthan zu p-Benzhydryl-tetraphenyl-methan *I* 250.
 - Wanderung der Hydroxylgruppe bei verschiedenen Oxyverbindungen *I* 260, 261.
 - Pinakolinumlagerung *II* 199.
 - Umlagerung der Alkylester der aci-Formen des 2-Nitro- und 2,4,6-Trinitro-phenols in die Nitrophenoläther *I* 293.
 - wechselseitige Umlagerung von α - und β -Glycerin-phosphorsäure *I* 295.
 - Umlagerung von Alkyl-(Benzyl)-phenyläthern in Alkyl-(Benzyl)-phenole *I* 274.
 - cis-, trans-Umlagerung bei Enoläthern *I* 214.
 - Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
 - cis-, trans-Isomerisierung bei cyclischen Ketonen *I* 203, 204.
 - Isomerisierung von Pseudojonon zu α - und β -Jonon *I* 253.
 - — von Verbanon *I* 252.
 - Isomerisierungen bei halogenierten Campherderivaten unter Wanderung von Halogenen *I* 257.
 - Cyclisierung von Isobutenyl-p-kresylketon *I* 270.
 - cis-, trans-Umlagerung von α, β -Dibenzoyl-äthylen *I* 214.
 - wechselseitige Umlagerung der α, α' - und α, β -Acetale des Glycerins ineinander *I* 293.
 - syn-, anti-Umlagerung der Oxime *I* 221, 222, 223.
 - Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
 - Cyclisierung von Dimethylketazin zu 3,5,5-Trimethyl-pyrazolin *I* 278.
 - Verschiebung der Doppelbindung in ungesätt. Carbonsäuren *I* 239.
 - stereoisomere Umlagerungen bei halogen-substituierten Carbonsäuren *I* 206.

- Chlorwasserstoff, Isomerisation von Hydroximsäuren *I* 225.
- — von Crotonsäure *I* 215.
- — von α -Campholensäureamid zur β -Verb. *I* 254.
- — von O-Acetyl-benzimidosaure zu N-Acetyl-benzanilid *I* 300.
- — von Benzhydroxamsäure-menthyläther in β -Menthyl-benzhydroximsäure *I* 284.
- — der Zimtsäure *I* 216.
- Gleichgewichtsumlagerung bei meso- und rac.-Form der α, α' -Dialkyl- und Diaryl-bernsteinsäuren *I* 204.
- Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure *I* 34, 218.
- — der Maleinsäureester in Fumarsäureester *I* 219.
- cis-, trans-Umlagerung bei cyclischen Dicarbonsäuren *I* 205.
- Umlagerung der Pseudodialkylester der Phthalsäure in die normalen Ester *I* 293.
- Isomerisierung bei den beiden strukturisomeren Formen des Phthalsäuredichlorids *I* 258.
- cis-, trans-Umlagerung bei Truxillsäuren und Truxinsäuren *I* 205.
- Umlagerung bei der α, α' -Dimethyltricarballysäure *I* 205.
- — von β, γ -ungesätt. α -Oxy-carbonsäuren zu α -Oxo-carbonsäuren *I* 268.
- — von N-Aryl-N'-acyl-thioharnstoffen zu N-Aryl-N'-acyl-thioharnstoffen *I* 302.
- — von 2-Aryl-thiosemicarbaziden zu 1-Aryl-thiosemicarbaziden *I* 303.
- — der Pseudoester der Phthalaldehydsäure in die normalen Ester *I* 293.
- — — der 2-Benzoyl-benzoesäure in die normalen Ester *I* 293.
- Isomerisierung von N-Nitroderivaten aromatischer Amine zu kernnitrierten Aminen *I* 289.
- — von N-Nitrosoderivaten der Alkylaryl- oder Diaryl-amine zu 4-Nitrosoalkyl-aryl- oder 4-Nitroso-diaryl-aminen *I* 289.
- Umlagerung von Dianilinomethan in 4,4'-Diamino-diphenylmethan *I* 286.
- — von N-Halogen-N-acyl-anilin zu o- und p-Halogen-N-acyl-anilin *I* 279.
- — von α -Aryl- β -acylamino-propanolen zu α -Aryl- β -amino-propanolestern *I* 298.
- — von N-[2-Amino-benzyl]-acetaniliden zu 2-Acetamino-benzylanilinen *I* 303.
- — von Diacetanilid zu 2- und 4-Acetamino-acetophenon *I* 289.
- — des Thiocarbanilsäure-O-benzhydylesters in den S-Ester *I* 294.
- — von Diazoaminobenzol in 4-Amino-azobenzol *I* 291.
- Chlorwasserstoff, Umlagerung von Phenylhydrazin in p-Phenylendiamin *I* 290.
- — von O-acylierten 2-Oxy-hydrazobenzolen in N-Acylderivate *I* 299.
- — von 4-Chlor-benzoldiazoniumrhodanid zu 4-Rhodan-benzoldiazoniumchlorid *I* 290.
- — von Tetraphenyläthylenoxyd in Triphenylmethyl-phenyl-keion *I* 263.
- — von 3,6-Diphenyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin zu 4-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol *I* 301.
- Gleichgewichtsumlagerung von α - und β -Alkylglucosiden *I* 212.
- Isomerisierung von N-d-Glucosiden primärer aromatischer Amine *I* 292.
- cis-, trans-Umlagerung bei Platin- und Kobalt-Komplexverb. *I* 227, 228.
- Racemisierung opt. akt. Ketone *I* 195.
- — — — Carbonsäuren *I* 196.
- — — —, welche im Molekül eine Sulfid- oder Sulfongruppe enthalten *I* 197.
- — — — Carbonsäureester *I* 198.
- partielle Racemisierung von (—)-Ephedrin zu (+)-Pseudoephedrin *I* 209.
- Racemisierung opt. akt. α -Aminocarbonsäuren *I* 197.
- — — — Hydantoine *I* 199.
- Polymerisation von Äthylen *I* 357, 363.
- — von Isopren *I* 421.
- — von Cyclohexen *I* 395.
- — von Cyclooctadienen *I* 464.
- — von Styrol *I* 328, 338, 433, 434.
- — von Isopropenylbenzol *I* 440, 441.
- — von 4-Propenyltoluol *I* 441.
- — von Phenylacetylen *I* 461.
- — von α, α' -Diphenyl-äthylen *I* 444.
- — von Stilben *I* 445.
- — von Formaldehyd *I* 399.
- — von Acetaldehyd *I* 400.
- — von Propionaldehyd *I* 401.
- — von 1- und 2-Methyl-butanal *I* 402.
- — von Butylchloral *I* 402.
- — von Diacetyl *I* 437.
- — von Monochloracetaldehydacetal *I* 406.
- — von Thioaldehyden und Thioketonen *I* 404.
- — von Trihalogenacetonitrilen *I* 409.
- — von α, α' -Dichlor-propionitril *I* 409.
- — von Cinnamalessigsäure *I* 455.
- — von Cyanameisensäureestern *I* 410.
- — von Isosafrol *I* 442.
- — von Pyrrol *I* 432.
- thermische Zers. von Aldehyden *II* 218.
- Hydrierung von aromatischen Aminen *I* 726.
- Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 37.
- Hydratation von Trimethyläthylen *I* 32, *II* 40.

- Chlorwasserstoff, Bldg. von Ketonen durch Wasseranlagerung an substituierte Acetylene *II* 62.
- Wasseranlagerung an Terpene *II* 49.
 - — an tertiäre Acetylenalkohole *II* 63.
 - — an Nitrile *II* 66, 68.
 - technische Hydrolysen *II* 617.
 - Hydrolyse von Diäthyläther *II* 301.
 - — der Säureamide *II* 253.
 - von Glykosiden *II* 314.
 - von Fetten und Cellulose *II* 617.
 - Chloranlagerung an Stilben *II* 13.
 - Alkylierung von aromatischen KW-stoffen durch Olefine *I* 386.
 - Verätherung von Alkoholen *I* 25, 26.
 - Bldg. von Äthern aus Olefinen und Alkoholen *II* 72.
 - Verätherung von Naphtholen und Oxyanthracenen *II* 293.
 - Ätherspaltung *II* 302.
 - Acetalisierung *II* 308.
 - — von Aldehyden *II* 305.
 - — von Kohlehydraten *II* 305.
 - Bldg. von Mercaptalen oder Mercaptolen aus Mercaptanen und Aldehyden bzw. Ketonen *II* 282.
 - Umacetalisierung und Umesterung *II* 307.
 - Esterbldg. aus Säure und A. *II* 317.
 - saure Umesterung *II* 330.
 - Umesterung von Orthoestern *II* 338.
 - Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
 - Red. von 2,5-Dimethoxytriphenylcarbinol durch A. *I* 806.
 - Kondensat. von ungesätt. aliphatischen Aldehyden zu Polyenaldehyden *II* 432.
 - Darst. von Nitrilen aus Aldehyden und Stickstoffwasserstoffsäure *II* 552.
 - Einfluß auf die Kondensat. von aliphatischen Aldehyden mit aromatischen KW-stoffen durch Schwefelsäure *II* 412.
 - Kondensat. von Aldehyden mit Phenolen bzw. Phenoläthern *II* 417.
 - Bldg. von Alkylophenolen aus Phenolen und Aldehyden *II* 380.
 - Kondensat. von Phenolen mit aliphatischen Aldehyden durch H_2SO_4 *II* 417.
 - Novolakbldg. durch Kondensat. von Phenol mit Formaldehyd *II* 524.
 - Polykondensat. von Phenol mit Butyraldehyd *II* 532.
 - — — mit Benzaldehyd *II* 532.
 - Kondensat. von Phenol mit Furfurol *II* 533.
 - Bldg. von aliphatischen Chlorketonen aus Säurechloriden und Olefinen *II* 358.
 - Kondensat. von Ketonen mit Phenolen durch — in Eisessig *II* 418.
 - — von aliphatischen Ketonen mit Phenolen zu Alkylphenolen *II* 416.
- Chlorwasserstoff, Kondensat. von Aldehyden mit Ketonen zu α, β -ungesätt. Ketonen *II* 432.
- Anlagerung von Mercaptanen an Olefine und α, β -ungesätt. Ketone *II* 109, 111.
 - Selbstkondensat. von Ketonen *II* 435.
 - intramolekulare Kondensat. von aliphatischen ungesätt. Ketonen *II* 431.
 - Aldolkondensat. *II* 363.
 - — von 2-Isopropyl-4-methyl-cyclohexanon mit Benzaldehyd *II* 371.
 - Kondensat. von Aceton mit Methoxycumaranon *II* 438.
 - Bldg. von Acetanhydrid aus Essigsäure *II* 340.
 - — von Äthylidendiacetat aus Vinylacetat und Essigsäure *II* 97.
 - intramolekulare Kondensat. von aromatischen Carbonsäuren zu Phenolacetaten *II* 423.
 - Lactone aus ungesätt. Carbonsäuren *I* 270.
 - Bldg. von Methylenharnstoffen *II* 534.
 - — von Methylendiharnstoff *II* 535.
 - Überführung von Methylendiharnstoff in Polymethylenpolyharnstoff *II* 536.
 - Anlagerung von m-Phenolen an Knallquecksilber *II* 403.
 - — von mehrwertigen Phenolen an Senföle *II* 398.
 - Ketonspaltung alkylierter Acetessigester *II* 209.
 - Anlagerung von Alkoholen an Phenylformylessigester *II* 80.
 - Bldg. von Sulfinsäuren aus aromatischen KW-stoffen und SO_2 *II* 283.
 - Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit aromatischen Aminen *II* 419.
 - Polykondensat. von Anilin mit Formaldehyd *II* 540, 542.
 - Anlagerung von Anilin an 2-Nitrophenylsenföle *II* 123.
 - Darst. von Hetero-O-verb. *II* 558.
 - — von Chinolinen aus aromatischen Aminen und Aldehyden *II* 562.
 - Kondensat. von Chinolin mit aromatischen Aldehyden *II* 414.
 - Darst. von Glykosiden *II* 310.
 - — von Furfurol aus pentosehaltigen Stoffen *II* 557.
 - s. a. Halogenwasserstoffe (Halogenwasserstoffsäuren), Mineralsäuren, Säuren auch im Sachverzeichnis.
- Chlorzinkanilin, Kondensat. von Ketonen mit Cyanessigester *II* 442.
- Chrom, Isomerisierung von α -Bromnaphthalin zu β -Bromnaphthalin *I* 257.
- Verarbeitung gasförmiger KW-stoffe auf $H_2 + CO$ bzw. CO_2 *II* 628.
 - Aromatisierung (Cyclisierung) gesätt. und ungesätt. KW-stoffe *II* 634.

- Chrom, Hydrierung mit H_2 *I* 648.
 — — von CO *I* 743.
 — — von Nitrobenzol *I* 735.
 — Bldg. von Citronensäure aus Petroleumcrackgasen *I* 570.
 Chromasbest bei der organischen Elementaranalyse *II* 593.
 Chromate, Oxydation von Acetylen zu Essigsäure *I* 565.
 Chromcarbid, Kondensat. von ungesätt. KW-stoffen mit NH_3 zu Pyridinbasen *II* 564.
 Chrom(II)-chlorid, Depolymerisation von polymerem Hexamethylsuccinat *I* 467.
 Chrom(III)-chlorid, Depolymerisation von polymerem Hexamethylsuccinat *I* 467.
 Chromchloride, Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung *II* 15.
 Chromhydroxyde, Bldg. von Thiophen aus Acetylen und Schwefelwasserstoff *II* 108.
 — Ketonbldg. aus Säuren *II* 508.
 — Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 69.
 Chromoxyd (Cr_2O_3), Darst. für Hydrierung mit H_2 *I* 673.
 — Umlagerung von Hexadien-(1,5) in Hexadien-(2,4) *I* 240.
 — — von Allylbenzol in Propenylbenzol *I* 230.
 — Racemisierung opt. akt. Alkohole *I* 202.
 — Polymerisation von Äthylen *I* 362.
 — thermische Zers. von Methanol in Kohlenoxyd und Wasserstoff *II* 162.
 — — — von Propylalkohol *II* 165.
 — als Promotor bei katalytischen Oxydationen *I* 553.
 — Oxydation von Methan *I* 555, 558.
 — Cyclisierung und Dehydrierung aliphatischer KW-stoffe *I* 613.
 — Überführung niederer Methanhomologe in Olefine *II* 634.
 — Dehydrierung von gesätt. KW-stoffen *II* 618.
 — — von Cyclohexan *I* 691.
 — — von Cyclohexen *I* 612.
 — Hydrierendes Cracken *II* 221.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 625.
 — — von CO *I* 740, 744.
 — Aktivator von Katalysatoren bei der Hydrierung von CO *II* 631.
 — Hydrierung von Äthylen mit H_2 *I* 680.
 — — ungesätt. Fettsäuren, -aldehyde und -ketone zu ungesätt. Fettalkoholen *II* 637.
 — Wasseranlagerung an Äthylen in der Gasphase *II* 45.
 — Dehydratation von Äthylalkohol *II* 154, 163.
 — — von aliphatischen Alkoholen mit 6—8 Kohlenstoffatomen *II* 169.
 — Decarboxylierung von Benzoesäure *II* 210.
 Chromoxyd, Aromatisierung von Paraffinen *II* 494.
 — Rk. von Methan mit Wasserdampf *I* 584.
 — Acetonbldg. aus Acetylen + Wasserdampf *II* 516.
 — Kondensat. von Acetylen mit NH_3 *II* 559.
 — Synth. von aliphatischen Nitrilen aus Acetylen und NH_3 oder Aminen *II* 554.
 — Bldg. von Butadien *II* 643.
 — Anlagerung von CO_2 an Styrol *II* 365.
 — — — an Resorcin und aromatische KW-stoffe *II* 381.
 — Darst. von Furanderivaten *II* 558.
 — Kondensat. von Anilin mit Acetylen *II* 566.
 — — von ungesätt. KW-stoffen mit Aminen oder NH_3 zu Pyridinbasen *II* 563.
 — — von Aldehyden mit Ammoniak zu Pyridinderivaten *II* 563.
 Chromoxyde, als Promotoren für Vanadiumpentoxyd *I* 575.
 — Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W . *II* 53 Anm. 4.
 — Kondensat. von ungesätt. KW-stoffen mit NH_3 zu Pyridinbasen *II* 564.
 Chromphosphorsäure, Bldg. von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 94.
 Chromsäure (Chromtrioxyd, CrO_3), Isomerisierung von Pseudojonon zu α - und β -Jonon *I* 253.
 — thermische Zers. von Ameisensäure *II* 178.
 — Oxydation ungesätt. Verbb. einschl. Benzol mit H_2O_2 *I* 593.
 — Bldg. von Carbonsäuren aus Alkoholen und CO bzw. Olefinen, H_2O und CO *II* 394.
 Chromsulfat, Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 2.
 Chromvanadat, Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W . *II* 53 Anm. 5.
 Chromverbindungen, Bldg. von Acetaldehyd und Essigsäure aus Acetylen *II* 58ff.
 — Bldg. von Äthern aus Olefinen und Alkoholen *II* 72.
 — Hydroxopentaquochromi-Ion, Mutarotation der Glucose *I* 11.
 Chromylchlorid, Polymerisation von Cinnamylfluoren *I* 449.
 Coniin, Decarboxylierung von Camphocarbonsäure *II* 215.
 Crotonylidenanilin, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 571.
 Cyanessigsäure, Mutarotation der Glucose *I* 11.
 Cyanide s. Nitrile.
 Cyankomplexverbindungen, Halogenanlagerung an die Doppelbindung *II* 16.
 Cyclohexan, Lösungsmittel bei der Hydrierung mit H_2 *I* 634, 635.

- Cyclohexan, hemmt die Hydrierung von Benzol mit H_2 *I* 688.
- Cyclohexenozonid, Polymerisation von Styrol *I* 436.
- Cystein, bei Autoxydationen *I* 538.
- Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 642.
- Dehydracetsäure, Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
- Deuterium-Ion, Halogenierung der Ketone *I* 47.
- Hydrolyse von Essigsäure-methylester und -äthylester *I* 54.
- Mutarotation der Glucose *I* 45.
- Deuton s. Deuterium-Ion.
- Deutonen, Glykolsäureester aus Diazoessigester *II* 191.
- Devarda-Legierung, Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 338.
- Diäthyläther (Äthyläther), Anlagerung von Chlorwasserstoff an Terpene *II* 30.
- Antikatalysator bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff an Pinen *II* 30.
- Anlagerung von Carbonsäuren an Vinylacetylen *II* 104.
- Isomerisierung von 1-Phenyl-5-oxyl-1,2,3-triazol-carbonsäure-(4) zu Diazomalonsäure-anilid *I* 292.
- Bldg. von Grignardverbb. aus Magnesium und Halogenverbb. *II* 130ff.
- Diäthylamin, Decarboxylierung von Camphocarbonsäure *II* 215.
- Knoevenagelsche Aldehydkondensat. *I* 183.
- Verharzungszeit von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
- Anlagerung von Aldehyden und Ketonen an Olefine *II* 348.
- Ketolkondensat. von Isatin und Aceton *II* 373.
- Anlagerung von Blausäure an konjugierte Doppelbindungen *II* 356.
- heterogene asymmetrische Synth. von Mandelsäurenitril *I* 188.
- Anlagerung von Malonester und ähnlichen Verbb. an C·C-Doppelbindungen *II* 349.
- Kondensat. von Aldehyden mit Malonester zu Tetracarbonsäureestern *II* 440.
- von Hydantoinen mit aromatischen Aldehyden *II* 434; s. a. Sachverzeichnis.
- Diäthylaminacetat, Selbstkondensat. von ungesätt. aliphatischen Aldehyden zu Polyenaldehyden *II* 432.
- Diäthylanilin, Cyclisierung von Isobutenyl-p-kresyl-keton *I* 270.
- Diäthylbenzylamin, Decarboxylierung von Camphocarbonsäure *II* 215.
- Diäthylperoxyd, Mischpolymerisation von SO_2 mit Buten-(2) *I* 457.
- Diäthylquecksilber, Mischpolymerisat. von SO_2 mit Buten-(2) *I* 476.
- Diäthylselenid, Bldg. von Methylmagnesiumjodid aus Methyljodid und Magnesium *II* 131.
- Diäthylsulfid, cis-, trans-Umlagerung einer Platin-Komplexverb. *I* 227.
- hemmender Einfluß bei der Anlagerung von Quecksilberacetat an Styrylcyanid *II* 146.
- Dialursäure, bei Autoxydationen *I* 537.
- Diamine, aromatische, Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 334.
- 2,4-Diamino-azobenzol, Polymerisation von Styrol *I* 436.
- Diazoaminobenzol, Polymerisation von Piperlylen *I* 418.
- Diarylguanidine, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 581.
- Diarylthioharnstoffe, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 572, 581.
- Dibenzothiazylsulfid (Vulkazid DM), Vulkanisationsbeschleunigung *I* 190.
- Dibenzylamin, Verharzungszeit von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
- Dicalciumphosphat, Dehydratation von A. *II* 155.
- Dicarbonate, Esterhydrolyse *II* 328.
- Dichloressigsäure, cis-, trans-Isomerisierung bei cyclischen Ketonen *I* 204.
- Umlagerung von N-Brom-acetanilid *I* 13.
- Racemisierung opt. akt. Ketone *I* 195.
- Polymerisation von Isopren *I* 421.
- — von Acetaldehyd *I* 400.
- Nitramidzerfall *I* 14.
- Didym(III)-oxyd, thermische Zers. von A. *II* 163.
- Dihydroxy-fluor-borsäure, Bldg. von Estern aus Säure und A. *II* 318.
- Diisobutenoxyd (Diisobutylenoxyd) Styrolpolymerisation *I* 317.
- Polymerisation von Furfurylalkohol *I* 432.
- Diisobutenozonid, Polymerisation von 2,3-Dimethylbutadien-1,3 *I* 425.
- — von Styrol *I* 436.
- — von Inden *I* 448.
- — von 1,2-Dimethylbutadien-1,3 *I* 422.
- — von Aldehyden *I* 452, 453.
- Diisobutylamin, Decarboxylierung von Camphocarbonsäure *II* 215.
- Dimagnesiumphosphat, Dehydratation von A. *II* 155.
- Dimethylamin, Bldg. von Alkylolphenolen aus Phenolen und Aldehyden *II* 379.
- Aldolkondensat. mit aliphatischen Aldehyden *II* 370.
- Verharzungszeit von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
- Dimethylanilin, syn-, anti-Umlagerung der Oxime *I* 224.

- Dimethylanilin, Isomerisierung von Tetraphenylbernsteinsäuredinitril *I* 254.
- cis-, trans-Umlagerung der Truxinsäuren *I* 205.
- Decarboxylierung von Phenolcarbonsäuren *II* 215.
- von Camphocarbonsäure *II* 215.
- Kondensat. von 1 Mol Aldehyd mit 2 Mol Keton *II* 434.
- Bldg. von Grignardverbb. aus Magnesium und organischen Halogeniden *II* 131.
- Dimethylglycin, Mutarotation der Glucose *I* 11.
- Dimethylsulfat, Anlagerung von Essigsäure an Acetylen *II* 101.
- Dimethyltellurid, Bldg. von Methylmagnesiumjodid aus Methyljodid und Magnesium *II* 131.
- Di- α -naphthothiazylsulfid Vulkanisationsbeschleunigung *I* 190.
- 2,4-Dinitro-anilin, Polymerisation von Styrol *I* 436.
- 1,3-Dinitro-benzol, Polymerisation von Styrol *I* 436.
- Dinitrobenzole, Polymerisation von Chloropren *I* 427.
- 2,4-Dinitrodiphenylamin, Polymerisation von Styrol *I* 436.
- Dinitro-o-kresol, Polymerisation von Styrol *I* 436.
- 2,4-Dinitro-phenol, Polymerisation von Styrol *I* 436.
- 2,4-Dinitrophenyl-N-dialkyldithiourethane, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 572.
- 2,4-Dinitro-phenylhydrazin, Polymerisation von Styrol *I* 436.
- 2,4-Dinitro-toluol, Polymerisation von Styrol *I* 437.
- Dioxyaceton, Bldg. von Kohlehydraten aus Formaldehyd *II* 388.
- Dioxyfluorborssäure, Anlagerung von Carbonsäuren an Acetylenhomologe *II* 104.
- Diphenyläthylenperoxyd, Polymerisation von Styrol *I* 436.
- Diphenylamin, Anlagerung von Bromwasserstoff an Vinylchlorid *II* 33.
- — — an Methylacetylen *II* 35.
- Decarboxylierung von p-Oxy-phenylalanin *II* 214.
- Diphenylbrommethan, Umlagerung des Thiocarbonilsäure-O-benzhydryl-esters in den S-Ester *I* 294.
- Diphenylbutadiendinatrium, bei sterischen Umlagerungen *I* 109.
- Diphenyldisulfid, bei Autoxydationen *I* 539.
- Diphenylguanidin, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 571.
- Diphenylthioharnstoff, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 571.
- Dipropylamin, Verharzungszeit von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
- α, α' -Dipyridyl, bei Autoxydationen *I* 537.
- Dischwefeldichlorid s. Schwefelchlorür.
- Disulfate, Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 10.
- Bldg. von Äthyläther aus Äthylen und Wasserdampf *II* 48.
- Mutarotation der Glucose *I* 4.
- Disulfide, als Vulkanisationsbeschleuniger *I* 188, *II* 576.
- Disulfite, syn-, anti-Umlagerung bei O-Methyläthern der Aldoxime *I* 222.
- Dithiocarbamate, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 571, 572, 581.
- Dithionsäure, Einfluß auf die Hydratisierungsgeschwindigkeit von Trimethyläthylen *II* 40.
- Dithiosäuren, Beschleunigung der Vulkanisation *II* 576.
- Edelmetalle, Hydrierung von Acetylen zu Äthylen *II* 638.
- Blausäurebldg. durch Oxydation von KW-stoffen + NH_3 *I* 581.
- Eisen, Isomerisierung von Cyclopropan zu Propylen *I* 244.
- — von Pinen zu Dipenten *I* 249.
- Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 338.
- Polymerisation von Äthylen *I* 362.
- — von Vinylbromid *I* 390.
- — von Propen *I* 368.
- — von Isobuten *I* 378.
- — von Acetylen *I* 407, 408.
- Mischpolymerisation von Olefinen zu Treibstoffen *I* 389.
- thermische Zers. von Acetaldehyd *II* 217.
- — — von Ameisensäure *II* 178.
- — — von Essigsäure *II* 209.
- — — von Benzoesäure *II* 211.
- Decarboxylierung von Protocatechusäure *II* 211.
- thermische Zers. von Methylamin *II* 195.
- — — von Azomethan *II* 195.
- bei Autoxydationen *I* 545.
- Hydrierungen *I* 625; *II* 618.
- Darst. für Hydrierung mit H_2 *I* 668, 672.
- Vergiftung bei Verwendung zur Hydrierung *I* 640.
- hydrierendes Cracken *II* 221.
- Hydrierung von CO *I* 744; *II* 619, 631.
- — von Äthylen mit H_2 *I* 678.
- — von Acetylen *I* 681.
- — von Acetylderivaten zu Äthylderivaten *I* 752.
- — von Nitrobenzol *I* 734.
- Kernhalogenierung *II* 230.
- direkte Halogenierung aliphatischer KW-stoffe *II* 231.
- Anlagerung von Chlor an die dreifache Bindung *II* 16.
- Chlorierung von KW-stoffen *II* 619.

- Eisen, Chlorierung von Acetylen zu Acetylentetrachlorid *II* 641.
 — — von Carbonsäuren *II* 619.
 — — von CS_2 zu CCl_4 *II* 648.
 — direkte Bromierung *I* 84.
 — Addition von HBr an Olefine *I* 161.
 — Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure *II* 271.
 — Herstellung von H_2 aus Wassergas *II* 628.
 — Verarbeitung gasförmiger KW-stoffe auf $\text{H}_2 + \text{CO}$ bzw. CO_2 *II* 628.
 — Ammoniaksynth. *II* 620.
 — Bldg. von Diphenylmethan aus Benzol und Benzylchlorid *II* 471.
 — — von Acetaldehyd aus $\text{CH}_4 + \text{CO}$ *II* 393.
 — Überführung von Acetylen in Aceton *II* 617.
 — Keton-Bldg. aus höheren Fettsäuren *II* 511.
 — — — aus Säureanhydriden *II* 513.
 — Bldg. von cyclischen Ketonen aus Dicarbonsäuren *II* 512.
 — — von Blausäure aus KW-stoffen und Stickstoff *II* 548.
 — — — — aus Formamid oder Ammoniumformiat *II* 549.
 — — von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W . *II* 52.
 — — von Essigsäure aus $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ *II* 382.
 — Beschleunigung von Umesterungen *II* 332.
 — Kondensat. von Anilin mit Benzotrichlorid *II* 472.
 — Bldg. von Kohlehydraten aus Formaldehyd *II* 387.
 — — von α -Methyl-fructo-furanosid *II* 314.
 — alkalisiert, Hydrierung von CO *I* 743, 744.
 — + Aluminium-hydrosilicat, Bldg. von Thiophen aus Acetylen und Schwefelwasserstoff *II* 109.
 — reduziertes, Polymerisation von Isobuten *I* 374, 377.
 — — — von Amylen *I* 379.
 — — richtender Einfluß auf die Bromwasserstoffanlagerung an die Doppelbindung *II* 28.
 — s. a. Vanadium-Molybdän-Eisen; Wismut-Molybdän-Eisen.
 Eisen(III)-acetat, basisches, Oxydationen mit H_2O_2 *I* 589.
 Eisenborat, Hydrierung von CO *I* 744.
 Eisen(III)-bromid, Polymerisation *I* 328.
 — — von Cyclopentadien *I* 431.
 — — von Cinnamalfluoren *I* 449.
 — auf Bimsstein, Anlagerung von Bromwasserstoff an Acetylen *II* 34.
 Eisen(II)-chlorid, Umlagerung von 3-Chlor-buten-(1) in 1-Chlor-buten-(2) *II* -29.
 Eisen-(II)-chlorid, Depolymerisation von polymerem Hexamethylsuccinat *I* 467.
 — — fördert die Hydrierung von Aldehyden mit H_2 (+ Pt) *I* 640.
 — Hydrierung von Furfurol *I* 712.
 — Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden *II* 187.
 — Darst. von Tetrazolen aus Ketonen und Stickstoffwasserstoffsäure *II* 561.
 Eisen(III)-chlorid (Eisenchlorid), cis, trans-Umlagerung, Mechanismus *I* 97.
 — Isomerisierung von halogensubstituierten Olefinen unter Wanderung von Halogen *I* 258.
 — — von 3-Chlor-buten-(1) in 1-Chlor-buten-(2) *II* 29.
 — — von 4-Chlor-butadien-(1,2) in 2-Chlor-butadien-(1,3) und von 4-Brom-butadien-(1,2) in 2-Brom-butadien-(1,3) *II* 36.
 — — von o-Kresol zu m- und p-Kresol *I* 250.
 — — bei halogenierten Campherderivaten unter Wanderung von Halogen *I* 257.
 — — von Phenolestern zu Phenolketonen *I* 277.
 — Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
 — syn-, anti-Umlagerung der Oxime *I* 223.
 — Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
 — Polymerisation *I* 328.
 — — von Isobuten *I* 378.
 — — von Chloropren *I* 428.
 — — von Cyclopentadien *I* 431.
 — — von Cyclohexadien-(1,3) *I* 431.
 — — von Inden *I* 447.
 — — von Cinnamalfuoren *I* 449.
 — — von Formaldehyd *I* 400.
 — Depolymerisation von polymerem Hexamethylsuccinat *I* 467.
 — — fördert die Hydrierung von Aldehyden mit H_2 (+ Pt) *I* 640.
 — Dehydratation von Pinakon *II* 174.
 — Wasseranlagerung an tertiäre Acetylenalkohole *II* 64.
 — Wirkungsweise als Halogenüberträger *I* 81.
 — Chlorierung von Methan *II* 648.
 — — von aromatischen KW-stoffen *II* 619.
 — Anlagerung von Chlorwasserstoff an Äthylen *II* 22.
 — — — — an Vinylchlorid *II* 32.
 — Bromwasserstoffanlagerung an die Doppelbindung *II* 27.
 — — an Vinylchlorid *II* 33.
 — Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden *II* 187.
 — — von Chlorwasserstoff aus Benzylchlorid *II* 189.
 — Nitrierung mit Stickoxyden *II* 277
 — Friedel-Craftssche Rk. *II* 491.

- Eisen(III)-chlorid, dehydrierende Kondensat. in der aromatischen Reihe *II* 496.
- Polykondensat. von Benzylhalogeniden *II* 520.
- Bldg. von Olefinen aus Halogenparaffinen, Mechanismus *I* 86.
- Anlagerung von Halogenparaffinen an Halogenolefine, Mechanismus *I* 86.
- Bldg. von Benzylalkohol oder Benzaldehyd aus Benzylchlorid bzw. Benzalchlorid, Mechanismus *I* 86.
- Rk. aliphatischer Alkohole mit HCl *II* 241.
- Einw. von SOCl_2 auf primäre Alkohole *II* 243.
- — von PCl_5 auf A. *II* 243.
- Anlagerung von Phosgen an ungesätt. Alkohole *II* 358.
- — von Phenolen an Olefine *II* 353.
- Kondensat. von Phenolen und Phenoläthern mit aliphatischen Alkoholen *II* 406.
- Methylierung von aliphatischen Alkoholen mit Diazomethan *II* 299.
- Bldg. von Äthern aus Olefinen und Alkoholen *II* 72.
- Hydrolyse von Alkyläthern *II* 302.
- Ätherspaltung durch Säureanhydride, Mechanismus *I* 94.
- Acetolyse des Diäthyläthers *II* 304.
- Acetalbldg. aus Halbacetal und A. *I* 26 Anm. 2.
- Acetalisierung von Aldehyden mit Orthoameisensäureestern *II* 308.
- Polykondensat. von Dibutylformal mit Glykolen *II* 544.
- Bldg. von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 94.
- — — aus Säure und A. *II* 317.
- — von Oxyketonestern aus Säurechloriden und Phenolen *II* 472.
- — von Säurechloriden aus Säuren + SCl_4 *II* 243.
- — von Dialkylanilinen aus Anilin und Alkoholen *II* 263.
- Kondensat. von ungesätt. KW-stoffen mit NH_3 zu Pyridinbasen *II* 564.
- Anlagerung von Methylchlorid an Pyridin *II* 143.
- Bldg. von Kohlehydraten aus Formaldehyd *II* 388.
- — von Glykosiden aus Acetylzuckern und Alkoholen *II* 313.
- — von Oxoniumverbb. $[\text{R}_3\text{O}]\text{FeCl}_4$ aus Äthern, Alkylhalogeniden u. — *II* 143.
- Eisenchloride, Halogenanlagerung an die Doppelbindung *II* 13, 15.
- Eisenfluorid, Anlagerung von Fluorwasserstoff an Äthylen *II* 22.
- Eisenhalogenide, Polymerisation von Isopren *I* 421.
- Kernhalogenierung *II* 230.
- direkte Halogenierung aliphatischer KW-stoffe *II* 231.
- Eisenhalogenide, Chlorierungen *II* 648.
- Eisen(II)-hydroxyd, Hydrolyse von Alkylhalogeniden *II* 248.
- Bldg. von Thiophen aus Acetylen und Schwefelwasserstoff *II* 108.
- Eisen(III)-hydroxyd, Aldolkondensat. *II* 363.
- Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 69.
- Bldg. von Thiophen aus Acetylen und Schwefelwasserstoff *II* 108.
- Eisenjodid, Kernhalogenierung *II* 230.
- Eisenkomplexverbindungen, Autoxydation der Aldehyde *I* 505f.
- — von ungesätt. Fettsäuren *I* 511.
- — von Cystein *I* 517, 518.
- — von Purin und Pyrimidinderivaten *I* 531.
- — der Kohlehydrate *I* 523f.
- Eisenkupfersulfid, Polymerisation von Cyclopentadien *I* 431.
- Eisen-Mangan-Katalysatoren, Acetonbldg. aus A. oder Acetaldehyd *II* 516.
- Eisen(II)-oxyd, thermische Zers. von Ameisensäure *II* 178.
- Ketone aus aliphatischen Monocarbonsäuren *II* 209.
- Eisen(III)-oxyd (Eisenoxyd), Umlagerung von Allylbenzol in Propenylbenzol *I* 230.
- Polymerisation von Butadien-(1,3) *I* 413.
- Cracken von Erdöl *II* 220.
- thermische Zers. von Benzoesäure *II* 211.
- Oxydation von CO mit Wasserdampf *I* 585.
- — von Methan *I* 555, 557.
- — von A. zu Acetaldehyd *I* 558.
- Dehydratation von A. *II* 154, 160.
- Herstellung von H_2 aus Wassergas *II* 628.
- bei der Halogenbest. durch Verbrennung *II* 596.
- Kondensat. von Acetylen mit NH_3 *II* 559.
- Ketone aus aliphatischen Monocarbonsäuren *II* 209.
- Acetonbldg. aus Acetylen *II* 516, 641.
- Bldg. von Diacetonalkohol aus Aceton in der Dampfphase *II* 372.
- Acetaldolbldg. *II* 369.
- Synth. von Blausäure aus cyclischen KW-stoffen + NH_3 *II* 548.
- Kondensat. von Aldehyden mit Ammoniak zu Pyridinderivaten *II* 563.
- Eisenoxyde, Oxydation von Olefinen in der Gasphase *I* 562.
- Anlagerung von Chlor an die dreifache Bindung *II* 18.
- Kondensat. von Acetylen zu Aceton *II* 617.
- Ketonbldg. aus Säuren *II* 508.
- Bldg. von aliphatisch-aromatischen Ketonen aus Säureanhydriden *II* 513.

- Eisenoxyde, Überführung von Nitrilen in Säureamide *II* 68 Anm. 3, 69, 70.
 — Kondensat. von ungesätt. KW-stoffen mit NH_3 zu Pyridinbasen *II* 564.
- Eisenphosphat, Hydrierung von CO *I* 744.
 — Synth. von Blausäure aus cyclischen KW-stoffen + NH_3 *II* 548.
- Eisenphthalocyanin, Autoxydation von Hydroaromaten und Terpenen *I* 497, 499.
 — Oxydation von Luminol mit H_2O_2 *I* 592.
- Eisen(II)-salze, Oxydation mit H_2O_2 *I* 590.
 — — mit Persulfat *I* 596.
 — — von Mannit zu Fructose und Mannose *I* 602.
 — — von Acetaldehyd zu Essigsäure *II* 640.
- Eisen(III)-salze (Eisensalze), Aktivierung von Sauerstoff im Licht *I* 152.
 — Oxydation mit H_2O_2 *I* 590.
 — Entfärbung von Farbstoffen mit H_2O_2 *I* 592.
 — Oxydation mit Persulfat *I* 596.
 — Paraffinoxydation *I* 496.
 — Autoxydation mehrwertiger Alkohole *I* 502.
 — — der Polyphenole *I* 527f.
 — — von Diäthyläther *I* 501.
 — — der Thiole *I* 516.
 — — der Aldehyde und Ketone *I* 504ff.
 — — gesätt. Fettsäuren *I* 507.
 — — ungesätt. Fettsäuren *I* 510.
 — — der Thiolcarbonsäuren *I* 516.
 — — der Kohlehydrate *I* 522f.
 — — von Lecithin *I* 513.
 — Wasseranlagerung an Vinylacetylen *II* 65.
 — Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure *II* 271.
 — Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen *II* 638.
 — Esterbldg. aus Alkylhalogenid und organischen Säurealkalisalzen *II* 318.
 — Bldg. von Benzoesäureanhydrid aus Benzotrchlorid und W. und aus Benzoesäure *II* 341.
- Eisensilicat, Oxydation von Benzol, Phenol oder Furfurol zu Maleinsäure *I* 568.
- Eisen(II)-sulfat, Depolymerisation von polymerem Hexamethylensuccinat *I* 467.
 — Oxydationen mit H_2O_2 *I* 589.
 — Acetalbldg. aus Halbacetal und A. *I* 26 Anm. 2.
- Eisen(III)-sulfat, Acetalisierung *II* 306.
- Eisensulfat, Oxydationen durch aromatische Nitroverb. *I* 798.
 — beim Kjeldahlverfahren *II* 610.
- Eisen(II)-sulfid (Eisensulfid), Polymerisation von Cyclopentadien *I* 332, 431.
 — Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus organischen Schwefelverb. *II* 197.
- Eisensulfid, Bldg. von Mercaptanen und Sulfiden aus ungesätt. Verb. und Schwefelwasserstoff *II* 106; vgl. 110.
 — — — aus H_2S und Thioäthern *II* 282.
 — Kondensat. von C_2H_2 mit H_2S zu Thiophen *II* 568.
 — vgl. a. Schwermetallsulfide.
- Eisenvanadat, Oxydation von Methan zu Formaldehyd *I* 558.
 — — von Olefinen in der Gasphase *I* 562.
 — — von Petroleumcrackgasen zu Maleinsäure und anderen Produkten *I* 568.
 — Bldg. von Citronensäure aus Petroleumcrackgasen *I* 570.
- Eisenverbindungen, Oxydationen mit HNO_3 und Stickoxyden *I* 602.
 — Anlagerung von Chlor an die dreifache Bindung *II* 16.
 — — von Schwefelsäure an Äthylen *II* 117.
 — Erhöhung der Absorptionsfähigkeit von Olefinen durch Säuren *II* 42.
 — Bldg. von Acetaldehyd und Essigsäure aus Acetylen *II* 58ff.
 — — von Aminen aus Alkoholen oder Phenolen und Ammoniumchlorid *II* 263.
- Eisessig s. Essigsäure.
- Entladungen, elektrische, Chlorierung von Methan mit SO_2Cl_2 in der Dampfphase *II* 237.
- Eosin, Autoxydation von Brenzweinsäure unter Einfluß von Licht *I* 507.
- Erdalkaliacetate, Oxydationen mit Persäuren *I* 596.
- Erdalkalialkoholate, Aldolkondensat. *II* 363.
- Erdalkaliborate, Oxydation von Kresolen zu Salicylaldehyd und Salicylsäure *I* 572.
 — — von o-Kresol *I* 561.
 — — von Eugenol oder Isoeugenol *I* 562.
- Erdalkalicarbonate, partielle Racemisierung bei den Zuckern *I* 207.
 — Decarboxylierung von Carbonsäuren *II* 617.
- Erdalkalichlorate, Oxydation von Kresolen zu Salicylaldehyd und Salicylsäure *I* 572.
 — — von o-Kresol *I* 561.
 — — von Eugenol oder Isoeugenol *I* 562.
- Erdalkalichloride, Bldg. von Essigsäureanhydrid *II* 339.
- Erdalkalihalogenide, Racemisierung opt. akt. Halogenverb. *I* 201.
- Erdalkalihydroxyde, Bldg. von Essigsäure aus CH_4 + CO_2 *II* 382.
 — — von Vinyläthern und Acetalen aus Acetylen und Alkoholen oder anderen hydroxylhaltigen, organischen Verb. *II* 84.
 — — von Mercaptanen und Sulfiden aus ungesätt. Verb. und Schwefelwasserstoff *II* 106.

- Erdalkalihydroxyde, Anlagerung von Mercaptanen an Acetylen *II* 112 Anm. 6.
 — Aldolkondensat. *II* 363.
 — Esterhydrolyse *II* 328.
- Erdalkalioxyde, Decarboxylierung von Carbonsäuren *II* 617.
 — Anlagerung von Mercaptanen an Acetylen *II* 112 Anm. 6.
 — Aldolkondensat. *II* 363.
- Erdalkaliphosphate, Oxydation von Kresolen zu Salicylaldehyd und Salicylsäure *I* 572.
 — — von o-Kresol *I* 561.
 — — von Eugenol oder Isoeugenol *I* 562.
- Erdalkalisulfate, Oxydation von Kresolen zu Salicylaldehyd und Salicylsäure *I* 572.
 — — von o-Kresol *I* 561.
- Erdalkalisulfide, Rk. von Acetylen mit Schwefelwasserstoff *II* 108.
 — Anlagerung von Mercaptanen an Acetylen *II* 112 Anm. 6.
- Erdkaliwismutate, Oxydation von Kresolen zu Salicylaldehyd und Salicylsäure *I* 572.
 — — von o-Kresol *I* 561.
- Erdboden, Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 69.
- Erden, saure, Polymerisation von Camphen und Fenchon *I* 379.
 — seltene, thermische Zers. von A. *II* 163.
 — — Oxyde und Phosphate, Synth. von Blausäure aus cyclischen KW-stoffen + NH_3 *II* 548.
- Essigester s. Essigsäureäthylester.
- Essigsäure (Eisessig), Isomerisierung von halogensubstituierten Olefinen¹ unter Wanderung von Halogen *I* 258.
 — — von α -Pinen unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts *I* 248.
 — — von Dialkylvinylcarbinolen zu β , β -Dialkyl-allyl-alkoholen *I* 260.
 — Umwandlung von Linalool in Geraniol und Nerol *I* 260.
 — Isomerisierung von Citronellal zu Isopulegol *I* 269.
 — Pinakolinumlagerung *II* 199.
 — cis-, trans-Isomerisierung bei cyclischen Ketonen *I* 203.
 — Isomerisierung von Pseudojonon zu α - und β -Jonon *I* 253.
 — — bei halogenierten Campherderivaten unter Wanderung von Halogen *I* 257 Anm. 2.
 — syn-, anti-Umlagerung der Oxime *I* 222, 223.
 — Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
 — Cyclisierung von Dimethylketazin *I* 278.
 — Isomerisierung bei Essigsäureestern unter Wanderung der Gruppe $\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ *I* 264.
- Essigsäure, Isomerisierung von Salicylsäure-benzoylamid zu O-Benzoylsalicylsäureamid *I* 300.
 — — von N-Chlor-acetanilid zu o- und p-Chlor-acetanilid *I* 280.
 — — von N-Brom-acetanilid *I* 13.
 — — von 2-Amino-diphenyläther-Derivaten zu 2-Oxy-diphenylamin-Derivaten *I* 297.
 — — von N-Aryl-rhodanacetamiden zu 3-Aryl-pseudothiohydantoinen *I* 301.
 — — von Carbanilsäureestern von 2-Amino-phenolen zu Diarylharnstoffderivaten *I* 299.
 — Umlagerung des Thiocarbanilsäure-O-benzhydrylestern in der S-Ester *I* 294.
 — — von O-Acyl-salicylaldehyd-phenylhydrazon in Salicylaldehyd-acyl-phenylhydrazon *I* 299.
 — — von Hydrazobenzol in Benzidin *I* 287.
 — von Diazoaminobenzol in 4-Aminoazobenzol *I* 291.
 — von Thioxanthen-S-oxyd in 9-Oxythioxanthen *I* 272.
 — von Phenthiazin-9-oxyd in 2-Oxyphenthiazin *I* 272.
 — von 2,4,5,7 (?)-Tetrachlor-phenthiazin-9-oxyd in 2,4,5,7 (?)-Tetrachlorphenazthioniumhydroxyd *I* 272.
 — Chinatoxine aus Chinalalkaloiden *I* 271.
 — Mutarotation der Glucose *I* 4.
 — Polymerisation von Isopren *I* 420.
 — — von Vinylacetylen *I* 459.
 — — von Limonen *I* 464.
 — — von Styrol *I* 433.
 — — von 2-Alkoxybutadienen-(1,3) *I* 429.
 — — von α -Naphthochinon *I* 456.
 — Mischpolymerisation von Äthylenen mit Skatol *I* 469.
 — Oxydationen mit H_2O_2 in *I* 595.
 — Lösungsm. bei der Hydrierung mit H_2 *I* 634.
 — Wasseranlagerung an Olefine *II* 37.
 — — an Trimethyläthylen *I* 32; *II* 40.
 — — an Vinylacetylen *II* 65.
 — — an Terpene *II* 49.
 — — an tertiäre Acetylenalkohole *II* 63.
 — — an Nitrile *II* 66, 69.
 — direkte Bromierung von aliphatischen Verbb. und Seitenketten *II* 233.
 — Bromwasserstoffanlagerung an die Doppelbindung *II* 27.
 — Jodierung von Aceton *I* 49.
 — Anlagerung aromatischer KW-stoffe an Styrol *II* 354 Anm. 9.
 — — von Phenolen an Olefine *II* 353.
 — Bldg. von Oxäthylsulfid aus Octylen und Oxäthylmercaptan *II* 110.
 — Anlagerung von Formaldehyd an Styrole und Terpene *II* 358.

- Essigsäure, Kondensat. von β -Naphthol mit Formaldehyd zu Methylen-di- β -naphthol *II* 527.
- intramolekulare Kondensat. von aliphatischen, ungesätt. Ketonen *II* 431.
- Polykondensat. von Chinonen *II* 519.
- Anlagerung aromatischer KW-stoffe an Phenylisocrotonsäure *II* 354 Anm. 11.
- Glykolsäureester aus Diazoessigester *II* 192.
- Kondensat. von Orthocarbonsäureestern mit Cycloammoniumsalzen *II* 467.
- Bldg. von Indol-N-propionsäurenitril aus Indol und Acrylsäurenitril *II* 121.
- Essigsäureäthylester (Essigester), als förderndes Lösungsm. bei der Wurtz-schen Synth. *II* 499.
- Lösungsm. bei der Hydrierung mit H_2 *I* 634.
- Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid), Aktivierung der C—N-Bindung *I* 94.
- Wanderung der Hydroxylgruppe bei Acetylenalkoholen *I* 261.
- Isomerisierung von Dialkylvinylcarbinolen zu β, β -Dialkyl-allyl-alkoholen *I* 260.
- Umwandlung von Linalool in Geraniol und Nerol *I* 260.
- Isomerisierung von Citronellal zu Isopulegol *I* 268.
- — von Nitrosophenol zu Chinnoxim *I* 266.
- Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
- stereoisomere Umlagerung bei der α, α' -Dimethyl-tricarballylsäure *I* 205.
- Isomerisierung bei Essigsäureestern unter Wanderung der Gruppe $\cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *I* 264.
- bei Säureanhydriden von δ -Aldehydo-carbonsäuren *I* 296.
- — von 2-Aryl-thiosemicarbaziden zu 1-Aryl-thiosemicarbaziden *I* 303.
- von Azoxybenzol zu 2-Oxyazobenzol *I* 284.
- Verschiebung der Doppelbindung in ungesätt. Lactonen *I* 235.
- Polymerisation von Styrol *I* 433.
- — von Phenylpropionsäure *I* 463.
- — von Menthenoxyd *I* 466.
- Dehydratation von Pinakon *II* 174.
- Wasseranlagerung an tertiäre Acetylenalkohole *II* 63.
- Nitrierung *II* 272.
- Aldolkondensat. *II* 363.
- — von Malonsäure oder Methylmalonsäure mit Benzaldehyd oder Aceton *II* 375.
- — von Aldehyden mit Bernsteinsäure und Brenztraubensäure *II* 375.
- Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit Phenylessigsäure oder mit Hippursäure *II* 439.
- Essigsäureanhydrid, Kondensat. von Aldehyden mit N-haltigen Heterocyclen *II* 429.
- — von Phenylacetaldehyd mit Glyoxylsäureester-halbacetal *II* 469.
- — von Orthocarbonsäureestern mit akt. Methylengruppen *II* 465, 466.
- — — mit Cycloammoniumsalzen *II* 467.
- Farbstoffe, organische, Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 337.
- fluoreszierende, Aktivierung des Sauerstoffs im Licht *I* 152.
- Feldspat, Oxydation von Anthracendampf *I* 564.
- Ferrisalze s. Eisen(III)-salze.
- Ferrosalze s. Eisen(II)-salze.
- Ferrum reductum s. Eisen, reduziertes.
- Feuchtigkeit s. Wasser.
- Floridin (Floridaerde), Gleichgewichte zwischen aliphatischen Allenen, Dienen und Acetylenen *I* 240.
- Isomerisierung von tert.-Butylallen in Tetramethylallen *I* 244.
- Umlagerung von Hexadien-(1,5) in Hexadien-(2,4) *I* 240.
- — von 1-Vinyl-cyclohexen-(3) in 1-Äthyliden-cyclohexen-(2) *I* 236.
- — von Limonen in Isolimonen *I* 236.
- — von N-Alkyl-anilinen *I* 286.
- Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
- Polymerisation von Olefinen *I* 331f.
- Klassifizierung der Polymerisationsfähigkeit der Olefine durch — *I* 371, 377.
- Polymerisation von Propen *I* 367.
- — von Buten-(2) *I* 372.
- — von Isobuten *I* 374, 377.
- — von Isopropyläthylen *I* 371.
- — von 2-Methyl-buten-(1) *I* 379.
- — von Trimethyläthylen *I* 380.
- — von 2,4,4-Trimethylpenten-(1) *I* 379.
- — von 2,4,4-Trimethyl-penten-(2) *I* 381.
- — von Butadien-(1,3) *I* 414.
- — von Isopren *I* 422.
- — von asymmetrischen Dimethylallen *I* 458.
- — von Diallyl und Diisobutenyl *I* 464.
- — von 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) *I* 425.
- — von 1,1,4,4-Tetramethyl-butadien-(1,3) bzw. 2,5-Dimethyl-hexadien-(2,4) *I* 426.
- — von Camphen und Fenchon *I* 379.
- — von Pinen *I* 396.
- — von dimerem Cyclohexadien *I* 432.
- — von Propenyl- und Isopropenylbenzol *I* 440.
- — von 1-Vinyl-naphthalin und Homologen *I* 443.
- — von α, α -Diphenyl-äthylen *I* 444.

- Floridin, Polymerisation von Anethol *I* 442.
 — Mischpolymerisation von Methylbutenen *I* 383.
 — Bldg. von Butadien aus A. *II* 506.
 Fluorwasserstoff (Flußsäure), Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 281.
 — Isomerisierung von Phenolestern zu Phenolketonen *I* 277.
 — — von Phenolsulfonsäureestern zu p-Oxy-sulfonen *I* 277.
 — Anlagerung von Fluor an die Doppelbindung *II* 12.
 — Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure *II* 271.
 — Sulfonierung aromatischer Verbb. mit konzentrierter oder rauchender H_2SO_4 *II* 286.
 — Alkylierungen von aromatischen KW-stoffen *II* 401.
 — — durch Äther *II* 469.
 — Friedel-Craftssche Rk. *II* 492.
 — Anlagerung aromatischer KW-stoffe an Olefine *II* 352.
 — — von Phenolen an Olefine *II* 353.
 — Bldg. von Diphenylmethan aus Benzol und Benzylchlorid *II* 492.
 — Kondensat. von Alkoholen mit aromatischen Verbb. *II* 405, 406, 407.
 — — von Phenanthren mit Acrolein zu Perylen *II* 411.
 — intramolekulare Kondensat. von aromatischen Carbonsäuren zu cyclischen Ketonen *II* 422.
 — Kondensat. von aliphatischen Carbonsäuren mit Benzol-KW-stoffen zu Alkyl-aryl-ketonen *II* 421.
 — Bldg. von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 92.
 — — — — aus Säure und A. *II* 317.
 Formaldehyd, Additionsverb. mit H_2O_2 als Wasserstoffacceptor *I* 152.
 — Oxydation von Anilin mit Permanganat zu Nitrosobenzol *I* 603; s. a. Sachverzeichnis.
 Formamid, Rk. von Ketonen mit Diazomethan *II* 502.
 — — von Aceton mit Diazomethan *I* 91.
 Formiate, Ätherbldg. aus Alkoholen *II* 294.
 — Mutarotation der Glucose *I* 11.
 Frankonit, Umlagerung von N-Alkylanilinen *I* 286.
 Fructose, Bldg. von Kohlehydraten aus Formaldehyd *II* 388.
 Fullererde, Isomerisierung von α -Pinen unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts *I* 248, 249.
 — Umlagerung von β -Pinen in α -Pinen *I* 236.
 — — von Alkylphenyläthern in Alkylphenole *I* 273.
 — Polymerisation von Pinen *I* 397.
 — bei Autoxydationen *I* 548.
 — Anlagerung von Olefinen aneinander *II* 346.
 Fullererde, Anlagerung aromatischer KW-stoffe an Olefine *II* 352.
 — — von Phenolen an Olefine *II* 353.
 — s. a. Hydrosilicate.
 Gadolinium(III)-oxyd, thermische Zers. von A. *II* 163.
 Gallium(II)-chlorid, Friedel-Craftssche Rk. *I* 104; *II* 491.
 Glanzkohle s. Kohle.
 Glas, Isomerisierung von Alkylhalogeniden unter Wanderung von Halogen *I* 255.
 — — von α - und β -Pinen unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts *I* 249.
 — — von Isopulegol zu Citronellal *I* 269.
 — Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
 — bei Autoxydationen *I* 548.
 — Polymerisation von Äthylen *I* 355.
 — — von Isobuten *I* 375.
 — — von 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) *I* 424.
 — — von Vinylacetat *I* 392, 393.
 — Dehydratation von A. *II* 154.
 — — von Carbonsäureamiden *II* 179.
 — Abspaltung von Kohlenoxyd bei Glyoxylsäurederivaten *II* 210.
 — polarer Einfluß der Glaswand bei der Halogenanlagerung an Äthylen *II* 14.
 — Bldg. von α -Methyl-fructofuranosid *II* 314.
 — alkoholische Rohrzuckerspaltung *II* 315.
 Glucose, Formaldehydkondensat. zu Zuckern *I* 186.
 Glutaminsäure, Mutarotation der Glucose *I* 11.
 Glutathion, SH.— bei Autoxydationen *I* 539.
 Glycerin, Isomerisierung von 2-Aminodiphenyläther-Derivaten zu 2-Oxydiphenylamin-Derivaten *I* 297.
 — Verh. bei der Formaldehydkondensat. *I* 185.
 — Ameisensäure aus Oxalsäure *II* 213.
 Glycerinaldehyd, Formaldehydkondensat. zu Zuckern *I* 185.
 Glykokoll (Glycin), Decarboxylierung *I* 178.
 — — von Brenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure *II* 214.
 Glykol, Bldg. von Dibenzylläther aus Benzylchlorid und Ätznatron *II* 295.
 Glykolaldehyd, Formaldehydkondensat. zu Zuckern *I* 185.
 Glykolsäure, Dehydratation von A. *II* 172.
 — Mutarotation der Glucose *I* 11.
 Glykolsäurenaphthylamide, Esterverseifung *I* 182.
 Gold, Aktivierung von Silberkontakten *I* 556.
 — thermische Zers. von Acetaldehyd *II* 217.
 — bei Autoxydationen *I* 545.

- Gold, Dehydrierung von Ameisensäure *II* 178.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 625.
 — von Nitrobenzol *I* 734.
 — Hydrolyse von Polyhalogenverb. mit Mineralsäuren *II* 248.
 — Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden *II* 188.
 — Bldg. von Blausäure aus cyclischen KW-stoffen + NH_3 *II* 548.
 — von Acetonitril aus Acetylen und NH_3 *II* 553.
 Gold(III)-chlorid, Umlagerung von 4-Chlor-butadien-(1,2) in 2-Chlor-butadien-(1,3) *II* 36.
 — Dehydratation von A. *II* 164.
 — Bldg. von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 94.
 Graphit, Dehydratation von A. *II* 154.
 — von Carbonsäureamiden *II* 179.
 — direkte Halogenierung in der Gasphase *II* 234.
 — Gefäßmaterial bei der technischen Acetanhydridsynth. *II* 340.
 Grignardverbindungen s. Organomagnesiumverb.
 Guajacol, Polymerisation von Styrol *I* 439.
 Guanidin, Bldg. von Guanidinessigsäureestern aus Cyanamid und Glykokollestern *II* 127.
- Häm (Chlorhäm), Autoxydation ungesätt. Fettsäuren *I* 512.
 — von Brenzweinsäure *I* 507.
 — von Carotinoiden *I* 514.
 — von Ascorbinsäure *I* 525.
 — von Ergosterin *I* 500.
 — Oxydation von Luminol mit H_2O_2 *I* 592.
 Hämochromogene Autoxydation von Ascorbinsäure *I* 525.
 Hämoglobin (Blut), Oxydation von Luminol mit H_2O_2 *I* 592.
 Hafnium(IV)-chlorid, Anlagerung aromatischer KW-stoffe an Äthylen *II* 351.
 — Kondensat. von Olefinen mit aromatischen KW-stoffen *I* 98.
 Hafniumhalogenide, Alkylierung von aromatischen KW-stoffen durch Olefin *I* 386.
 Halogenalkyle s. Alkylhalogenide.
 Halogene (und Halogenionen), cis-trans-Umlagerung, Mechanismus *I* 97.
 — Isomerisierung bei 2,4-, 2,6- und 2,4,6-brom-substituierten Diazoniumchloriden *I* 290.
 — Racemisierung opt. akt. Halogenverb. *I* 201.
 — opt. akt. Ammoniumsalze *I* 221.
 — opt. akt. Sulfonium- (Selenonium-, Telluronium-) Salze *I* 226.
 — Polymerisation von Chloropren *I* 428.
 — von Decanal *I* 402.
- Halogene, Polymerisation von Cyanameisensäureestern *I* 410.
 — Oxydation von KW-stoffen zu Aldehyden *I* 557.
 Halogenverb., Einführung von Carboxylgruppen *II* 649.
 Halogenwasserstoffe, Polymerisation von Isobuten *I* 375.
 Harnstoff, Polymerisation von Butadien-1,3 *I* 416.
 — Beschleunigung der Mutarotation der Zucker *I* 211.
 Hepten, Polymerisation *I* 371.
 Heptylidenanilin, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 571.
 Heterocyclen, als Vulkanisationsbeschleuniger *II* 622.
 Hexamethylentetramin, Verharzungszeit von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
 — Vulkanisationsbeschleunigung *II* 571.
 Hexan, Methylierung von aliphatischen Alkoholen mit Diazomethan *II* 299.
 Hexonbasen, bei Autoxydationen *I* 537.
 Hexosen, Bldg. von Kohlehydraten aus Formaldehyd *II* 388.
 Hippursäure, Mutarotation der Glucose *I* 11.
 Histidin, bei Autoxydationen *I* 537.
 — Mutarotation der Glucose *I* 11.
 Holzkohle, thermische Zers. von Ameisensäure *II* 178.
 — gemeinsame Oxydation von Ammoniak und Methan zu Blausäure *I* 581.
 — Anlagerung von Chlor an die dreifache Bindung *II* 16.
 — Ketonbldg. aus Säuren *II* 511.
 — s. a. Kohle.
 Hopcalit, bei Autoxydationen *I* 548.
 Hopcalite I, Oxydation von CO durch Luftsauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur *I* 586.
 Hopcalite II, Oxydation von CO durch Luftsauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur *I* 586.
 Hydrazin, Polymerisation von Butadienen *I* 430.
 — Hydrolyse der Amide *II* 253.
 Hydrazobenzol, Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 337.
 — Polymerisation von Styrol *I* 436.
 Hydrierungskatalysatoren, Darst. *I* 658.
 — Umlagerung von Isoborneol in Borneol *I* 210.
 Hydrochinon, Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 336, 340f., 343.
 — Polymerisation von Isopren *I* 422.
 — von Diacetylen *I* 463.
 — von Styrol *I* 316, 435, 439.
 — Hemmung der Wärmepolymerisation des Styrols in Gegenwart von O_2 *I* 158.
 — der Polymerisation von Vinyläthylmethyläthylcarbinol *I* 461.

- Hydrochinon, Verhinderung der Addition von Thioglykolsäure an Styrol und Isobutylen *I* 162.
- Hydrosilicate, hochporöse, Anlagerung aromatischer KW-stoffe an Olefine *II* 352.
- — — — an Äthylen *II* 351.
- Hydroxonium-Ion, Jodierung von Aceton *I* 49.
- Mutarotation der Glucose *I* 4, 45.
- s. a. Proton, Säuren, Wasserstoffion.
- Hydroxopentamminkobalti s. Kobaltkomplexsalze.
- Hydroxopentaquochromi-s. Chrom-Komplexsalze.
- Hydroxylium, Aktivierung der C—C-Doppelbindung, Mechanismus *I* 96.
- Umwandlung der Farbbasen der Triamino-triphenyl-carbinole in Carbinolbasen *I* 285.
- Racemisierung *I* 22.
- Mutarotation der Glucose *I* 4.
- Autoxydation von Polyphenolen *I* 527.
- — von Leukofarbstoffen *I* 529.
- — von Ascorbinsäure *I* 525.
- — der Kohlehydrate *I* 522.
- Hydrolyse und Olefinbildg. der Alkylhalogenide *I* 29.
- Kerndeuterierung des Phenols *I* 35.
- Jodierung von Aceton *I* 49.
- Hydrolyse von β -Diketonen *I* 38.
- — der Säureanhydride *I* 14.
- — der Säurechloride *I* 37.
- — der Säureamide *I* 37.
- Säurespaltung der β -Ketonsäureester *I* 38.
- s. a. Alkalihydroxyde, Basen.
- Hydroxylienkonzentration, Einfluß auf die Polykondensat. von Harnstoff mit Formaldehyd *II* 538.
- Infusorienerde, Dehydratation α, α -disubstituierter Phenyläthylalkohole *II* 206.
- Inhibitole s. Stabilisatoren.
- Inhibitoren s. Stabilisatoren.
- OH-Ionen s. Hydroxylienen.
- H-Ionenkonzentration s. Wasserstoffionenkonzentration.
- Iridium, Darst. für Hydrierungen mit H_2 *I* 659.
- Synth. von Blausäure aus cyclischen KW-stoffen + NH_3 *II* 548.
- Iridium(IV)-oxyd, Dehydrierung von Ameisensäure *II* 178.
- Iridiumverb., Erhöhung der Absorptionsfähigkeit von Olefinen durch Säuren *II* 42.
- Isatin, als Dehydrasemodell *I* 179.
- bei Autoxydationen *I* 536.
- Abbau von α -Aminosäuren zu Aldehyden *I* 179.
- Isatincarbonsäuren als Dehydrasemodelle *I* 181.
- Isoamylamin, Decarboxylierung von Camphocarbonsäure *II* 215.
- Isoamylnitrit, Mischpolymerisat. von SO_2 mit Buten-2 *I* 476.
- Isobuten (Isobutylen), Regulator bei der Polymerisation von Butadien durch Natrium *I* 132.
- Isopropylmagnesiumbromid, Esterkondensat. *II* 454.
- Isopropylmagnesiumchlorid, Aldolkondensat. von Methylisopropylketon *II* 373.
- Istolilben, Alkaliaddukte bei sterischen Umlagerungen *I* 108.
- Japanische saure Erde, Umwandlung von Linalool in Geraniol und Nerol *I* 260.
- — — von Citronellal in Isopulegol *I* 269.
- — — Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
- — — thermische Zers. aliphatischer Äther *II* 181.
- — — — von Ketoximen *II* 179.
- — — — Dehydratation von primären aliphatischen Alkoholen *II* 162.
- — — — von Cyclohexanol *II* 176.
- — — — von d-Borneol *II* 208.
- — — — von l-Menthol *II* 208.
- — — — von Terpeneol *II* 208.
- — — — von Terpinhydrat *II* 207.
- — — — Cyclohexen und Methylcyclopentan aus Cyclohexylamin *II* 196.
- Jod, Umwandlung des gelben Phosphors in roten, Theorie *I* 80.
- Umlagerung von 3,4-Bis-[4-methoxyphenyl]-penten-(2) in das entsprechende Penten-(3)-derivat *I* 231.
- — von S-Alkyl-2-mercapto-benzthiazolen in 3-Alkyl-benzthiazol-thione *I* 298.
- cis-,trans-Umlagerung bei Polyenverb. *I* 220.
- — von α, β -Dichlor-äthylen *I* 214.
- — bei aromatischen Äthylenderivaten *I* 215.
- — von Stilben *I* 213.
- — von Crotonsäure *I* 215.
- — der Zimtsäure *I* 216.
- — bei substituierten Zimtsäuren und Furfuracrylsäure *I* 217.
- — der Maleinsäureester in Fumarsäureester *I* 219.
- syn-, anti-Umlagerung bei O-Methyläthern der Aldoxime *I* 222.
- sterische Isomerisation von Hydrazonen *I* 225.
- Stabilisatorwrg. bei Polymerisationen *I* 338.
- Polymerisation von α, α -Dichlor-äthylen *I* 391.
- — von Vinylbromid *I* 390.
- — von Chloropren *I* 428.
- — von α, α -Diphenyl-äthylen *I* 444.

- Jod, Polymerisation von Isosafrol *I* 442.
 — — von Furfurylalkohol *I* 432.
 — — von Vinyläther *I* 391.
 — — von 2-Alkoxy-butadienen-(1,3) *I* 429.
 — — von 4-Methoxy-styrol *I* 439.
 — — von Isoeugenolmethyläther *I* 443.
 — thermische Zers. aliphatischer Äther *II* 180.
 — — — von Aldehyden *II* 218.
 — — — von Aceton *II* 219.
 — — — von Ameisensäuremethylester *II* 217.
 — — — von Essigsäuremethylester *II* 184.
 — Oxydation von Olefinen mit Perbenzoesäure *I* 596.
 — — von Ameisensäure und von Oxalsäure *I* 600.
 — — von Cystein zu Cysteinsäure mit Thallium(III)-sulfat *I* 603.
 — Dehydratation von tert.-Amylalkohol *II* 172.
 — Wirkungsweise als Halogenüberträger *I* 81.
 — Chloranlagerung an die Doppelbindung *II* 13.
 — — an die dreifache Bindung *II* 16.
 — Chlorierung mit Chlorstickstoffverb. *II* 236.
 — — mit SbCl_5 *II* 238.
 — direkte Kernchlorierung, direkte Chlorierung aliphatischer Verb. *II* 232.
 — Chlorierung von aromatischen KW-stoffen *II* 619.
 — — von Essigsäure *II* 232.
 — direkte Bromierung *I* 84.
 — Bldg. von Bromiden aus Nitroverb. und Br_2 *II* 245.
 — Jodwasserstoffanlagerung an Olefine *II* 27.
 — direkte Fluorierung *II* 232.
 — Nitrierung mit SO_2 und konz. HNO_3 bzw. mit Nitrosulfonsäure *II* 272.
 — Sulfonierung aromatischer Verb. mit konzentrierter oder rauchender H_2SO_4 *II* 286.
 — Grignardierung *II* 132.
 — Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
 — Rk. von Alkyljodid mit Fluorverb. *II* 239.
 — Selbstkondensat. von Ketonen *II* 435.
 — Umaminierung *II* 266, 267.
 — Alkylierung von NH_3 oder Aminen mit Chlorverb. *II* 259.
 — Bldg. von Dialkylanilinen aus Anilin und Alkoholen *II* 263.
 — — von Aminothiophenolen bzw. -thioäthern aus aromatischen Äthern und S *II* 279.
 — Kondensat. von p-Phenetidin mit Aceton zu einer Schiffschen Base *II* 555.
 — N-Abspaltung aus Diazofluoren *II* 500.
 — Darst. von Glykosiden *II* 312.
- Jodoxyde, Oxydation von CO zu CO_2 *II* 602.
 Jodwasserstoff (Jodwasserstoffsäure), Isomerisierung von Rubenen (Tetraarylnaphthacenen) zu Pseudoderivaten *I* 250.
 — — von Pseudojonon zu α - und β -Jonon *I* 253.
 — — von Tetraphenyläthylenoxyd zu Triphenylmethyl-phenyl-keton *I* 263.
 — Pinakolinumlagerung *II* 199.
 — Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure *I* 218.
 — Racemisierung einer opt. akt. Oxocarbonsäure *I* 197.
 — — opt. akt. Carbonsäuren, welche im Molekül eine Sulfongruppe enthalten *I* 198.
 — Polymerisation von Styrol *I* 433.
 — — von 3-Phenyl-inden *I* 448.
 — Red. von Olefinen *I* 778.
 — — von Oxygruppen *I* 777f.
 — — von Ketogruppen *I* 777f.
 — — von Carbonsäuren zu KW-stoffen *I* 778.
 — — von Sulfonsäureamiden *I* 778.
 — — von Azobenzol zu Benzidin *I* 779.
 — — von Arsonsäuren *I* 779.
 — Anlagerung von W. an Terpene *II* 49.
 — — — an Nitrile *II* 66.
 — Dehydratation von Dimethyläthylcarbinol *II* 176.
 — — von ungesätt. Alkoholen und Glykolen *II* 172.
 — — von Pinakon *II* 174.
 — Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
 — intramolekulare Kondensat. von aromatischen Carbonsäuren zu Phenolacetaten *II* 423.
 — s. a. Halogenwasserstoff(säure).
- Kalikalk, Umlagerung von Allylbenzol und Allylphenolalkyläthern in die entsprechenden Propenylderivate *I* 230.
 Kalium, bei sterischen Umlagerungen *I* 106.
 — cis-, trans-Umlagerung von Stilben *I* 213.
 — — bei cyclischen Dicarbonsäureestern *I* 205.
 — Umlagerung der Maleinsäureester in Fumarsäureester *I* 219.
 — Racemisierung opt. akt. Alkohole *I* 202.
 — Polymerisation von Butadien-(1,3) *I* 413.
 — — von Isopren *I* 418, 420.
 — — von Styrolen *I* 127 Anm. 1.
 — — von Äthylenoxyd *I* 465 Anm. 3, 466.
 — Anlagerung von Ammoniak, Aminen und heterocyclischen Iminen an Vinylsulfoxyde und Vinylsulfone *II* 122.
 — Esterkondensat. *II* 447, 451.

- Kaliumacetat, Bldg. von Formamidderivaten aus CO, NH₃ und einem A. *II* 550.
- Acetonbldg. aus Essigsäureanhydrid *II* 513.
- s. a. Alkaliacetat.
- Kaliumäthylat (Kaliumalkoholat), Red. von Nitrosoverb. *I* 787.
- Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit Indenderivaten *II* 429.
- Esterkondensat. *I* 93; *II* 447, 451.
- Kaliumaluminiumsulfat (Alaun), Umlagerung von N-Alkyl-anilinen *I* 286.
- Dehydratation von Alkoholen *II* 171.
- von Propylalkohol *II* 167.
- Anlagerung von Halogen an Benzol *II* 14.
- Verätherung von Alkoholen *II* 293.
- Aufspaltung von Äthylenoxyden unter Bldg. von Aldehyden und ungesätt. Alkoholen *I* 261.
- Kaliumamid, Kondensat. von Chinaldin mit Benzoessäureester *II* 461.
- Kaliumbicarbonat, cis-, trans-Umlagerung von Catechin *I* 210.
- Kaliumbisulfat, Isomerisierung von α -Fenchen und Cyclofenchen zu β - und γ -Fenchen *I* 249.
- Verschiebung der Doppelbindung bei Estern ungesätt. Carbonsäuren *I* 239.
- Dehydratation: aliphatischer Alkohole *II* 164, 293.
- — von Äthylvinylcarbinol *II* 175.
- — von Cyclohexanol *II* 176.
- — von Methylcyclohexanolen *II* 177.
- — von 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(2) *II* 205.
- Bldg. von Acrolein aus Glycerin *II* 173.
- Verätherung aromatischer Alkohole *II* 293.
- Aldolkondensat. *II* 363.
- Anlagerung von Carbonsäuren an Diene *II* 97.
- Hemmung der Bldg. von cyclischen Ketonen aus Dicarbonsäuren *II* 512.
- Bldg. von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 92.
- Kaliumbromid, Polymerisation von Cinnamalfluoren *I* 449.
- s. a. Alkalihalogenide.
- Kaliumcarbonat, Isomerisierung von O-Acetylverb. zu C-Acetyl-derivaten *I* 275.
- Umlagerung von o-Aroyloxy-acetophenonen in o-Oxy-diäroyl-methane *I* 278.
- Polymerisation von Äthylen *I* 362.
- Hydrierung von CO *I* 742, 745.
- Arylierung von NH₃ oder Aminen mit Chlorverb. *II* 260.
- Benzoin synth. *II* 383.
- Anlagerung von HCN an die Carbonylgruppe *II* 390.
- Kondensat. von aliphatischen Aldehyden mit Phenolen *II* 416.
- Kaliumcarbonat, Selbstkondensat. von Aldehyden zu ungesätt. Aldehyden *II* 432.
- Aldolkondensat. *II* 363.
- — von Formaldehyd und Aceton *II* 367.
- — — mit aliphatisch-aromatischen Ketonen *II* 368.
- — — mit alicyclischen Ketonen *II* 369.
- Bldg. von Alkylolmalonestern aus Malonester und Formaldehyd oder Acetaldehyd *II* 375.
- Kondensat. von Acetaldehyd mit Acetessigester oder Methylacetessigester *II* 375.
- Aldolkondensat. von Phenyl- und Benzylbrenztraubensäure mit Aceton *II* 376.
- Cyclisierung von α -Ketoglutarsäuren *I* 269.
- Bldg. von Kohlehydraten aus Formaldehyd *II* 387.
- s. a. Alkalicarbonate.
- Kaliumchlorid, syn-, anti-Umlagerung der Oxime *I* 223.
- Polymerisation von Cinnamalfluoren *I* 449.
- s. a. Alkalihalogenide.
- Kaliumcyanid, Beckmannsche Umlagerung von N-Phenyläthern aromatischer Aldoxime *I* 283.
- Umlagerung $R \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot R' \rightleftharpoons R \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot R'$ *I* 267.
- Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 641, 644.
- Selbstkondensat. von Aldehyden zu ungesätt. Aldehyden *II* 432.
- Kondensat. von Aldehyden mit Ketonen zu α, β -ungesätt. Ketonen *II* 432.
- Benzoin synth. *II* 383.
- Acyloinkondensat. *II* 382.
- Hemmung durch Alkalihalogenide H₂S und S *II* 384.
- Aldolkondensat. *II* 363.
- Anlagerung von HCN an die Carbonylgruppe *II* 390.
- — — an Phenylisocyanat in Benzol *II* 396.
- Bldg. von Alkylolmalonestern aus Malonestern und Formaldehyd oder Acetaldehyd *II* 375.
- — von Diphthalyl aus Phthalaldehydester *II* 384.
- Kaliumdisulfat s. Kaliumbisulfat.
- Kaliumeisen(II)-cyanid (Kaliumferrocyanid), Oxydation mit Chloraten *I* 598.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 41 Anm. 4.
- Bldg. von Äthylschwefelsäure und Diäthylsulfat aus Äthylen und Schwefelsäure *II* 119.
- Komplex mit ungesätt. KW-stoffen, Erhöhung der Absorptionsfähigkeit von Olefinen durch Säuren *II* 42.

- Kaliumeisen(III)-cyanid (Kaliumferricyanid), Oxydation mit Chloraten *I* 598.
- Kaliumformiat, Bldg. von Essigsäure aus $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ *II* 382.
- von Ameisensäureestern aus Kohlenoxyd und Alkoholen *II* 79.
- Kaliumhydroxyd (und Kalilauge), Verschiebung der Dreifachbindung in Acetylen-KW-stoffen *I* 241.
- der Doppelbindung bei ungesätt. cyclischen Ketonen *I* 237.
- Umlagerung von 4-Chlor-butadien-(1,2) in 2-Chlor-butadien-(1,3) *II* 36.
- von Isopropylacetylen in asymmetrisches Dimethylallen und von Cyclohexylacetylen in Cyclohexylidenäthylen *I* 240.
- von Hexadien-(1,5) in Hexadien-(2,4) *I* 239.
- von Allylbenzol, Allylphenolalkyläthern und kernsubstituierten Allylphenolen in die entsprechenden Propenylderivate *I* 229, 230.
- $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{R}'$
 $\rightleftharpoons \text{R} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$ *I* 267.
- zwischen α, β - und β, γ -ungesätt. Ketonen *I* 231.
- des Disulfids des Campher-enols *I* 254.
- Beckmannsche Umlagerung bei *o*-Nitro-benzaldoxim-N-phenyläther *I* 283.
- Cyclisierung von 1-Acetyl-1,2,2-trimethyl-3-cyan-cyclopentan *I* 278.
- von α -Ketoglutar säuren *I* 269.
- Benzilsäureumlagerung *I* 813.
- Umlagerung von β -Benzoyloxy-propylamin in β -Oxy-propylbenzamid *I* 298.
- von Hydrobenzamid in Amarin *I* 278.
- von Diazoacetamid in 5-Oxy-1,2,3-triazol *I* 291.
- von 4-Methyl-3-phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1,3,4-thiazolidin in 2-Methyl-1,4-diphenyl-3-oxo-5-thion-1,2,4-triazolidin *I* 301.
- Polymerisation von Phenylacetaldehyd *I* 402.
- von Diacetyl *I* 437.
- von Äthylenoxyd *I* 465, 466.
- Dehydrierung von Alkoholen *I* 620.
- Red. von Nitroverb. durch A. *I* 787f.
- von Nitrobenzol mit Alkoholen *I* 782ff.
- Esterhydrolyse *II* 328.
- Verseifung von Pikrinsäureester *II* 303.
- von Pikrylamid *II* 253.
- Dehydratation von Tetralinperoxyd *II* 179.
- Wasseranlagerung an Nitrile *II* 66.
- an substituierte Acetylen-carbonsäuren *II* 64.
- Kaliumhydroxyd (und Kalilauge) Anlage-
 rung von Acetylen an Diphenylamin,
 Pyrrol, Indol, Carbazol, Lactame, Carbonsäureimide und Sulfonsäureimide
 unter Bldg. von N-Vinylverb. *II* 124.
- von CS_2 an reaktionsfähige Methyl- oder Methylengruppen *II* 395.
- Umwandlung von Hydrazonen in KW-stoffe *II* 193.
- von Pyrazolinen in Cyclopropan-
 derivate *II* 193.
- Anlagerung von A. an Allen unter
 Bldg. von Äthylallyläther *II* 77.
- — — an Nitroderivate ungesätt.
 Verb. *II* 78.
- Kondensat. von aromatischen Aldehyden
 mit Nitroparaffinen *II* 429.
- von aliphatischen Aldehyden mit
 Phenolen *II* 416.
- Verharzungszeit von *m*-Kreosol mit
 Formaldehyd *II* 530, 531.
- Selbstkondensat. von Aldehyden zu
 ungesätt. Aldehyden *II* 432.
- Kondensat. von Aceton oder Aldehyden
 mit Chloroform oder Bromoform zu A. *II* 378.
- Anlagerung von Phenylacetylen an
 Aceton *II* 365.
- Bldg. von Pentanol-(2)-on-(1) aus
 Acetaldehyd und Aceton *II* 370.
- Kondensat. von Butyraldehyd mit
 Methyläthylketon zu Methylheptenon
II 433.
- Bldg. von Chalkonen durch Kondensat.
 von Acetophenonen mit Benzaldehyd *II* 433.
- Kondensat. von Ketonen mit Indenen
II 429.
- Acetaldolbldg. *II* 369.
- Aldolkondensat. von aliphatischen
 Aldehyden mit Methylketonen *II* 370.
- von Phenyl- und Benzylbrenztraubensäure
 mit Aceton *II* 376.
- Ketolkondensat. von Diacetyl *II* 374.
- von Benzil mit Aceton und Dibenzilketon
II 374.
- Benzoin synth. *II* 383.
- intramolekulare Kondensat. von Di-
 anthrachinonen *II* 430.
- Dimerisation von α -Ketonsäurenitrilen
II 390.
- Anlagerung von HCN an die Carbonylgruppe
II 390.
- von Schwefelwasserstoff an Nitrile
II 190.
- — — an Cyanamid *II* 109.
- Ketonspaltung alkylierter Acetessigester
II 209.
- Bldg. von Kohlehydraten aus Formaldehyd
II 387.
- s. a. Alkalihydroxyde, Hydroxylionen.
- Kaliumisopropylat, Kondensat. von Oktatriensäuremethylester mit Oxalsäureester
II 452.

- Kaliumjodid**, Polymerisation von Cinnamalfluoren *I* 449.
 — Oxydation von SH-Verbb. *I* 600.
 — Alkylierung von NH_3 oder Aminen mit Chlorverbb. *II* 259.
 — Arylierung von Aminen mit aromatischen Nitrochlorverbb. *II* 260.
 — s. a. Alkalihalogenide.
Kaliumkupfercyanid, Oxydation von Morphin mit H_2O_2 *I* 592.
Kaliummanganat, Oxydation von Toluol mit Hypochlorit zu Benzoesäure *I* 597.
Kaliumnitrat, Anlagerung von Natriumbisulfit an ungesätt. Carbonsäuren *II* 114 Anm. 6.
Kaliumpermanganat, Oxydation von Toluol mit Hypochlorit zu Benzoesäure *I* 597.
Kaliumpersulfat, Polymerisation monomerer Vinylverbb. *II* 645.
 — Umlagerung von Ölsäure in Elaidinsäure *I* 216.
 — cis-, trans-Umlagerung der Zimtsäure *I* 217.
 — Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure *I* 218.
Kaliumphosphate, Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
Kaliumpyrosulfat, Dehydratation von Alkoholen *II* 171.
 — Selbstkondensat. von Ketonen *II* 435.
 — Esterbldg. aus Säure und A. *II* 317.
Kaliumrhodanid (Rhodankalium), Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure *I* 34, 218.
Kaliumruthenat, Oxydation von Phenanthren mit Chloraten zu Phenanthrenchinon *I* 600.
 — beim Kjeldahlverfahren *II* 608.
Kaliumsulfit, Bldg. von Kohlehydraten aus Formaldehyd *II* 387.
Kaolin, thermische Zers. von Äthylamin und Propylamin *II* 194.
 — Dehydratation von A. *II* 159.
 — von Penten-(2)-ol-(4) *II* 175.
 — von Propenyläthylcarbinol *II* 175.
 — von Butandiol-(1,3) *II* 173.
 — von Pentandiol-(1,2) *II* 173.
 — von 2-Methyl-butenoxyd-(1,2) *II* 174.
 — Abspaltung von Bromwasserstoff aus Alkylbromiden *II* 188.
 — Synth. von Harnstoff aus CO_2 und NH_3 *II* 551.
 — Bldg. von Phenoläthern und kernalkylierten Phenolen aus Phenolen und Olefinen *II* 74 Anm. 2.
 — von Formamid aus Ameisensäure + NH_3 *II* 266.
 — von Aminen aus Alkoholen oder Phenolen und NH_3 oder Aminen *II* 264.
 — Aufspaltung von asymmetrischem Methyläthyläthylenoxyd zu Methyläthylacetaldehyd und Isopren *I* 262.
Katalysator, Definition von Mittasch *I* 2.
Katalysatoren, organische *I* 171—191.
 — — bei Autoxydationen *I* 435ff.
 — — — —, Übersicht *I* 494.
 — Katalysatorsysteme bei katalytischen Oxydationen *I* 554.
 — technische *II* 616.
 — Katalysatorkombinationen bei der organischen Elementaranalyse *II* 594.
 — — beim Kjeldahlverfahren *II* 610.
 — Katalysatorspezifität beim Kjeldahlverfahren *II* 611.
 — Vergiftung von Hydrierungskatalysatoren *I* 640.
 — — bei der Analyse *II* 598, 612.
 — Entfernung von Katalysatorgiften bei der Synth. von KW-stoffen aus CO und H_2 *I* 746.
Katalyse, asymmetrische *I* 188.
 — durch Komplexbldg. *I* 68—105.
 — — — Energieverhältnisse *I* 78.
 — — — Theorie von Böeseken und Prins *I* 78—80.
 — Hemmung durch Komplexbldg. und durch Lösungsm. *I* 78.
Katalysequotient, der sauren und basischen Verseifung *I* 57.
Ketone als Regulatoren bei der Polymerisation der Diolefine durch Alkalimetalle *I* 129.
Kiesabbrände, Anlagerung von Chlorwasserstoff an Äthylen *II* 24.
 — Chlorierung von Acetylen zu Acetylentetrachlorid *II* 641.
Kieselgel s. Silicagel.
Kieselgur, Isomerisierung von α -Pinen zu Dipenten *I* 249.
 — — von Alkylarylacetaldehyden zu 2-Alkyl-1-aryl-äthanonen-(2) *I* 251.
 — Polymerisation von Äthylen *I* 362.
 — — von fetten Ölen *I* 472.
 — bei Autoxydationen *I* 548.
 — Träger für Hydrierung mit H_2 *I* 653.
 — für Katalysatoren der Hydrierung von CO *I* 745.
 — für Hydrierungskatalysatoren der Ni-Gruppe *I* 665, 666, 669, 671.
 — von Ni zur Härtung von fetten Ölen *I* 720.
 — für Hydrierungskatalysatoren der Pt-Gruppe *I* 662.
 — für Mo- oder W-Sulfid als Hydrierungskatalysator *I* 677.
 — Friedel-Craftssche Rkk. *II* 492.
 — Anlagerung von Olefinen aneinander *II* 346.
 — Bldg. von Phenoläthern und kernalkylierten Phenolen aus Phenolen und Olefinen *II* 74 Anm. 2, 353.
 — von α -Naphthyl-phenyl-keton aus Naphthalin und Benzoylchlorid *II* 492.
 — — von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 94.

- Kieselgur, Aufspaltung des Äthylenoxydringes unter Bldg. von Aldehyden und Ketonen *I* 261.
- Kieselmolybdänsäure, Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 5.
- Kieselsäure (Siliciumdioxyd), Umlagerung von Isopropyläthylen in Trimethyläthylen *I* 229.
- thermische Zers. von Ameisensäure *II* 178.
- Dehydratation von Äthylalkohol *II* 154, 155, 160.
- Anlagerung von Chlorwasserstoff an Äthylen *II* 23.
- — von Paraffinen an Acetylene *II* 359.
- Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
- Acetonbldg. aus Essigsäure *II* 510.
- Kondensat. von Aceton zu Mesitylen *II* 436.
- s. a. Silicate.
- komplexe, Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H₂O *II* 394.
- Kieselsäureäthylester, Grignardierung *II* 136.
- Kieselsäuregel s. Silicagel.
- Kieselwolframsäure, Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 5.
- Kobalt, Isomerisierung von α - und β -Pinen unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts *I* 249.
- Polymerisation von Äthylen *I* 361, 362.
- — von Acetylen *I* 407.
- thermische Zers. von Acetaldehyd *II* 217.
- Überführung von Linolensäure in ein hochmolekulares Peroxyd *I* 153.
- Hydrierung mit H₂ *I* 625.
- — — techn. *II* 618, 645.
- Darst. für Hydrierung mit H₂ *I* 668, 672.
- Vergiftung bei Verwendung zur Hydrierung *I* 640.
- hydrierendes Cracken *II* 221.
- Hydrierung von CO *I* 737, 738, 742, 744.
- — — — techn. *II* 619.
- — — — drucklos *II* 631.
- — von CO₂ *I* 738.
- — von Äthylen *I* 678.
- — von Acetylen *I* 681.
- — von Benzol *I* 686.
- — von Nitrobenzol *I* 734.
- Rk. von Methan mit Wasserdampf zu CO₂ und H₂ *I* 584.
- — — — mit CO₂ zu CO und H₂ *I* 584.
- Bldg. von Essigsäure aus CH₄ + CO₂ *II* 382.
- Überführung von Fettsäureester in Fettalkohole *II* 637.
- Kobalt, Ersatz der Diazogruppe durch Rhodan *II* 190.
- alkalisiert, Hydrierung von CO *I* 743.
- Kobalt(II)-bromid, Umlagerung von N-Alkyl-anilinen *I* 286.
- Ersatz der Diazogruppe durch Brom *II* 190.
- Kobalt(II)-chlorid, Umlagerung N-alkylierter Aniline *I* 286.
- Depolymerisation von polymerem Hexamethylensuccinat *I* 467.
- — von Polylactonen *I* 468.
- Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung *II* 15.
- Ersatz der Diazogruppe durch Chlor *II* 190.
- Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden *II* 187.
- Kondensat. von Anilin mit aliphatischen Alkoholen *II* 407.
- Kobaltfluorid, Anlagerung von Fluorwasserstoff an Äthylen *II* 22.
- Kobalhydroxyd, Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 69.
- Kobalhydroxyde, Bldg. von Thiophen aus Acetylen und Schwefelwasserstoff *II* 108.
- Kobaltjodid, Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 3.
- Kobaltkomplexsalze, Autoxydation von Pyrogallol *I* 528.
- — der Thiolcarbonsäuren *I* 517.
- Aquopentamminkobaltiion, Mutarotation der Glucose *I* 4.
- Hydroxopentamminkobaltiion Mutarotation der Glucose *I* 4, 11.
- Kobaltmanganit, Hydrierung von Nitrobenzol *I* 735.
- Kobaltmischkatalysatoren, Dehydrierung *I* 611.
- Kobalt(II)-nitrat, Depolymerisation von polymerem Hexamethylensuccinat *I* 467.
- Mischpolymerisation von SO₂ mit Buten-(2) *I* 476.
- Oxydation von Phenanthridin mit Chlorkalk-Lsg. zu Phenanthridon *I* 597.
- — von Glucose zu Gluconsäure *I* 600.
- Kobaltoxyd, Oxydation von CO durch Luftsauerstoff bei gewöhnlichen Temperaturen *I* 586.
- Hydrierung von Dipropylketon *I* 710.
- Wasseranlagerung an Äthylen in der Gasphase *II* 45.
- Abbau von Anthrachinon zu Naphthochinonderivaten mit H₂O₂ *I* 593.
- bei der organischen Elementaranalyse *II* 592.
- bei der S-Best. durch Verbrennung *II* 596.
- Kobaltsalze, Paraffinoxydation *I* 496.
- Oxydation von Acetaldehyd zu Essigsäure *II* 640.

- Kobaltsalze, Oxydation von Benzaldehyd mit Persäuren I 596.**
 — Autoxydation der Aldehyde und Ketone I 504ff.
 — — der gesätt. Fettsäuren I 507.
 — — der ungesätt. Fettsäuren I 510.
 — Oxydation ungesätt. Säuren mit Hypochlorit I 597.
 — Autoxydation von Gluconsäure I 524.
 — — von SH-Glutathion I 519.
 — — trocknender Öle I 509.
 — Entfärbung von Farbstoffen mit H_2O_2 I 592.
- Kobaltsilicat, Isomerisierung von α -Phenyl-naphthalin zu β -Phenyl-naphthalin I 250.**
 — bei der Oxydation von Benzol, Phenol oder Furfurol zu Maleinsäure I 568.
- Kobaltsulfat, Wasseranlagerung an Olefine II 43 Anm. 2, 43.**
 — Umsetzung von aromatischen Diazoniumsalzen mit Isonitrosoaceton II 505.
- Kobaltsulfid, Hydrierung von CO I 743.**
 — Darst. für Hydrierung mit H_2 I 676.
 — Bldg. von Mercaptanen und Sulfiden aus ungesätt. Verb. und Schwefelwasserstoff II 106; vgl. 110.
 — — von Mercaptanen aus Thioäthern + H_2S II 282.
 — vgl. a. Schwermetallsulfide.
- Kobaltverbindungen, Oxydationen mit HNO_3 und Stickoxyden I 602.**
 — Autoxydation von Olefinen und Terpenen I 498ff.
 — Erhöhung der Absorptionsfähigkeit von Olefinen durch Säuren II 42.
 — Anlagerung von Schwefelsäure an Äthylen II 119.
 — Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen und W. II 59.
- Kohle, Cracken von Erdöl II 221.**
 — Oxydation von Naphthalin in der Gasphase I 564.
 — — — zu Phthalsäureanhydrid I 572.
 — — von Acenaphthylen in der Gasphase I 564.
 — — von Anthracendampf I 564.
 — — von A. zu Essigsäure I 565.
 — — von Borneol und Isoborneol zu Campher I 563.
 — Anlagerung von Halogen an Kohlenoxyd II 19.
 — — von Chlor an die dreifache Bindung II 17.
 — Chlorierung von Äthan II 649.
 — Friedel-Craftssche Rkk. II 492.
 — Bldg. von Alkylchloriden aus Cl_4 , $CHCl_3$ oder CH_2Cl_2 und Alkoholen oder Äthern in der Dampfphase II 244.
 — — von Butadien aus Acetylen und Äthylen II 359.
 — — von Aceton aus Acetylen II 641.
- Kohle. Kondensat. von Alkoholen mit Acetylen unter Bldg. von homologen Acetylenen II 427.**
 — Bldg. von Mercaptanen oder Thioäthern aus primären Alkoholen und H_2S oder CS_2 II 281.
 — — von Chlorketonen aus aliphatischen Säurechloriden und Olefinen II 358.
 — — von Carbonsäuren aus Alkoholen + CO bzw. Olefinen, $CO + H_2O$ II 393.
 — Gefäßmaterial bei der technischen Acetanhydrid-Synth. II 340.
 — Bldg. von Säurechloriden aus Säuren oder Säureanhydriden und Phosgen in der Gasphase II 244.
 — — von aromatischen Aminen aus KW-stoffen und NH_3 II 257.
 — aktive (Aktivkohle), Aktivität und Adsorptionsvermögen I 541.
 — — Isomerisierung von α -Pinen zu Limonen, Dipenten, Terpinen und Camphen I 248, 249.
 — — — von Allylbenzol zu Propenylbenzol I 230.
 — — Polymerisation von Acetylen I 407.
 — — — monomerer Vinylverb. II 644.
 — — thermische Zers. von Dichloressigsäure II 210.
 — — — von Trichloressigsäure II 210.
 — — bei Autoxydationen I 541.
 — — Autoxydation von Aldehyden I 546.
 — — — von Dicarbonsäuren I 546.
 — — — von α -Aminosäuren I 546.
 — — Träger für Molybdän- oder Wolframoxyd bzw. -sulfid als Hydrierungskatalysator I 676, 677.
 — — — für Ni bei der Hydrierung von Olefinen I 680.
 — — — für Hydrierungskatalysatoren der Ni-Gruppe I 666.
 — — — — der Pt-Gruppe I 662.
 — — Dehydratation von d-Borneol II 208.
 — — — von d- α -Terpineol II 208.
 — — Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung II 15.
 — — — von Chlor an die dreifache Bindung II 16.
 — — Halogenierung aliphatischer KW-stoffe in der Gasphase II 234.
 — — Anlagerung von Halogenwasserstoff an Keten II 31.
 — — — von Chlorwasserstoff an Äthylen II 23, 24, 649.
 — — — — — an Acetylen II 34.
 — — — — — an Vinylacetylen II 36.
 — — direkte Bromierung aromatischer Verb. II 233.
 — — Bldg. von Methylbromid aus Methanol + Br_2 II 242.
 — — Überführung niederer Methanmole in Olefine II 634.

- Kohle, aktive, Überführung von 1,3-Butylenglykol in 1,3-Butadien *II* 643.
- Bldg. von Phenoläthern und kernalkylierten Phenolen aus Phenolen und Olefinen *II* 74 Anm. 2.
 - Verbesserung der Ausbeute der Kondensat. von o-alkylierten Benzophenonen zu Anthracenderivaten *II* 420.
 - Bldg. von Blausäure aus CO + NH₃ *II* 547.
 - — — — aus Formamid *II* 549.
 - — — von Nitrilen aus Ameisensäuren primären Aminen bzw. Ameisensäureestern und Aminen *II* 552.
 - — — von Essigsäureanhydrid *II* 339.
 - — — von Säureanhydriden aus Säurechloriden *II* 341.
 - s. a. Holzkohle, Steinkohle; Tierkohle.
- Kohlendioxyd (Kohlensäure), Wasseranlagerung an Maleinsäure *II* 51 Anm. 4.
- Kohlenoxyd, Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 640.
- hemmt die Hydrierung von Benzol mit H₂ *I* 688.
 - Ätherbldg. aus A. und Alkoholat bzw. Phenolat *II* 294.
- Kohlensäure s. Kohlendioxyd.
- Kohlenstofftetrachlorid (Tetrachlorkohlenstoff), als aktivierendes Lösungsm. *I* 176.
- Polymerisation von Styrol *I* 434.
 - Aktivierung von AlCl₃ bei der Friedel-Craftschen Rk. *I* 104.
 - katalysierendes Lösungsm. für Benzaldehyd + Brom *I* 176; *II* 229.
 - Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H₂O *II* 394.
- symm. Kollidin s. 2, 4, 6-Trimethyl-pyridin.
- Komplekxkatalysatoren, Stabilität und Wirksamkeit *I* 77.
- Komplekxkatalyse s. Katalyse.
- Kondensationsmittel, alkalische, Theoretisches über den Einfluß auf Phenol-Formaldehyd-Kondensat. *II* 531.
- Kondensat. von Phenolen und Formaldehyd *II* 523, 524, 525, 526, 527, 528.
 - Theoretisches über die Harzbldg. bei Phenol-Aldehyd-Kondensat. *II* 528, 529.
 - Bldg. von Dimethylenätherharnstoff (Üron) *II* 536.
 - saure, Theoretisches über den Einfluß auf Phenol-Formaldehyd-Kondensat. *II* 531, 532.
 - Kondensat. von Phenolen mit Formaldehyd *II* 523, 524, 525, 526, 527, 528.
- Kontaktkatalyse bei direkter Halogenierung aliphatischer KW-stoffe in der Gasphase *II* 234.
- Kontaktkatalyse, Bldg. von Mercaptanen oder Thioäthern aus primären Alkoholen und H₂S oder CS₂ *II* 281.
- bei der hydrolytischen Ätherspaltung *II* 303.
 - Bldg. von Aminen aus Alkoholen oder Phenolen und NH₃ oder Aminen *II* 264.
 - Arylierung von Aminen mit aromatischen Nitrochlorverbb. *II* 260.
 - Crackkontakte bei der Analyse *II* 600.
- Kresol, Mutarotation der Tetramethylglucose *I* 42.
- o-Kresol, Isomerisierungen bei halogenierten Campherderivaten unter Wanderung von Halogen *I* 257 Anm. 2.
- Kupfer, Aktivierung von Silberkontakten *I* 556.
- Isomerisierung von α - und β -Pinen unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts *I* 249.
 - von Allylalkohol zu Propionaldehyd *I* 267.
 - von Undecen-(1)-ol-(11) zu Undecanal *I* 268.
 - von Äthylvinylcarbinol zu Diäthylketon *I* 268.
 - von Propylvinylcarbinol zu Äthylpropylketon *I* 268.
 - von Butylvinylcarbinol zu Äthylbutylketon *I* 268.
 - von Vinylphenylglykol zu Ketoalkoholen *I* 268.
 - Umwandlung von Isorneol in Camphen und Campher *II* 208.
 - Umlagerung von Benzylphenyläther in 4-Benzyl-phenol *I* 274.
 - cis-, trans-Isomerisierung bei cyclischen Ketonen *I* 204.
 - Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 283.
 - Racemisierung opt. akt. Alkohole *I* 202.
 - Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 338.
 - Polymerisation von Äthylen *I* 361, 362.
 - von Vinylbromid *I* 390.
 - von Acetylen *I* 406.
 - von Diacetylen *I* 463.
 - thermische Zers. von Aldehyden *II* 217.
 - — — von Ketonen *II* 219
 - — — von α -Ketolen *II* 176.
 - — — von Benzoesäure *II* 211.
 - — — von Ameisensäureestern *II* 216.
 - — — von Acetanilid *II* 213.
 - bei Autoxydationen *I* 545.
 - Oxydationen durch aromatische Nitroverbb. *I* 798.
 - Oxydation von Methan zu Formaldehyd *I* 558.
 - Luftoxydation von Methanol *I* 502.
 - Oxydation von A. zu Acetaldehyd *I* 559.
 - von Butylalkohol zu Butyraldehyd *I* 559, 560.

- Kupfer, Dehydrierung von Alkoholen *I* 617, 618; *II* 618, 646.
- — von aliphatischen Alkoholen *I* 709.
- — von Methanol in Gegenwart von O₂ *II* 619.
- — von Allylalkohol *I* 705.
- — von Cyclohexanol *I* 706.
- — — und Homologen *I* 714.
- — hydroaromatischer Alkohole und Ketone *I* 608.
- — von Ameisensäure *II* 178.
- Verarbeitung gasförmiger KW-stoffe auf H₂ + CO bzw. CO₂ *II* 628.
- Hydrierung mit H₂ *I* 625.
- — — techn. *II* 618.
- — — Apparatur *I* 656.
- Darst. für Hydrierung mit H₂ *I* 668, 672.
- Vergiftung bei Verwendung zur Hydrierung *I* 640.
- hydrierendes Cracken *II* 221.
- Hydrierung von Oxyden des Stickstoffs *I* 732.
- — von CO *I* 739, 743, 744.
- — von CO₂ *I* 738.
- — von Äthylen *I* 630, 678.
- — von Acetylen *I* 681.
- — von Benzol *I* 686.
- — von Nitroverb. *I* 733—736.
- — von Nitrobenzol *II* 646.
- — von Styrol *I* 689.
- — von Phenylacetylenen *I* 689.
- — von Naphthalin *I* 697.
- — von Alkylnitriten *I* 736.
- — von Acetaldehyd zu Äthylalkohol *II* 640.
- — von Acetaldehyd und Aceton *I* 711.
- — von aromatischen Monoketonen *I* 712.
- — von Oximen *I* 731.
- — von Nitrilen *I* 729.
- — von Isonitrilen *I* 728.
- — von ungesätt. Carbonsäuren *I* 717.
- — von Carbonsäuren und ihren Estern *I* 725.
- — von Acetamid *I* 732.
- alkalische Hydrolyse von Chlorbenzol *II* 250.
- — von Halogenphenolen *II* 252.
- Dehydrierung und Dehydratation von Alkoholen *II* 163.
- Dehydratation von Cyclohexanol *II* 177.
- — von 2-Methyl-butandiol-(1,3) *II* 173.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 10.
- direkte Fluorierung *II* 232.
- Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden *II* 188.
- Decarboxylierung aliphatischer Monocarbonensäuren *II* 209.
- — von Benzoesäure *II* 210.
- — von Bis-triphenylmethyl-carbonat *II* 211.
- Kupfer, Abspaltung von Stickstoff aus Triphenylmethyl-phenyl-diimid *II* 192.
- — — aus aromatischen Diazoverbb. unter Biarylbdg. *II* 504.
- — — aus Diazoessigester *II* 499.
- Arylierung von NH₃ oder Aminen mit Chlorverb. *II* 260.
- Bldg. von Methanol aus CO *II* 630.
- — von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 52.
- — von Blausäure und von Formamid bzw. Ammoniumformiat aus CO + NH₃ *II* 550.
- Überführung niederer Methanhomologe in Olefine *II* 634.
- Erhöhung der Absorptionsfähigkeit von Olefinen durch Säuren *II* 42.
- Bldg. von Diphenylmethan aus Benzol und Benzylchlorid *II* 471.
- — von Thiophenolen oder Thioäthern aus aromatischen Halogenverb. und Alkalihydrosulfiden bzw. Alkalithiophenolaten *II* 280.
- Arylierung von Phenolen *II* 296.
- Überführung von Diolen in Lactone *II* 646.
- Bldg. von Formaldehyd aus Methanol *II* 647.
- — von Propionaldehyd oder Acrolein aus Allylalkohol *II* 174.
- Überführung von Acetaldehyd in 1,3-Butylenglykol *II* 641.
- Bldg. von Essigsäure aus CH₄ + CO₂ *II* 382.
- — von Phenanthren-9-carbonsäure aus diazotierter α -Phenyl-o-aminozimtsäure *II* 504.
- — von Citronensäure aus Petroleumcrackgasen *I* 570.
- Zers. von Säuren *II* 508.
- Überführung von Fettsäureester in Fettalkohole *II* 637.
- Beschleunigung von Umesterungen *II* 332.
- Gefäßmaterial bei der technischen Acetanhydrid-Synth. *II* 340.
- Überführung von Säurechloriden in Säureanhydride *II* 341.
- Ketonbdg. aus Säureanhydriden *II* 513.
- Bldg. von Dialkylanilinen aus Anilin und Alkoholen *II* 263.
- — von Sulfinsäuren aus Diazoverbb. und SO₂ *II* 284.
- Umsetzung von aromatischen Diazoniumsalzen mit Isonitrosoaceton *II* 505.
- Ersatz der Diazogruppe durch andere Gruppen *II* 190.
- reduktive Eliminierung der Diazoniumgruppe durch Ameisensäure *I* 776.
- Carbonsäuren aus Diazoketonen *II* 192.
- Fumarsäureester aus Diazoessigester *II* 190.

- Kupfer. Zers. von Normaldiazocyaniden zu Nitrilen *II* 503.
 — beim Kjeldahlverfahren *II* 607, 608.
 Kupferacetat, Disproportionierung der Aldehyde *I* 810.
 Kupferalkalialuminat s. a. Alkalikupferaluminat.
 Kupfer(I)-bromid, Umlagerung von 4-Brom-butadien-(1,2) in 2-Brom-butadien-(1,3) *II* 36.
 — Anilin aus Phenylhydrazin *II* 192.
 — Indolderivate aus Phenylhydrazonen *II* 195.
 — Ersatz der Diazogruppe durch Brom *II* 190.
 Kupferbronze, N-Abspaltung aus aromatischen Diazoverbb. unter Diaryl-bldg. *II* 504.
 — Bldg. von Cyclopropanabkömmlingen aus Diazoessigester und Olefinen *II* 500.
 — Rk. von Diazoessigester mit Pyrrol *II* 502.
 — — — mit Indol *II* 502.
 — Zers. von „sym“-Diazocyaniden zu Nitrilen *II* 503.
 Kupferbronze C bei Autoxydationen *I* 545.
 Kupfercarbonat, Kondensat. von Form-aldehyd mit NH_3 *II* 567.
 — Bldg. von Indol-N-propionsäurenitril aus Indol und Acrylsäurenitril *II* 121.
 Kupfer(I)-chlorid, Umlagerung von 3-Chlor-buten-(1) in 1-Chlor-buten-(2) *II* 29.
 — — von 4-Chlor-butadien-(1,2) in 2-Chlor-butadien-(1,3) *II* 36.
 — — von 1-Chlor-butadien-(2,3) zu 3-Chlor-butadien-(1,3) *I* 258.
 — — von 1-Chlor-3-methyl-pentadien-(1,2) in 1-Chlor-3-methyl-pentadien-(1,3) *I* 240.
 — — von chloresubstituierten Acetylen-derivaten unter Wanderung des Chloratoms *I* 258.
 — Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 283.
 — Polymerisation von Vinylacetylen *I* 460.
 — — von Divinylacetylen *I* 461.
 — Autoxydation von Olefinen *I* 498.
 — Hydrolyse von Chlorbenzol *II* 251.
 — Anlagerung von Chlorwasserstoff an Acetylen *II* 32.
 — — — an 2-Chlor-butadien-(1,3) *II* 29.
 — — — an Vinylacetylen und Divinylacetylen *II* 35.
 — — von Bromwasserstoff an Vinylacetylen *II* 30.
 — Selbstkondensat. von Acetylen *II* 642.
 — Bldg. von p-Toluylaldehyd aus Toluol und CO *II* 487.
 — — von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 52.
 Kupfer(I)-chlorid, Überführung von Dicyan in Oxamid *II* 71.
 — Bldg. von Oxyketonestern aus Säurechloriden und Phenolen *II* 472.
 — Anilin aus Phenylhydrazin *II* 192.
 — Nitrile aus Phenylhydrazonen aliphatischer Aldehyde *II* 196.
 — Indolderivate aus Phenylhydrazonen *II* 195.
 — Kondensat. von aromatischen Aminen mit Acetylen *II* 565.
 — Rk. von Anilin mit Acetylen *II* 125.
 — Bldg. von Anilinobutyronitril aus Anilin und Vinylacetonitril *II* 122.
 — Ersatz der Diazogruppe durch Chlor *II* 189.
 — Rk. von Diazoessigester mit Indol *II* 502.
 Kupfer(II)-chlorid, Umlagerung von 4-Chlor-butadien-(1,2) in 2-Chlor-butadien-(1,3) *II* 36.
 — Polymerisation von Acetylen *I* 406.
 — Hydrolyse von Chlorbenzol *II* 251.
 — Chlorierung mit SbCl_5 *II* 238.
 — Kondensat. von ungesätt. KW-stoffen mit NH_3 zu Pyridinbasen *II* 564.
 — Anlagerung von Methylchlorid an Pyridin *II* 143.
 — Bldg. aliphatischer Chlorketone aus Säurechloriden und Olefinen *II* 358.
 — — von Acetanhydrid aus Essigsäure *II* 340.
 — — von Dialkylanilinen aus Anilin und Alkoholen *II* 263.
 — Rk. von Anilin mit Acetylen *II* 125.
 — Grignardierung *II* 136.
 Kupferchloride, Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung *II* 15.
 — Chlorierung von Methan *II* 648.
 — — von Benzol *II* 14, 649.
 Kupferchromit, Zus. bei der Verwendung als Katalysator *I* 626.
 — Darst. für Hydrierung mit H_2 *I* 674, 676.
 — Isomerisierung von α - und β -Pinen unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts *I* 249.
 — Oxydation von CO durch Luftsauerstoff *I* 586.
 — hydrierendes Cracken *II* 221.
 — Hydrierungen mit H_2 , techn. *II* 618, 645.
 — — — Apparatur *I* 656.
 — — von Nitrobenzol *I* 735.
 — — von Naphthalin *I* 696.
 — — von Anthracen *I* 700.
 — — von α - und β -Naphthol *I* 708.
 — — von γ -Pyron *I* 704.
 — — von Estern mit H_2 *I* 724—726.
 — — von Säureamiden *I* 732.
 — Decarboxylierung von α -Äthyl-croton-säure *II* 211.
 — — von 2-Furyl-furan-carbon-säure-(3) *II* 211.

- Kupferchromit, Überführung von Fettsäureester in Fettalkohole *II* 637.
- Kupferdichromat bei der Oxydation von CO durch Luftsauerstoff *I* 586.
- Kupferferrocyanid, Polymerisation von C_2H_2 *I* 406.
- Kupferhalogenide, Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung *II* 24.
- Kupferhydroxyd, Oxydationen mit H_2O_2 *I* 592.
- Hydrolyse von β -Halogen-pyridinen *II* 251.
- Kupferhydroxyde, Bldg. von Thiophen aus Acetylen und Schwefelwasserstoff *II* 108.
- Kupfer-Ionen s. Kupfersalze.
- Kupfer(I)-jodid, Anilin aus Phenylhydrazin *II* 192.
- Kupferkomplexverbindungen s. Kupferverbb.
- Kupfermolybdat, Oxydation von Benzol in der Gasphase *I* 563.
- Kupfermolybdit, Hydrierung von Estern *I* 726.
- Kupfernaphthenat, Polymerisation von Piperlylen *I* 418.
- Kupfernitrat, Hydrierung von CO *I* 739.
- Nitrierungen in Acetanhydrid *II* 272.
- Kupfer(I)-oxyd, Polymerisation von Acetylen *I* 406.
- Bldg. von Sulfinsäuren aus Diazoverbb. und SO_2 *II* 284.
- Ersatz der Diazogruppe durch die Nitrogruppe *II* 190.
- Kupfer(II)-oxyd (und Kupferoxyd schlechthin), Umlagerung von 4-Chlorbutadien-(1,2) in 2-Chlorbutadien-(1,3) *II* 36.
- — von Pinenhydrochlorid in Camphen *II* 208.
- Polymerisation von Äthylen *I* 362.
- — von Acetylen *I* 406.
- Oxydation von CO durch Luftsauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur *I* 586.
- — — zu CO_2 *II* 603.
- — von Methan *I* 555.
- — von Spaltgasen *I* 563.
- — von Petroleumcrackgasen zu Maleinsäure und anderen Produkten *I* 568.
- — von Naphthalin und Acenaphthylen *I* 564.
- — von niederen einwertigen Alkoholen zu Aldehyden, Ketonen und Säuren *I* 562.
- — von Butylalkohol zu Butyraldehyd *I* 559.
- Hydrierung von CO *I* 740.
- — ungesätt. Fettsäuren, -aldehyde und -ketone zu ungesätt. Fettalkoholen *II* 637.
- Hydrolyse von Chlorbenzol *II* 251.
- alkalische Hydrolyse von Halogenphenolen *II* 252.
- Kupfer(II)-oxyd, Decarboxylierung von Furan-carbonsäure-(2) *II* 211.
- Anlagerung von CO_2 an Styrol *II* 365.
- — — an Resorcin und aromatische KW-stoffe *II* 381.
- Kondensat. von C_2H_2 mit H_2S zu Thiophen *II* 568.
- Zers. von Säuren *II* 509.
- Phenolschmelze der Sulfonsäuren *II* 254.
- Bldg. von Aminen aus Alkoholen oder Phenolen und NH_3 oder Aminen *II* 264.
- — von Dialkylanilinen aus Anilin und Alkoholen *II* 263.
- Umaminierung *II* 266, 267.
- Rk. von Diazoessigester mit Indol *II* 502.
- als Rohrfüllung bei der organischen Elementaranalyse *II* 587, 588.
- bei der C-Best. durch nasse Verbrennung *II* 603.
- bei der N-Best. nach Dumas *II* 596.
- Kupferoxyde, Oxydation von Olefinen in der Gasphase *I* 562.
- Kupferphosphat, Rk. von Methanol mit CO *I* 743.
- Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H_2O *II* 394.
- Umlagerung von N-Alkyl-anilinen *I* 286.
- Kupferphosphate, Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
- Kupfer(I)-salze, Arylierung von NH_3 oder Aminen mit Chlorverbb. *II* 260.
- Kupfer(I)-Ionen bei der Sandmeyer'schen Rk. *I* 94.
- Kupfer(II)-salze, Kupfer(II)-Ionen bei der Oxydation von Acetaldehyd mit Persulfat *I* 596.
- Arylierung von NH_3 oder Aminen mit Chlorverbb. *II* 260.
- Kupfer(II)-Ionen bei der Racemisierung von Acetylglutaminsäure *I* 94.
- — beim Zerfall von Diazoverbb. *I* 94.
- Rk. von aromatischen Diazoverbb. mit ungesätt. Carbonylverbb. *II* 505.
- Kupfersalze, Polymerisation von Butadien-(1,3) *I* 414.
- Paraffinoxidation *I* 496.
- Autoxydation der Polyphenole *I* 527ff.
- — der Thiole *I* 515.
- — von Acetaldehyd *I* 503f.
- — der Ketone *I* 506.
- — ungesättigter Fettsäuren *I* 510.
- — der Gluconsäure *I* 524.
- — von Thiolcarbonsäuren *I* 516.
- — von Cystein *I* 517.
- — von Leukobasen *I* 530.
- — der Kohlehydrate *I* 522f.
- — von Ascorbinsäure *I* 525f.
- Oxydation von SH-Verbb. mit H_2O_2 *I* 592.
- Entfärbung von Farbstoffen mit H_2O_2 *I* 592.

- Kupfersalze, Oxydation mit Chloraten *I* 598.
 — Oxydationen mit H_2SO_4 *I* 601.
 — Wasseranlagerung an Olefine *II* 42.
 — Nitrierungen über die Diazoverbb. *II* 278.
 — Chlorbenzolsynthese *II* 234.
 — Bldg. von Methylvinylketon aus Vinylacetylen *II* 65.
 — — von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H_2O *II* 394.
 — — von Benzoesäureanhydrid aus Benzotrichlorid und W. und aus Benzoesäure *II* 341.
 — Esterbldg. aus Alkylhalogenid und organischen Säurealkalisalzen *II* 318.
 — Kondensat. von aromatischen Aminen mit Acetylen *II* 565.
 — Indophenolbldg. aus p-Phenylendiamin und Phenol *I* 597.
 — bei der nassen Verbrennung *II* 605.
 — s. a. Kupferverb.
 Kupferselenit beim Kjeldahlverfahren *II* 610.
 Kupfersilicat, Isomerisierung von α -Phenyl-naphthalin zu β -Phenyl-naphthalin *I* 250.
 — Oxydation von Benzol, Phenol oder Furfurol zu Maleinsäure *I* 568.
 Kupfersulfat, Polymerisation von Äthylen *I* 360.
 — — von Propen *I* 367, 368, 376 Anm. 2.
 — — von 2-Methyl-buten-(2) *I* 338.
 — — von Buten-(2) *I* 373.
 — — von Cyclopentadien *I* 431.
 — Mischpolymerisation von Butenen *I* 382.
 — Oxydationen durch aromatische Nitroverb. *I* 798.
 — Wasseranlagerung an Olefine *II* 41 Anm. 4.
 — Halogenabspaltung *II* 613.
 — Decarboxylierung von Furan-carbonsäure-(2) *II* 211.
 — Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53.
 — — von Äthylen aus A. *II* 171.
 — Acetalisierung *II* 306.
 — Esterbldg. aus Säure und A. *II* 317.
 — — von Sulfinsäuren aus Diazoverbb. und SO_2 *II* 284.
 — Diphenylbldg. aus Diazoverbb. *II* 504.
 — Umsetzung von aromatischen Diazoniumsalzen mit Isonitrosoaceton *II* 505.
 Kupfer(I)-sulfid, Polymerisation von Cyclopentadien *I* 332, 431.
 Kupfer(II)-sulfid, Polymerisation von Olefinen *I* 332.
 — — von Propen *I* 368.
 — — von 2-Methyl-buten-(2) *I* 338.
 — — von Buten-(2) *I* 373.
 — — von Cyclopentadien *I* 431.
 — Mischpolymerisation von Butenen *I* 382.
 Kupfer(II)-sulfid, Oxydation mit Chloraten *I* 598.
 — Kondensat. von C_2H_2 mit H_2S zu Thiophen *II* 568.
 Kupfer-Uranmolybdat, Oxydation von Benzol zu Maleinsäure *I* 468.
 — — von Toluol zu Benzaldehyd *I* 560.
 — — von Xylol *I* 561.
 Kupfervanadat, Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid *I* 572.
 — — von A. zu Acetaldehyd *I* 559.
 Kupfer(I)-verbindungen, Polymerisation von Acetylen *I* 404.
 — Kondensat. von Acetylen zu Vinylacetylenen *II* 617.
 Kupfer(II)-verbindungen, Polymerisation von Acetylen *I* 405.
 Kupferverbindungen, Aktivierung der Acetylenbindung, Mechanismus *I* 99.
 — Isomerisierung von KW-stoffen unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts *I* 241, 242, 249, 250.
 — Autoxydation von α -Diphenylcarbazon *I* 532.
 — Oxydationen mit HNO_3 und Stickoxyden *I* 602.
 — Umsetzungen von Redoxsystemen *I* 781.
 — Oxydationen durch aromatische Nitroverb. *I* 798.
 — Anlagerung von Chlor an die dreifache Bindung *II* 16.
 — — von HCl an Acetylen *II* 642.
 — — von Schwefelsäure an Äthylen *II* 117.
 — Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen und W. *II* 59.
 — — von Aminen aus Alkoholen oder Phenolen und Ammoniumchlorid *II* 263.
 — Kupferkomplexverb., Autoxydation ungesätt. Fettsäuren *I* 511.
 — — von SH-Glutathion *I* 519.
 — s. a. Kupfersalze.
 Lanthan(III)-oxyd, Synth. von Blausäure aus CO + NH_3 *II* 547.
 — thermische Zers. von A. *II* 163.
 Lauroylperoxyd, richtender Einfluß bei der Bromwasserstoffanlagerung an die Doppelbindung *II* 26.
 Legierungen, AlNi- oder SiNi-Legierungen als Träger für Hydrierungskatalysatoren der Ni-Gruppe *I* 664.
 — des Cu, Fe und Co in Hydrierungskatalysatoren *I* 672.
 — Darst. von SiNi-Legierungen *I* 671.
 — Herauslösen von Al- bzw. Si aus AlNi- bzw. SiNi-Legierungen *I* 669.
 Legierungskatalysatoren, Herstellung *II* 622.
 — zur Hydrierung mit H_2 *I* 669.
 Leucit, Oxydation von Anthracendampf *I* 564.

- Licht, Isomerisierungen bei Alkylhalogeniden unter Wanderung des Halogens *I* 255, 256.
- von 2-Nitro-benzaldehyd zu 2-Nitroso-benzoesäure *I* 285.
- — alicyclischer Ketone unter Ringsprengung *I* 252.
- von N-Halogen-N-acylanilinen zu o- und p-Halogen-N-acylanilinen *I* 279.
- cis-, trans-Umlagerung bei Äthylen-derivaten *I* 212—220.
- syn-, anti-Umlagerung der Oxime *I* 222, 224.
- sterische Isomerisation von Chloriminen, Hydrazonen, Diazoverbb. und Azoverbb. *I* 225, 226.
- Racemisierung opt. akt. Ammoniumverbb. *I* 221.
- Polymerisation von Olefinen *I* 338.
- — von Vinylbromid *I* 337.
- — von Chloropren *I* 427, 428.
- — von Styrol *I* 336, 340f.
- — von Dibenzalacetone *I* 453.
- — von Acrylsäure *I* 337.
- — von Vinylacetat *I* 333ff., 339ff.
- — von Methacrylat *I* 335, 338.
- — von verestertem Butadien-(1,3)-ol-(2) *I* 429.
- Kernaddition von Halogen *II* 229.
- direkte Halogenierung von Seitenketten *II* 229.
- Halogenierung von Äthylen-derivaten *II* 11.
- Anlagerung von Chlor an Kohlenoxyd *II* 18.
- — von Bromwasserstoff an Olefine *II* 26.
- Sulfonierung mit Sulfurylchlorid *II* 287.
- Bldg. von Kohlehydraten aus $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ *II* 388.
- — — — aus Formaldehyd *II* 388.
- ultraviolettes, Dehydrierung *I* 614.
- direkte Halogenierung *II* 228, 229.
- — Chlorierung mit Chlorstickstoffverbb. *II* 236.
- — Kernnitrierung mit Stickoxyden *II* 276.
- s. a. Photohalogenierung, Photo-Oxydation, Photopolymerisation.
- Limonit, Synth. von Acetonitril aus Acetylen und NH_3 *II* 553.
- Lipochrome als Prooxydantien oder Antioxydantien bei Fetten *I* 150.
- Lithium bei sterischen Umlagerungen *I* 106.
- cis-, trans-Umlagerung von Stilben *I* 213.
- Polymerisation von Diolefinen *I* 118, 330.
- — von 1-Methyl-butadien-(1,3) *I* 417.
- — von 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) *I* 424.
- — von Tolan *I* 462.
- Lithiumalkylanilide bei Umlagerung der Doppelbindung *I* 114.
- Lithiumäthylanilin bei Umlagerung der Doppelbindung *I* 113, 114.
- Lithiumalkyle, Rk. von Jodbenzol mit Quecksilberalkylen *I* 134.
- Lithiumbutyl, Polymerisation von Butadien-derivaten *I* 331.
- Lithiumcarbonat, Bldg. von Benzophenon aus Benzoessäure *II* 211, 511.
- Lithiumchlorid, syn-, anti-Umlagerung der Oxime *I* 221, 223.
- Chloratoxydationen *I* 600.
- Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung *II* 24.
- Rk. von Ketonen mit Diazomethan *II* 501.
- — von Aceton mit Diazomethan *I* 91.
- Lithiumhydroxyd, Verharzungszeit von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
- Lithiumnitrat, Nitrierungen in Acetanhydrid *II* 272.
- Aminierung von KW-stoffen mit Bariumamid *II* 257.
- Lithiumoxyd, Polymerisation von Äthylen *I* 361.
- Lithiumsulfat, Dehydratation von A. *II* 164.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 43.
- Lithiumverbindungen, organische s. Organolithiumverbb.
- Lösungsmittel, polarisierende Wrkg. von polaren — *I* 71.
- Hemmung der Katalyse durch — *I* 78.
- bei der Säure-Basen-Katalyse *I* 12—14.
- Einfluß bei der Nitro-aci-Nitro-Tautomerie *I* 266.
- — — Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
- — — Umlagerung von Oximen in Carbonsäureamide *I* 282.
- Umwandlung von aromatischen anti-Aldoximen in die syn-Formen *I* 222.
- Isomerisierung von Mesityloxydoxalsäure-methylester in ein γ -Pyronderivat *I* 270.
- — bei 2,4-, 2,6- und 2,4,6-bromsubstituierten Diazoniumchloriden *I* 290.
- Gleichgewicht zwischen Diazofettsäureamid und 5-Oxy-1,2,3-triazolen *I* 292.
- Einfluß auf die Hydrierung mit H_2 *I* 634.
- — — — von Nitrilen *I* 729.
- — — — von Säureamidn *I* 732.
- — — — direkte Halogenierung *II* 229.
- direkte Bromierung und Jodierung in stark sauren — *II* 233.
- Einfluß bei Anlagerungsreaktionen ungesätt. Verbb., Allgemeines *II* 10.
- — — der Bromwasserstoffanlagerung an die Doppelbindung *II* 25, 27, 28, 31.

- Lösungsmittel, Einfluß bei Anlagerungsreaktionen an Isobutylen *I* 161.
- bei der Natriumanlagerung an cyclische aromatische Verb. *II* 129.
- Friedel-Craftssche Rk. *I* 104.
- bei der Alkylierung von NH_3 oder Aminen mit Äthylchloriden *II* 259.
- Einfluß bei der Bldg. von Triäthylsulfoniumjodid aus Diäthylsulfid und Äthyljodid *II* 144.
- — — — von quartärem Ammoniumsalz aus tertiärem Amin und Halogenid *II* 140.
- — — — von Grignardverb. *II* 130.
- Lösungsmittelkatalyse *I* 176.
- bei Nitrierungen *II* 272.
- Luft (und Luftsauerstoff), Isomerisierung von Alkylhalogeniden unter Wanderung von Halogenen *I* 255.
- Polymerisation von Divinylacetylen *I* 461.
- Hemmung von Lichtpolymerisationen *I* 158.
- Förderung der Wärmepolymerisation *I* 158.
- ozonierte, Anlagerung von Bromwasserstoff an Acetylen *II* 34.
- Lutidin, Kondensat. von Aldehyden mit Säureamiden zu Schiffschen Basen *II* 556.
- α, α -Lutidin als aktivierendes Lösungsm. bei Dehydrasemodellen *I* 177, 181.
- Lysin, Autoxydationen *I* 537.
- Mutarotation der Glucose *I* 11.
- Magnesium, Depolymerisation von polymerem Hexamethylensuccinat *I* 467.
- von Polylactonen *I* 468.
- Verharzung von Benzylchlorid oder Chlormethylnaphthalinen *II* 471.
- Bldg. von Blausäure aus KW-stoffen und Stickstoff *II* 548.
- — von Benzoin aus Benzaldehyd *II* 383 Anm. 8.
- Legierung mit Kupfer, Grignardierung *II* 134.
- Magnesiumacetat, Bldg. von Säurechloriden aus Säuren oder Säureanhydriden und Phosgen in der Gasphase *II* 243.
- Magnesiumäthylat (Magnesiumalkoholat), Dimerisation von Aldehyden zu Estern *II* 324.
- Red. von Aldehyden *I* 803, 806.
- Umesterungen durch Austausch der Alkylkomponente *II* 325; s. a. Magnesiumhalogenidalkoholate.
- Magnesiumbromid, direkte Bromierung von Benzol *II* 231.
- Magnesiumbromidätherat, Aufspaltung des Äthylenoxydringes unter Bldg. von Aldehyden und Ketonen *I* 261.
- Magnesiumbromidätherat, Grignardierung *II* 132.
- Magnesiumcarbonat, Depolymerisation von polymerem Hexamethylensuccinat *I* 467.
- Magnesiumchlorid, Umlagerung von 4-Chlor-butadien-(1,2) in 2-Chlor-butadien-(1,3) *II* 36.
- — von o-Kresol zu m- und p-Kresol *I* 250.
- — von Phenolestern zu Phenolketonen *I* 277.
- Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
- Polymerisation von Isobuten *I* 377, 378.
- — von Amylen *I* 379.
- Depolymerisation von polymerem Hexamethylensuccinat *I* 467.
- — von Polylactonen *I* 468.
- Chloratoxydationen *I* 600.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 11.
- Bldg. von Äthyläther aus Äthylen und Wasserdampf *II* 48.
- Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung *II* 24.
- Bldg. von Phenoläthern und kernalkylierten Phenolen aus Phenolen und Olefinen *II* 74 Anm. 2.
- Kondensat. von Phenolen und Phenoläthern mit aliphatischen Alkoholen *II* 406.
- Methylierung von aliphatischen Alkoholen mit Diazomethan *II* 299.
- Bldg. von Lactonen aus ω -Oxycarbonsäuren *II* 333.
- Magnesiumhalogenidalkoholate, Red. von Aldehyden *I* 803.
- Ketolkondensat. von Ketonen *II* 373.
- Magnesiumhalogenide, Bldg. von Carbonensäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H_2O *II* 394.
- Magnesiumhydroxyd, Oxydationen mit H_2O_2 *I* 592.
- technische Darst. von Aceton aus Essigsäure *II* 509.
- Magnesiumjodid, Wanderung von Sauerstoffatomen bei cyclischen Peroxyden *I* 263.
- Grignardierung *II* 132.
- Magnesiummethylat, alkal. Umesterungen *II* 331.
- Magnesiumnitrat in Kupferchromit zur Hydrierung mit H_2 *I* 675.
- Magnesiumoxyd, Isomerisierung von α -Pinen zu Dipenten *I* 249.
- Polymerisation von Butadien-(1,3) *I* 413.
- Depolymerisation von polymerem Hexamethylensuccinat *I* 467.
- — von Polylactonen *I* 468.
- thermische Zers. von Ameisensäure *II* 178.
- Träger für Cu bei der Hydrierung von Äthylen mit H_2 *I* 680.

- Magnesiumoxyd, Träger für Hydrierungs-katalysatoren der Pt-Gruppe *I* 662.
- Aktivator von Katalysatoren bei der Hydrierung von CO *II* 631.
 - Wasseranlagerung an Äthylen in der Gasphase *II* 47.
 - Synth. von Blausäure aus CO + NH₃ *II* 547.
 - Kondensat. von Phenol mit Formaldehyd *II* 522.
 - — von m-Kresol mit Formaldehyd zu 2,6-Dimethyl-m-kresol *II* 525.
 - Bldg. von Alkylolphenolen aus Phenolen und Aldehyden *II* 379.
 - — von Hexaoxybenzol aus Glyoxal *II* 385.
 - — von Säurechloriden aus Säuren oder Säureanhydriden und Phosgen in der Gasphase *II* 243.
 - — von Kohlehydraten aus Formaldehyd *II* 388.
 - bei der nassen Verbrennung *II* 605.
- Magnesiumperchlorat, Mischpolymerisation von SO₂ mit Buten-(2) *I* 476.
- Umanhydrierung von Säureanhydriden *II* 340.
- Magnesiumphosphat, Depolymerisation von polymerem Hexamethylensuccinat *I* 467.
- sekundäres, Dehydratation von Isopropylalkohol *II* 165.
 - tertiäres, Dehydratation von Isopropylalkohol *II* 165.
- Magnesiumphosphate, Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
- Magnesiumpyrophosphat, Dehydratation von Äthylalkohol *II* 155.
- Magnesiumsalze, Formaldehydkondensat. zu Zuckern *I* 184; *II* 388.
- Magnesiumsulfat, Isomerisierung von α - und β -Pinen zu Camphen *I* 248.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 2.
 - Dehydratation von A. *II* 164.
 - Bldg. von Acrolein aus Glycerin *II* 173.
 - — von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H₂O *II* 394.
- Magnesiumverbindungen, Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen und W. *II* 58ff.
- basische, Bldg. von Aldehyden aus 1,2-Alkylendihalogeniden oder Halogenhydrinen *II* 249.
 - organische s. Organomagnesiumverbindungen.
- Maleinsäure, Cyclisierung von Dimethylketazin *I* 278.
- Maleinsäureester, Alkaliaddukte bei sterischen Umlagerungen *I* 108.
- Malonsäure, Polymerisation von Vinylacetylen *I* 459.
- Mandelsäure, Mutarotation der Glucose *I* 4, 11.
- Mangan, Polymerisation von Äthylen *I* 362.
- Hydrierung mit H₂ *I* 648.
 - — von CO *I* 742, 745.
 - — von Nitrobenzol *I* 735.
 - Mischpolymerisation von Olefinen zu Treibstoffen *I* 389.
 - Acetonbldg. aus A. oder Acetaldehyd *II* 516.
 - manganhaltige Katalysatoren als Rohrfüllung bei der organischen Elementaranalyse *II* 592.
- Manganborylphosphat, Wasseranlagerung an Äthylen und Propylen in der Gasphase *II* 44.
- Mangan(II)-carbonat, Depolymerisation von polymerem Hexamethylensuccinat *I* 467.
- Bldg. von cyclischen Ketonen aus Dicarbonsäuren *II* 512.
- Mangan(II)-chlorid, Umlagerung von N-Alkyl-anilinen *I* 286.
- Depolymerisation von polymerem Hexamethylensuccinat *I* 467.
 - — von Polylactonen *I* 468.
- Manganchromit, Hydrierung von CO *I* 742.
- Mangandioxyd s. Mangan(IV)-oxyd.
- Manganfluorid, Anlagerung von Fluorwasserstoff an Äthylen *II* 22.
- Manganhalogenide, Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H₂O *II* 394.
- Mangan(II)-hydroxyd, Hydrolyse von Alkylhalogeniden *II* 248.
- Manganhydroxyde, Bldg. von Thiophen aus Acetylen und Schwefelwasserstoff *II* 108.
- — von Diacetonalkohol aus Aceton *II* 372.
- Manganisalze s. Mangan(III)-salze.
- Manganite, Oxydation von Methan zu Formaldehyd *I* 558.
- der Schwermetalle, Oxydation von KW-stoffen zu Aldehyden *I* 557.
- Mangan(II)-oxyd (und Manganoxyd schlechthin), Polymerisation von Äthylen *I* 362.
- thermische Zers. von Ameisensäure *II* 178.
 - Oxydation von Methan *I* 555.
 - Hydrierung mit H₂ *I* 625.
 - — von CO *I* 743.
 - — von Nitrobenzol *I* 735.
 - — ungesätt. Fett-säuren, -aldehyde und -ketone zu ungesätt. Fettalkoholen *II* 637.
 - Decarboxylierung von Benzoesäure *II* 210.
 - Bldg. von Butadien aus A. *II* 506.
 - — von Aldehyden aus Ameisensäure und Monocarbonsäuren *II* 516.
 - — von Aceton aus Acetylen *II* 516.
 - — — — — techn. *II* 641.
 - — von Ketonen aus Säuren *II* 510.

- Mangan(II)-oxyd, Bldg. von gemischten Ketonen *II* 510.
- — von cyclischen Ketonen aus Dicarbonsäuren *II* 512.
- — von Benzophenon aus Benzoesäure *II* 211, 511.
- — von Diacetonalkohol aus Aceton in der Dampfphase *II* 372.
- — von Blausäure aus Formamid *II* 549.
- Umaminierung *II* 266, 267.
- Mangan(III)-oxyd, thermische Zers. von Acetalen des Acetaldehyds *II* 182.
- Mangan(IV)-oxyd (Braunstein), Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure *I* 218.
- Zerfall organischer Peroxyde *II* 198.
- Oxydation von CO durch Luftsauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur *I* 586.
- — von Toluol mit HNO_3 zu Benzoesäure *I* 602.
- — von Luminol mit H_2O_2 *I* 592.
- Überführung von Nitrilen in Säureamide *II* 68 Anm. 3, 69, 70.
- als Rohrfüllung bei der organischen Elementaranalyse *II* 591.
- bei der N-Best. nach ter Meulen *II* 596.
- Manganoxyde, Bldg. von Äthern aus Olefinen und Alkoholen *II* 72.
- Mangan(II)-phosphat, Dehydratation von A. und Propylalkohol *II* 162.
- Mangan(II)-pyrophosphat, Dehydratation von A. und Propylalkohol *II* 162.
- Mangan(II)-salze (und Mangansalze schlechthin), Aktivierung des Sauerstoffs im Licht *I* 152.
- Autoxydation von Polyphenolen *I* 527.
- — gesätt. Fettsäuren *I* 506.
- — der Thiolcarbonsäuren *I* 517.
- — von Cystein *I* 518.
- — trocknender Öle *I* 509.
- — der Kohlehydrate *I* 522f.
- Entfärbung von Farbstoffen mit H_2O_2 *I* 592.
- Oxydationen mit Permanganaten *I* 603.
- Oxydation von Acetaldehyd *II* 640.
- — — mit Peressigsäure *I* 596.
- — ungesätt. Säuren mit Hypochlorit *I* 597.
- Mangan(III)-salze, Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen *II* 638.
- Mangan(II)-sulfat (und Mangansulfat schlechthin), Oxydation von Phenol mit Ozon *I* 589.
- Dehydratation von Propylalkohol *II* 162.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 2.
- Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H_2O *II* 394.
- Umsetzung von aromatischen Diazoniumsalzen mit Isonitrosoaceton *II* 505.
- Manganverbindungen, Oxydationen mit HNO_3 und Stickoxyden *I* 602.
- Paraffinoxidation *I* 495f.
- — techn. *II* 619, 637.
- Oxydation von aliphatischen KW-stoffen zu Carbonsäuren *II* 619.
- — von aromatischen KW-stoffen zu Carboxyl und Carbonylverb. *II* 619.
- — von Aldehyden zu Carbonsäuren *II* 619.
- — von Acetaldehyd zu Essigsäure *II* 619.
- Autoxydation der Aldehyde und Ketone *I* 504ff.
- Bldg. von Acetaldehyd und Essigsäure aus Acetylen *II* 59ff.
- Mehrstoffkatalysatoren, Herstellung *II* 622.
- Hydrierungen *II* 618.
- NH_3 -Synth. *II* 620.
- Mercaptane, Stabilisatorwrkg. auf Olefinpolymerisation *I* 335.
- — auf die Chlorprenpolymerisation *I* 335, 428.
- Mischpolymerisation von Olefinen zu Treibstoffen *I* 389.
- Beschleunigung der Vulkanisation *II* 576.
- Mercaptoarylethiazol-S-2,4-dinitrophenyläther, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 572.
- 2-Mercapto-benzoxazol, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 581.
- Mercapto-benzthiazol, Vulkanisationsbeschleunigung *I* 191.
- Mercapto-benzthiazole, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 572, 581.
- 2-Mercapto-thiazolidin, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 581.
- Mesitylmagnesiumbromid bei der Esterkondensat. *II* 454.
- Mesohämin s. Hämin.
- Messing, Dehydrierung von Alkoholen *I* 617.
- Beschleunigung von Umesterungen *II* 332.
- Bldg. von Blausäure aus Formamid *II* 549.
- Metallalkoholate, tertiäre, Umesterung von Estern tertiärer Alkohole durch Austausch der Acylkomponente *II* 325.
- Metallalkyle, Mischpolymerisation von SO_2 mit Buten-(2) *I* 476.
- Metallaryle, Mischpolymerisation von SO_2 mit Buten-(2) *I* 476.
- Metalcarbonyle, Polymerisation von Butadienen *I* 430.
- — von Butadien *I* 416; s. a. Sachverzeichnis.
- Metallchloride, Anlagerung von HCl an Äthylen *II* 649.
- — von Olefinen aneinander *II* 346.
- flüchtige, Acylierung von Alkoholen mit Säurechloriden *II* 323.

- Metallchloride**, komplexbildende, Spaltung aliphatischer Äther *II* 304; s. a. Metallhalogenide.
- Metalle**, Polymerisation von Butadienen *I* 430.
- — von Penten-(2) *I* 373.
 - — von Acetylen *I* 407.
 - Depolymerisation von Polylactonen *I* 468.
 - Fluorierung durch Einw. von HF auf Alkylhalogenide *II* 239.
 - Anlagerung von Paraffinen an Acetylene *II* 359.
 - Ketonbldg. aus Säuren *II* 506.
 - Dimerisation von Aldehyden zu Estern *II* 324.
 - Beschleunigung von Umesterungen *II* 332.
 - alkoholische Rohrzuckerspaltung an metallischen Gefäßwänden *II* 315.
- Metallhalogenide**, Mechanismus der Katalyse *I* 354.
- Polymerisation von Äthylen *I* 357.
 - — von Isobuten *I* 374, 375.
 - — von Propenyl- und Isopropenylbenzol *I* 440.
 - — von p-Divinylbenzol *I* 440.
 - — von Eugenol *I* 464.
 - — von Benzalacetone *I* 452.
 - Mischpolymerisation von Olefinen zu Treibstoffen *I* 389.
 - — — mit Butadien-(1,3) und anderen organischen Verb. *I* 471.
 - Alkylierung von aromatischen KW-stoffen durch Olefine *I* 384, 385.
 - alkylierende Wrkg. von Propen *I* 368.
 - Friedel-Craftssche Rk., Wirkungsweise *I* 76.
- Metallhydroxyde**, Oxydation von Methan zu Formaldehyd *I* 558.
- amphotere, Acetaldoibldg. *II* 369.
 - saure, Anlagerung von Olefinen oder Acetylenen an Carbonylverb. *II* 365.
- Metalloidhalogenide**, Bldg. von Säureamiden aus Carbonsäuren + NH_3 *II* 265.
- Metalloxyde**, Polymerisation von Butadien-(1,3) *I* 416.
- Depolymerisation von Polylactonen *I* 468.
 - Oxydation von Methan zu Formaldehyd *I* 557, 558.
 - — von acyclischen und cyclischen Verb. mit mindestens 4 C-Atomen zu Maleinsäure bzw. deren Anhydrid *II* 648.
 - — aromatischer Verb. zu Carbonyl- und Carboxylverb. *II* 647.
 - — von Benzolhomologen *I* 561.
 - Dehydrierung von Äthylbenzol zu Styrol *I* 551.
 - technische Hydrolysen *II* 617.
 - Hydrolyse von Fetten und Cellulose *II* 617.
 - Synth. des Methanol aus CO *II* 630.
- Metalloxyde**, Aromatisierung gesätt. und ungesätt. KW-stoffe *II* 634.
- Acetaldoibldg. *II* 369.
 - Einführung von Carboxylgruppen *II* 649.
 - Bldg. von Essigsäure aus $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ *II* 382.
 - — von Estern aus Säure und A. *II* 318.
 - Ketonbldg. aus Säuren *II* 506, 508.
 - bei der organischen Elementaranalyse *II* 592.
- Metallphosphate**, Oxydation von Methan zu Formaldehyd *I* 558.
- Hydratation von Olefinen zu Alkoholen *II* 648.
- Metallseifen**, Autoxydation trocknender Öle *I* 509.
- Metallverbindungen**, Aktivatoren bei der Oxydation von Methan zu Formaldehyd *I* 558.
- Bldg. von Säurechloriden aus Säuren und Benzotrichlorid, Benzoylchlorid oder Phthalylchlorid *II* 244.
- Metaphosphorsäure**, Cyclisierung von Dimethylketazin *I* 278.
- — von Essigsäure aus $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ *II* 382.
 - Ketonsynth. aus Dicarbonsäureanhydriden *II* 402.
 - Salze, Wasseranlagerung an Äthylen in der Gasphase *II* 46.
 - Alkalisalze, Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 11.
 - Cadmiumsalz, Wasseranlagerung an Äthylen *II* 44 Anm. 1.
- Metavanadinsäure**, Isomerisierung von α - und β -Pinen zu Camphen *I* 248.
- Calciumsalz, Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 4; s. a. Vanadinsäure.
- Methacrylsäuremethylesterozonid** (Methylmethacrylatozonid), Styrolpolymerisation *I* 318, 436.
- Polymerisation von Methacrylsäureestern *I* 455.
 - — von Methylmethacrylat *I* 321f.
- Methanol** (Methylalkohol), Lösungsm. bei der Hydrierung mit H_2 *I* 635.
- Glykolspaltung mit Blei(IV)-acetat *I* 603.
 - Anlagerung von Carbonsäuren an Vinylacetylen *II* 104.
 - Rk. von Diazomethan mit Ketonen *II* 501.
 - — — mit Aceton *I* 91.
 - — — mit Piperonal *II* 501.
- Methansulfonsäure**, Bldg. von Äthern von Terpenalkoholen aus ungesätt. Terpenen und Alkoholen *II* 75.
- Anlagerung von Essigsäure an Acetylen *II* 100.
 - Darst. von Acetylcellulose *II* 320.
- Methionsäure**, Verätherung von Alkoholen *II* 293.

- 4-Methoxy-benzolsulfonsäureester als Stabilisator bei der Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
- Methoxycarbinole, Esterverseifung *I* 182.
- Methylalkohol s. Methanol.
- Methylamin, Polymerisation von Äthylenoxyd *I* 466.
- Decarboxylierungen *I* 178.
- Verharzungszeit von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
- Hydrochlorid, Kondensat. von Aldehyden mit Nitrilen *II* 442.
- — von o-Nitranilinen mit Zuckern zu o-Nitranilinglucosiden *II* 555.
- 6-Methyl-3-amino-naphthoxindol, Decarboxylierungen *I* 178.
- Methylanilin, Polymerisation von Styrol *I* 436.
- 2-Methyl-benzoesäure, Mutarotation der Glucose *I* 11.
- Methylechlorid, Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H₂O *II* 394.
- 2-Methyl-cyclohexanol, Lösungsm. bei der Hydrierung mit H₂ *I* 635.
- Methylenblau bei Autoxydationen *I* 539.
- Dehydrierung von Bernsteinsäure *I* 781.
- Methylenchlorid, chlorierende Spaltung aliphatischer Äther *II* 304.
- Methylensulfat, Anlagerung von Essigsäure an Acetylen *II* 101.
- Methyljodid, Umwandlung von Hydrazobenzol in Methyl-derivate des Benzidins *I* 288.
- — von 4-Methoxy-chinolin in N-Methyl- γ -chinolon und von 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxy-pyrazol in Antipyrin *I* 297.
- Alkylwanderung bei 3,4,4,5-Tetramethyl-pyrazolenin *I* 288.
- Bldg. von Organomagnesiumverb. aus Magnesium und anderen, von Methyljodid verschiedenen organischen Halogenverb. *II* 135.
- Methylmethacrylatozonid s. Methacrylsäuremethylesterozonid.
- Methylnaphthisatin als Dehydrasemodell *I* 181.
- Methylorange, Polymerisation von Formaldehyd *I* 400.
- Methylsulfat s. Dimethylsulfat.
- Methylsulfid, Giftwrkg. für Hydrierungskatalysatoren *I* 643, 645.
- Metol, Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 337.
- Milchsäure, Wasseranlagerung an Nitrile *II* 66.
- Mineralsäuren, Nitro-aci-Nitro-Umlagerung *I* 266.
- Umlagerung Nitrosophenol in Chinonoxim *I* 266.
- Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
- Umlagerung zwischen α , β - und β , γ -ungesätt. Ketonen *I* 231.
- Mineralsäuren, Umlagerung von o-Oxychalkonen in Flavanone *I* 270.
- Verschiebung der Doppelbindung bei ungesätt. cyclischen Ketonen *I* 237.
- — — in ungesätt. Carbonsäuren *I* 235.
- Isomerisierung von Chinabasen zu α -Isobasen *I* 268.
- Hydrolyse von Acetalen *II* 309.
- — von Säurechloriden, α -Halogenäthern und α -Halogenthioäthern *II* 248.
- — der Säureamide *II* 253.
- — von Anilin *II* 252.
- Wasseranlagerungen an Olefine, und Acetylen-KW-stoffe *II* 617.
- Hydratation von Olefinen zu Alkoholen *II* 648.
- technische Wasseranlagerungen *II* 617.
- Dehydratisierung von Dipyrylcarbinolen *II* 413.
- Bldg. von Thioäthern aus Alkoholen und Mercaptanen *II* 281.
- — von Ketalen aus Mercaptolen *II* 307.
- Acetalisierung *II* 308.
- — von Aldehyden mit Ortho-ameisensäureestern *II* 308.
- Veresterungen *II* 617.
- — techn. *II* 617.
- Umesterung von Orthotrithiocarbonsäureestern mit Alkoholen *II* 338.
- Überführung von Mesityloxydoxalsäure-methylester in ein γ -Pyronderivat *I* 269.
- Bldg. von Essigsäureanhydrid aus Äthylidenacetat *II* 342.
- — von Lactonen aus Olefincarbonsäuren *II* 334.
- — — aus Oxycarbonsäuren *II* 333.
- — von Diphenylamin aus Anilin und Anilinsalzen *II* 267.
- — s. a. Säuren.
- Molybdän, Isomerisation von α -Bromnaphthalin zu β -Bromnaphthalin *I* 257.
- Mischpolymerisation von Olefinen zu Treibstoffen *I* 389.
- Oxydation von n-Hexan, n-Heptan, n-Öctan zu Maleinsäure *I* 569.
- hydrierendes Cracken *II* 221.
- Aromatisierung (Cyclisierung) gesätt. und ungesätt. KW-stoffe *II* 634.
- — aliphatischer KW-stoffe *I* 613.
- NH₃-Synth. *II* 620.
- Molybdän(V)-chlorid, Polymerisation von Cinnamalfluoren *I* 449.
- Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung *II* 15.
- Friedel-Craftssche Rk. *I* 104.
- Molybdänchloride, direkte Kernhalogenierung *II* 231.
- Molybdän(V)-oxyd, thermische Zers. von Ameisensäure *II* 178.
- Dehydratation von A. *II* 154.

- Molybdän(VI)-oxyd (Molybdäntrioxyd), Molybdänsäureanhydrid, Aktivator für Eisenoxyd *I* 585.
- bei katalytischen Oxydationen *I* 553.
 - Oxydationen mit H_2O_2 *I* 593.
 - Oxydation von KW-stoffen zu Säuren *I* 565.
 - von Cyclohexan *I* 691.
 - — aromatischer Verbb. zu Carbonyl- und Carboxylverbb. *II* 647.
 - von Benzol zu Maleinsäure *I* 569.
 - — — zu Maleinsäureanhydrid *I* 567.
 - — — — — techn. *II* 619.
 - — von Äthylbenzol *I* 614.
 - — von Petroleumxylyl zu Tolylaldehyd *I* 575.
 - — von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid *I* 575.
 - — — — — techn. *II* 619.
 - — von Anthracen zu Anthrachinon *II* 619.
 - Hydrierung mit H_2 *I* 626.
 - Darst. für Hydrierung mit H_2 *I* 673, 676.
 - Aromatisierung von Paraffinen *II* 494.
- Molybdänoxyde, Promotoren für Vanadiumpentoxyd *I* 575.
- Oxydationen mit HNO_3 und Stickoxyden *I* 602.
 - von Naphthalin und Acenaphthylen *I* 564.
 - Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
 - von Benzol und Benzolhomologen aus aliphatischen KW-stoffen *I* 551.
 - von Äthern aus Olefinen und Alkoholen *II* 72.
- Molybdänsäure, Isomerisierung von α - und β -Pinen zu Camphen *I* 248.
- Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + W. *II* 394.
 - — von Essigsäure aus $CH_4 + CO_2$ *II* 382.
 - Salze (Molybdate), Herstellung von Mehrstoffkatalysatoren *II* 622.
 - Oxydation von SH- und S—S-Verbb. mit H_2O_2 *I* 593.
 - — von Acetylen zu Essigsäure *I* 565.
 - Kaliumnatriumsalz, Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 4.
- Molybdän(IV)-sulfid, Umlagerung von Hexen-(1) in Hexen-(2) und Hexen-(3) *I* 229.
- Dehydrierung von Cyclohexan *I* 691.
 - Hydrierung mit H_2 *I* 626.
 - Darst. für Hydrierung mit H_2 *I* 673, 677.
 - Hydrierung von Benzol *I* 686.
 - — von Naphthalin *I* 697.
 - — von Dipropylketon *I* 710.
- Molybdän(VI)-sulfid, Hydrierung von Naphthalin *I* 766.
- Molybdänsulfide, Isomerisierung von KW-stoffen unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts *I* 241, 242, 245.
- Dehydrierungen *I* 611.
- Molybdänverbindungen, Anlagerung von Schwefelsäure an Äthylen *II* 117.
- Bldg. von Acetaldehyd und Essigsäure aus Acetylen und W. *II* 59ff.
 - Synth. von Blausäure aus $CO + NH_3$ *II* 547.
 - Molybdänkomplexverbindungen, Autoxydation ungesätt. Fettsäuren *I* 511.
- Molybdate s. Molybdänsäure, Salze.
- Monochloressigsäure (Chloressigsäure), cis-, trans-Isomerisierung bei cyclischen Ketonen *I* 204.
- Umlagerung von N-Brom-acetanilid *I* 13.
 - Racemisierung opt. akt. Ketone *I* 195.
 - Mutarotation der Glucose *I* 11.
 - Polymerisation von Vinylacetylen *I* 459.
 - — von Acetaldehyd *I* 400.
- Monojodacetat, Autoxydation der Thiocarbonsäuren *I* 517.
- Monosen, Formaldehydkondensat. zu Zuckern *I* 184.
- Morpholin, Knoevenagelsche Aldehydkondensat. *I* 183.
- Naphthalinpikrat, Polymerisation von Styrol *I* 437.
- Naphthalinsulfonsäuren, Wasseranlagerung an Olefine *II* 37.
- Verätherung von Alkoholen *II* 293.
 - Bldg. von Phenoläthern und kernalkylierten, Phenolen aus Phenolen und Olefinen *II* 73.
 - — von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 91.
 - Esterbldg. aus Säure und A. *II* 317.
- α -Naphthisatin als Dehydrasemodell *I* 181.
- β -Naphthisatin als Dehydrasemodell *I* 181.
- α -Naphthisatincarbonsäuren als Dehydrasemodelle *I* 181.
- Naphthoylecarbinol, Derivate, Beschleunigung der alkalischen Esterverseifung *II* 329.
- Naphthylaminderivate, Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 334.
- Naphthylamine, Polymerisation von Chloropren *I* 428.
- Naphthyl-(2)-carbinol, Esterverseifung *I* 182.
- Natrium, bei sterischen Umlagerungen *I* 106.
- cis-, trans-Umlagerung von Stilben *I* 213.
 - — bei cyclischen Alkoholen *I* 209.
 - Verschiebung der Dreifachbindung in Acetylen-KW-stoffen *I* 241.

- Natrium, Umlagerung von asymmetrischem Dimethylallen in Isopropylacetylen und von Cyclohexyldenäthylen in Cyclohexylacetylen *I* 240.
- von Methylencyclobutan in 1-Methyl-cyclobuten-(1) *I* 235.
- von Pinocarveol bzw. Sabinol zu Pinocamphon bzw. Tanacetone *I* 268.
- von Dibenzyläther in Phenylbenzylcarbinol *I* 274.
- von o-Tolylbenzyläther in 2-Oxydibenzyl *I* 274.
- von p-Tolylbenzyläther in Phenyl-p-tolyl-carbinol *I* 274.
- Isomerisierung von O-Acetyl- in C-Acetyl-dihydroresorcine *I* 275.
- von α - und β -Thujon *I* 252.
- von o-Aroyloxy-aceto-phenonen in o-Oxy-diaroyl-methane *I* 278.
- Racemisierung opt. akt. Alkohole *I* 202.
- Polymerisation ungesätt. Verb. *I* 116.
- von Diolefinen in der Gasphase *I* 124 und Anm. 1.
- — — — — Hemmung durch CO, CO₂, Acetylen *I* 128.
- — — — — Hemmung durch Sauerstoff *I* 129.
- Bldg. von Natriumkohlen säurekautschuk aus Diolefinen und CO₂ *I* 130.
- Polymerisation von Butadien-(1,3) *I* 132, 413.
- — — — — zu synthetischem Kautschuk *II* 618.
- von Chloropren *I* 428.
- von 1-Methyl-butadien-(1,3) *I* 417.
- von Isopren *I* 125.
- von 1,1-Dimethyl-butadien-(1,3) *I* 422.
- von 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) *I* 424.
- von Vinylacetylen *I* 460.
- von Styrol *I* 436, 438.
- von Propenyl- und Isopropenylbenzol *I* 440, 441.
- von 1-Phenylbutadien 1,3 *I* 426.
- von α , α -Diphenyl-äthylen *I* 444.
- von 2-Alkoxy-butadienen-(1,3) *I* 429.
- von Methylisopropenylketon und Aldehyden *I* 452.
- von Äthylenoxyd *I* 331, 466.
- Dimerisation von Crotonsäureester *II* 396.
- von α -Ketonsäurenitrilen *II* 390.
- von Nitrilen *II* 399.
- Mischpolymerisation von Butadien-(1,3) mit Olefinen *I* 417.
- Hydrierung mit H₂ *I* 647.
- Anlagerung von Ammoniak und Aminen an die konjugierte Doppelbindung *II* 120.
- — — — — an Diolefine *I* 132.
- — aromatischer KW-stoffe an Butadien *I* 131.
- — von Acetylen an Ketone *II* 366.
- Natrium, Anlagerung von Acetylenen an Carbonylverb. *II* 365.
- Aldolkondensat. *II* 363.
- — von Benzaldehyden mit α -Aminocarbonsäureestern *II* 376.
- — von α -Methylencyclohexanon mit Acetessigester *II* 376.
- Kondensat. von Aldehyden mit Ketonen und sekundären Aminen *II* 438.
- — von aromatischen Aldehyden mit Fettsäureestern zu substituierten Zimtsäureestern *II* 441.
- Esterkondensationen *II* 447, 451.
- Kondensat. von Thioestern *II* 462.
- Anlagerung von CS₂ an Methyl- oder Methylengruppe *II* 395.
- Legierung mit Kalium, Kondensat. von Kohlensäureester mit Phenyllessigsäureester *II* 452.
- Natriumacetat, cis-, trans-Isomerisierung bei cyclischen Ketonen *I* 203.
- Umlagerung $R \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot R' \rightleftharpoons R \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot R'$ *I* 267.
- Isomerisierung von O-Acetyl-verb. zu C-Acetyl-derivaten *I* 275.
- Racemisierung opt. akt. Ketone *I* 196.
- Polymerisation von Äthylenoxyd *I* 465 Anm. 4.
- Red. von Anisaldehyd durch Benzylalkohol *I* 806.
- Bldg. von Mercaptanen und Sulfiden aus ungesätt. Verb. und Schwefelwasserstoff *II* 106, 107.
- Kondensat. aliphatischer Nitroverb. mit Aldehyden *II* 377.
- Selbstkondensat. von Aldehyden zu ungesätt. Aldehyden *II* 432.
- Aldolkondensat. *II* 363.
- Ketolkondensat. von Acenaphthenchinon und Acenaphthenon *II* 373.
- Acylierung mit Ketenen *II* 324.
- Bldg. von Carbonsäuren aus Olefinen, CO und H₂O *II* 394.
- Acetonbldg. aus Essigsäure *II* 508.
- Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit Hippursäure *II* 439.
- — — — — mit Fettsäureanhydriden zu α , β -ungesätt. Säuren *II* 439.
- — von Phthalsäureanhydrid mit Phthalid zu Diphthalyl *II* 444.
- alkalische Umesterungen *II* 331.
- Anlagerung von Alkoholen an Phenylformyllessigester *II* 80.
- — von HCN an Phenylisocyanat in Benzol *II* 396.
- Rk. von aromatischen Diazoverbb. mit ungesätt. Carbonylverb. *II* 505.
- s. a. Alkaliacetate.
- Natriumacetessigester s. Acetessigsäure-äthylester, Natriumverb.
- Natriumäthylat, cis-, trans-Umlagerung von Crotonsäurenitril *I* 215 Anm. 3.
- Umlagerung $R \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot R' \rightleftharpoons R \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot R'$ *I* 267.
- — von Isopulegon in Pulegon *I* 237.

- Natriumäthylat, Umlagerungen zwischen α, β - und β, γ -ungesätt. Ketonen *I* 231.
- Isomerisierung von 1,5-Diketonen zu cyclischen Produkten *I* 269.
- Umlagerung von o-Aroyloxy-acetophenonen in o-Oxy-diaroyl-methane *I* 278.
- — von Alkyliminen *I* 44.
- — bei Schiffschen Basen und bei Oxim-N-äthern *I* 235.
- — von Dicarbonsäuredinitrilen *I* 278.
- Verschiebung der Doppelbindung bei Nitrilen hydroaromatischer, ungesätt. Carbonsäuren *I* 239.
- — — bei α, β - und β, γ -ungesätt. Nitrilen *I* 235.
- — — bei Estern ungesätt. Carbonsäuren *I* 234, 238.
- Umlagerung von O-Benzoyl-salicylsäureamid in das N-Benzoylderivat *I* 300.
- — von α, α' -Diäthoxy-bernsteinsäure-diäthylester zu α, α' -Diäthoxy-bernsteinsäure-diäthylester *I* 260.
- — unter Wanderung der Carboxylgruppe bei dem Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(2)-essigsäure-diäthylester *I* 254.
- — von Phthalyl-glykokoll-äthylester in 1,4-Dioxo-tetrahydroisochinolin-carbonsäure-(3)-äthyl-ester *I* 289.
- Isomerisierung von Diazomalonsäureamiden zu Triazolderivaten *I* 292.
- — von 1-Phenyl-5-amino-1,2,3-triazol zu 5-Anilino-1,2,3-triazol *I* 302.
- Polymerisation von Acetonitril *I* 409.
- Dimerisation von Nitrilen *II* 399.
- — von Crotonsäureester *II* 346.
- Red. von Campher *I* 799.
- Wasseranlagerung an Nitrile *II* 66.
- Nitrierung mit Salpetersäureestern *II* 274, 275.
- Aminierung mit Hydroxylamin *II* 257.
- Anlagerung von Verb. mit aktiver CH_3 , CH_2 - oder CH -Gruppe an Acetylene *II* 359, 360.
- — — mit aktiven Methylengruppen an Alkylenoxyde *II* 401.
- — — mit aktiven Methyl-, Methyl- oder Methingruppen an Aldiminbasen *II* 397.
- — von aktiven Methyl- oder Methingruppen an die $\text{N} \equiv \text{C}$ -Dreifachbindung *II* 399.
- — von p-Thiokresol an Vinylacetylen und Divinylacetylen *II* 113.
- Ätherbdg. *II* 294.
- Bldg. von Alkoxystyrolen durch Anlagerung von Alkoholen an Phenylacetylen *II* 88.
- Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit KW-stoffen bzw. Nitro-KW-stoffen *II* 428.
- — von Aldehyden mit Ketonen zu α, β -ungesätt. Ketonen *II* 432.
- Natriumäthylat, Kondensat. von Ketonen *II* 436.
- Selbstkondensat. von Ketonen *II* 435.
- Anlagerung von Thiophenol an die Doppelbindung von Benzalacetone *II* 112.
- intramolekulare Kondensat. von Diketonen *II* 437.
- Umwandlung von Hydrazonen und Semicarbazonen in KW-stoffe *II* 192.
- Bldg. von Iminoäthern aus Nitrilen und Alkoholen und Umkehrung dieser Rk. *II* 90.
- Kondensat. von Aldehyden mit Nitrilen *II* 442.
- Anlagerung von Alkoholen an α, β -ungesätt. Carbonsäuren *II* 78.
- — von A. an Acetylen-carbonsäuren, Acetylen-nitrile und Acetylenketone *II* 88.
- Bldg. von Glycidsäuren aus α -Halogen-carbonsäuren und Benzaldehyd oder Aceton *II* 377.
- — von Ameisensäureestern aus Kohlenoxyd und Alkoholen *II* 79.
- Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit Fettsäureestern zu substituierten Zimtsäureestern *II* 441.
- — von Zimtaldehyd mit Malonester zu Cinnamylden-trismalonester *II* 441.
- — von Ketonen mit Cyanessigestern *II* 442.
- Esterkondensat. *II* 447, 451.
- Claisensche Esterkondensat. *I* 93.
- Umesterungen durch Austausch der Alkylkomponente *II* 325.
- ammonolytische Esterspaltung *II* 329.
- Acetessigestersynth. *II* 451.
- Anlagerung von Alkoholen an Phenylformyl-essigestern *II* 80.
- Überführung von Mesityloxydoxal-säuremethylester in ein γ -Pyronderivat *I* 270.
- Bldg. von Säureamiden aus Estern + NH_3 *II* 266.
- Anlagerung von Malonester an Carbodiphenylimid *II* 397.
- Kondensat. von Diazobenzolimid mit Benzalphenylhydrazon zu 1,3-Diphenyltetrazol *II* 561.
- — — mit Alkoyl- oder Aroyl-essigestern zu Osotriazolen *II* 561.
- s. a. Alkoholate; Natriumalkoholate. Natriumäthylphenylamid, innere Esterkondensat. langkettiger Verb. *II* 452.
- Natriumalkoholat s. Natriumäthylat.
- Natriumalkoholate, Gleichgewicht von Cyclopentanderivaten mit Cyclopentenylderivaten; dgl. von analogen Cyclohexan- und Cycloheptanderivaten *I* 236.
- Umlagerung von 2-Oxy-diarylsulfonen in Sulfinsäuren *I* 295.
- Red. von Nitrobenzol mit Alkoholen *I* 783f.

- Natriumalkoholate, Anlagerung von Alkoholen an Isocyansäureester *II* 81.
 — vgl. a. Alkalialkoholate; Natriumäthylat.
- Natriumalkylanilide, Umlagerung der Doppelbindung *I* 113, 114.
- Natriumaluminat, Oxydation von Toluol und Furfurol zu Maleinsäure *I* 568.
- Natriumamid, Verschiebung von Doppelbindungen *I* 113 Anm. 2, 115.
 — — — in hydroaromatischen Verbindungen *I* 115.
 — — der Dreifachbindung in Acetylen-KW-stoffen *I* 241.
 — Umlagerung von o-Aroyloxy-acetophenonen in o-Oxy-diaroyl-methane *I* 278.
 — Dimerisation von Nitrilen *II* 399.
 — Polymerisation von Äthylenoxyd *I* 465, 466.
 — Nitrierung mit Salpetersäureestern *II* 274, 275.
 — Anlagerung von Acetylen an Pseudo-hydroionon *II* 365 Anm. 4.
 — intramolekulare Kondensat. von Diphenylsulfoxyd zu Biphenylensulfid *II* 421.
 — Anlagerung von Acetylenen an Carbonylverb. *II* 365.
 — — von Acetylen an Campher *II* 365.
 — Aldolkondensat. *II* 363.
 — Bldg. von Cyclohexadienaldehyden durch Selbstkondensat. von ungesätt. aliphatischen Aldehyden zu ungesätt. aliphatischen Dialdehyden und intramolekulare W-Abspaltung *II* 432.
 — Kondensat. von Aldehyden mit Ketonen zu α, β -ungesätt. Ketonen *II* 432.
 — — — mit Ketonen und sekundären Aminen *II* 438.
 — Selbstkondensat. von Ketonen *II* 435.
 — Esterkondensat. *II* 447, 451, 459.
 — Anlagerung von Acetessigester an C·C-Doppelbindungen *II* 350.
 — Bldg. von Säureamiden aus Estern + NH_3 *II* 266.
- Natriumamide, Verschiebung von Doppelbindungen *I* 113.
 — alkylierte, bei Umlagerung der Doppelbindung *I* 113.
- Natriumamylat, Red. durch Amylalkohol *I* 800, 806.
 — — von Campher *I* 799.
- Natriumbenzylat, Disproportionierung der Aldehyde *I* 811.
- Natriumbicarbonat, Isomerisierung des Disulfids des Campher-enols *I* 254.
- Natriumbisulfat, Isomerisierung von Pseudojonon zu α - und β -Jonon *I* 253.
 — Wasseranlagerung an Äthylen in der Gasphase *II* 46.
 — Dehydratation aliphatischer Alkohole *II* 164.
 — Dehydratation von Pentanol-(2) und Octanol-(2) *II* 171.
- Natriumbisulfat, Dehydratation von Cyclohexanol *II* 176.
 — — von Cyclohexandiolen *II* 177.
 — Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 69.
- Natriumbisulfid, Umlagerung von Ölsäure in Elaidinsäure *I* 215.
 — — von Hydrazobenzol in Benzidin *I* 287.
 — direkte Chlorierung von Fettsäuren *II* 234.
- Natriumborat (Borax), thermische H-Abspaltung aus Formiaten *II* 499.
 — Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 4.
- Natriumbromid, Polymerisation von Cinnamalfluoren *I* 449.
 — Wasseranlagerung an Nitrile *II* 68.
 — s. a. Alkalihalogenide.
- Natriumbutylat, Acetessigestersynth. *II* 451.
- Natriumcarbonat (Soda), Umlagerung $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{R}'$
 $\rightleftharpoons \text{R} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$ *I* 267.
 — — von 2-Mercapto-diaryläthern in 2-Oxy-diarylthioäther *I* 294.
 — — von Isopulegon in Pulegon *I* 238.
 — — von α -Aryl- β -amino-propanol-estern in α -Aryl- β -acylamino-propa-nole *I* 298.
 — — von O,O'-Dibenzoyl- γ -amino-propylenglykol in das O,N-Dibenzoyl-derivat *I* 298.
 — Racemisierung opt. akt. Alkohole *I* 201, 202.
 — — opt. akt. Carbonsäureester *I* 198.
 — Polymerisation von Formaldehyd *I* 399.
 — Bldg. von Hexaoxybenzol aus Glyoxal *II* 385.
 — Kondensat. aliphatischer Nitroverb. mit Aldehyden *II* 377.
 — — von aliphatischen Aldehyden mit Phenolen *II* 416.
 — — von Acetaldehyd zu Acetaldol *II* 641.
 — — von Aldehyden mit Ketonen zu α, β -ungesätt. Ketonen *II* 432.
 — — — mit Nitrilen *II* 442.
 — — — mit Acetessigester zu Ketonen *II* 440.
 — — von Äthoxymethylen-acetessigester mit Indandion-(1,3) *II* 466.
 — Esterhydrolyse *II* 328.
 — Anlagerung von HCN an Phenylisocyanat in Benzol *II* 396.
 — Umsetzung von Alkoyl- oder Aroyl-essigestern mit Phenylendiaminen zu Benzimidazolen *II* 560.
 — Bldg. von Lactonen aus Halogenfettsäuren *II* 334.
 — Kondensat. von Anilin mit Butyraldehyd *II* 543.
 — s. a. Alkalicarbonat.

- Natriumchlorat, Mischpolymerisation von SO_2 mit Buten-(2) *I* 476.
- Natriumchlorid, Polymerisation von Cinnamalfluoren *I* 449.
- Wasseranlagerung an Nitrile *II* 68.
- Anlagerung von Natriumbisulfit an ungesätt. Carbonsäuren *II* 114 Anm. 6.
- Acetonbdg. aus Essigsäure *II* 511.
- s. a. Alkalihalogenide.
- Natriumcyanid, Benzoin synth. *II* 383.
- Natriumdisulfat s. Natriumbisulfat.
- Natriumformiat, Selbstkondens. von Aldehyden zu ungesätt. Aldehyden *II* 432.
- Bldg. von Ameisensäureestern aus Kohlenoxyd und Alkoholen *II* 79.
- — von Essigsäure aus $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ *II* 382.
- Natriumglycerat, Umesterung von Glycerinester von Oxycarbonsäuren zu hochmolekularen Lactonen *II* 334.
- Natriumhydrid, Hydrierung mit H_2 *I* 648.
- — von Naphthalin *I* 697.
- Esterkondensat. *II* 452.
- Natriumhydrogensulfid, Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Nitrile *II* 109.
- — — an Cyanamid *II* 109.
- Natriumhydrogensulfid, direkte Chlorierung von Fettsäuren *II* 234.
- Natriumhydroxyd (und Natronlauge), Wanderung der Alkylgruppe bei Chinolen *I* 260.
- Cyclisierung von Isobutenyl-p-kresylketon *I* 270.
- Isomerisierung von o-Oxychalkonen zu Flavanonen *I* 270.
- — β, γ -ungesätt. α -Oxy-carbonsäuren zu α -Oxo-carbonsäuren *I* 268.
- — von Salicylsäure-[4-nitro-phenylester] zu Salicylsäure-[4-nitro-phenyläther] *I* 293.
- Umlagerung von O-Benzoyl-salicylsäureamid in das N-Benzoylderivat *I* 300.
- Isomerisierung von 2-[p-Nitro-phenoxy]-benzamid zu Salicylsäure-[4-nitro-anilid] *I* 297.
- — von o-[2-Nitro-phenylmercapto]-benzamid zu o-Mercapto-benz-[2-nitro-anilid]; dgl. von o-[2-Nitro-phenylsulfonyl]-benzamid zu Benz-[2-nitro-anilid]-o-sulfonsäure *I* 298.
- — von 2-Amino-diarylsulfonen zu Sulfonsäuren *I* 298.
- — von Cyanacetylguanidin zu 6-Oxy-2,4-damino-pyrimidin *I* 301.
- — von Cyanacetylharnstoff zu 2,6-Dioxy-4-amino-pyrimidin *I* 301.
- — von 3-Alkyl-5-oxo-2-alkyl-imino-1,3,4-thiodiazolidinen zu 1-Alkyl-4-alkyl-3-oxo-5-thion-1,2,4-triazolidinen *I* 300.
- — von Hexosen zu Saccharinsäuren *I* 259.
- Natriumhydroxyd (und Natronlauge), Polymerisation von Formaldehyd *I* 399.
- Dehydrierung von Alkoholen *I* 621.
- Red. von Nitrobenzol mit Alkoholen *I* 782ff.
- Wasseranlagerung an acrylsaures Natrium *II* 50.
- Hydrolyse der Amide *II* 253.
- Alkylierung von aliphatischen Alkoholen und Phenolen *II* 295.
- Anlagerung von A. an Allen unter Bldg. von Äthylallyläther *II* 77.
- — von HCN an die Carbonylgruppe *II* 390.
- Kondensat. von aliphatischen Aldehyden mit Phenolen *II* 416.
- Verharzungszeit von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
- Kondensat. von Acetaldehyd zu Harzen *II* 641.
- harzartige Polykondensat. von Phenyl-(2,4-dioxyphenyl)-carbinol mit Benzaldehyd *II* 533.
- Aldolkondensat. von Formaldehyd mit aliphatischen Ketonen und Propiophenon *II* 368.
- — von Butanon mit Aceton *II* 372.
- Kondensat. von Aldehyden mit Ketonen zu α, β -ungesätt. Ketonen *II* 432.
- — von Cyclohexanon mit Cyclohexylidenacetaldehyd zu Cyclohexylidenäthyl-cyclohexanon-(2) *II* 433.
- intramolekulare Kondensat. von Diketonen *II* 437.
- Bldg. von Diacetonalkohol aus Aceton *II* 372.
- Kondensat. von aromatischen Nitro-verb. mit Methylenderivaten zu Schiffschen Basen *II* 554.
- alkalische Umesterung *II* 331.
- Esterhydrolyse *II* 328.
- Bldg. von Hetero-O-verb. *II* 558.
- Kondensat. von Aminoketonen mit Ketonen zu Pyrrolderivaten *II* 559.
- Darst. von Chinolinen aus o-Aminobenzaldehyd und Aldehyden oder Ketonen *II* 562.
- Umsetzung von Alkoyl- oder Aroyl-essigestern mit Phenylendiaminen zu Benzimidazolen *II* 560.
- Bldg. von Kohlehydraten aus Formaldehyd *II* 387.
- — — aus Glykolaldehyd *II* 389.
- s. a. Alkalihydroxyde.
- Natriumisobutylat, Red. von Campher *I* 799.
- Natriumisopropylat, Red. von Ketonen *I* 805f.
- Natriumjodid, Polymerisation von Cinnamalfluoren *I* 449.
- Alkylierung von NH_3 oder Aminen mit Chlorverb. *II* 259.
- Esterbdg. aus Alkylhalogenid und organischen Säurealkalisalzen *II* 318.

- Natriumjodid s. a. Alkalihalogenide.
- Natriummetabisulfid, direkte Chlorierung von Fettsäuren *II* 234.
- Natriummetaphosphat, Darst. von Acetanhydrid aus Essigsäure *II* 340.
- Natriummethylanilid bei der Umlagerung von Dihydronaphthalin *I* 115.
- Natriummethylat, cis-, trans-Umlagerung bei Enoläthern *I* 214.
- Cyclisierung von Isobutenyl-p-kresylketon *I* 270.
- Isomerisierung von Phthalylessigsäure zu Indandion-(1,3)-carbonsäure-(2) *I* 275.
- — von Benzal-4 (bzw. 5)-bromphthalid zu 2-Phenyl-5-brom-indandion-(1,3) *I* 275.
- Bldg. von Acetalen aus Enoläthern und Alkoholen *II* 76.
- Disproportionierung der Aldehyde *I* 811.
- reduzierende Aldolkondensat. *II* 371 Anm. 4.
- Aldolkondensat. von 2-Isopropyl-4-methyl-cyclohexanon mit Benzaldehyd *II* 371.
- Kondensat. von Benzoylcyclopenten mit p-Chlor-benzaldehyd zu 3-[p-Chlor-benzyliden]-1-benzoyl-cyclopenten-(1) *II* 433.
- — von Zimtaldehyd mit Malonester *II* 441.
- alkalische Umesterungen *II* 331.
- Acyloinkondensat. von Threose mit Glyoxylsäureester *II* 385.
- Natriumnitrat, Mischpolymerisation von SO_2 mit Buten-(2) *I* 476.
- Natriumperborat, Polymerisation monomerer Vinylverb. *II* 645.
- Natriumperoxyd, Polymerisation von β -Myrcen *I* 419.
- Natriumphenolat, Anlagerung von Phenolen an Diacetylen *II* 89.
- — von Phenol an Acetylen-carbonsäuren, Acetylenitrile und Acetylenketone *II* 88.
- — von Phenolen an Isocyansäureester *II* 81.
- — von Thiophenolen an Acetylen-carbonsäuren *II* 112.
- Synth. von Glykosiden *II* 313.
- s. a. Alkaliphenolate.
- Natriumphenyl, Umlagerung von Diphenyläther in 2-Oxy-diphenyl *I* 274.
- Natriumphosphat, Arylierung von NH_3 oder Aminen mit Chlorverb. *II* 260.
- Aldolkondensat. *II* 363.
- sek., Anlagerung von HCN an die Carbonylgruppe *II* 390.
- tert., Aldolkondensat. aromatischer Aldehyde mit Aceton oder Acetophenon *II* 371.
- Natriumphosphate, Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
- Natriumpropylat, Red. von Campher *I* 799.
- Natriumpyrophosphat, Bldg. von Säureamiden aus Carbonsäuren + NH_3 *II* 266.
- Natriumsilicat s. Wasserglas.
- Natriumsulfat, Stabilisatorwrkg. bei Polymerisation von Olefin *I* 338.
- direkte Chlorierung von Fettsäuren *II* 234.
- Natriumsulfid, Stabilisatorwrkg. bei Polymerisation von Olefinen *I* 338.
- Natriumsulfit, direkte Chlorierung von Fettsäuren *II* 234.
- Kondensat. aliphatischer Nitroverb. mit Aldehyden *II* 377.
- Aldolkondensat. *II* 363.
- Acetaldoibldg. *II* 369.
- Natriumthiosulfat, Isomerisierung des Disulfids des Campher-enols *I* 254.
- direkte Chlorierung von Fettsäuren *II* 234.
- Natronkalk, Verschiebung der Dreifachbindung in Acetylen-KW-stoffen *I* 241.
- Natronlauge s. Natriumhydroxyd.
- Naturkupfer C, Bldg. von Phenolacetalen *II* 307.
- Neodym(III)-oxyd, thermische Zers. von A. *II* 163.
- Nephelit, Oxydation von Anthracendampf *I* 564.
- Neusilber, Beschleunigung von Umesterungen *II* 332.
- Neutralsalzwirkung, Einfluß auf die Katalyse *I* 523.
- Neutronen, Polymerisation von Methacrylsäurederivaten *I* 455.
- Nichtmetalle s. Metalloide.
- Nickel, cis-, trans-Umlagerung von 1,2- und 1,4-Dimethyl-cyclohexan *I* 210.
- Isomerisierung von Alkylhalogeniden unter Wanderung von Halogen *I* 255, 256.
- — von cyclischen KW-stoffen unter Änderung des Ringsystems *I* 246, 249.
- — von Cyclooctan *I* 694.
- — von Allylbenzol zu Propenylbenzol *I* 230.
- — von α -Brom-naphthalin zu β -Brom-naphthalin *I* 257.
- — von Äthylvinylcarbinol zu Diäthylketon *I* 268.
- — von Isobutylvinyl-, Isoamylpropenyl- und Cyclohexylpropenyl-carbinol zu Isobutyläthyl-, Isoamylpropyl- bzw. Cyclohexylpropyl-keton *I* 268.
- Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 283.
- Verschiebung der Doppelbindung in ungesätt. Carbonsäuren *I* 234, 239.
- Umlagerung von Ölsäureäthylester in Elaidinsäureäthylester *I* 216.
- — von Cholesterin in Cholestanon und Koprostanon *I* 762.

- Nickel, Dehydratation von Cyclohexanol *II* 177.
- — von Carbonsäureamiden *II* 179.
- — aliphatischer Monocarbonsäuren *II* 208.
- Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden *II* 188.
- Bromwasserstoffanlagerung an die Doppelbindung *II* 28, 31.
- — an Olefine *I* 161.
- NH_3 -Synth. *II* 620.
- Entfernung von Schwefel aus schwefelhaltigen Verbb. *II* 197.
- Ringschlüsse unter H_2 -Abspaltung *II* 494.
- Verarbeitung gasförmiger KW-stoffe auf $\text{H}_2 + \text{CO}$ bzw. CO_2 *II* 628.
- Rk. von Methan mit Wasserdampf *I* 584.
- — — mit CO_2 zu CO und H_2 *I* 583, 584.
- Alkylierung von KW-stoffen mit Olefinen *I* 386.
- Disproportionierung von Cyclohexen *I* 815.
- Bldg. von Acetaldehyd aus $\text{CH}_4 + \text{CO}$ *II* 393.
- Überführung von Acetaldehyd in 1,3-Butylenglykol *II* 641.
- Bldg. von Essigsäure aus $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ *II* 382.
- Zers. von Säuren *II* 508.
- Ketonbldg. aus Säureanhydriden *II* 513.
- Überführung von Fettsäureestern in Fettalkohole *II* 637.
- Bldg. von Blausäure aus Formamid oder Ammoniumformiat *II* 549.
- reduzierende Aminierung der Carboxylgruppe *II* 265.
- Umaminierung *II* 266, 267.
- Bldg. von Aminen aus Alkoholen und NH_3 in flüssiger oder dampfförmiger Phase *II* 264.
- Arylierung von Aminen mit aromatischen Nitrochlorverbb. *II* 260.
- Kondensat. von Acetylen mit Anilin zu Indol und Chinolinhomologen *II* 560.
- Bldg. von hydrierten heterocyclischen Basen *II* 566.
- — von Hexamethylentetramin *II* 567.
- als Crackkontakt bei der Analyse *II* 600.
- bei N-, S- und Halogenbest. durch Hydrierung *II* 601, 602.
- bei der N-Best. durch Hydrierung *II* 602.
- bei der Halogenbest. durch Hydrierung *II* 601.
- — — durch katalytische Abspaltung *II* 613.
- + Aluminiumoxydhydrat für Dehydrierung unwirksamer Hydrierkatalysator *I* 611.
- Nickel, s. a. Nickelmischkatalysatoren; Raneynickel.
- Nickel(II)-bromid, Ersatz der Diazo-Gruppe durch Brom *II* 190.
- Nickelcarbonat, Polymerisation von Formaldehyd *I* 400.
- Bldg. von Acetaldehyd aus $\text{CH}_4 + \text{CO}$ *II* 393.
- Kondensat. von C_2H_2 mit H_2S zu Thiophen *II* 568.
- Nickel(II)-chlorid, Depolymerisation von polymerem Hexamethylsuccinat *I* 467.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 11.
- Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung *II* 15.
- Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden *II* 187.
- Ersatz der Diazogruppe durch Chlor *II* 190.
- Grignardierung *II* 136.
- Nickelchromit, Zus. bei der Verwendung als Katalysator *I* 626.
- Darst. für Hydrierung mit H_2 *I* 674, 676.
- Hydrierung von Benzol *I* 686.
- — von Carbonsäuren *I* 724.
- — von Pyridinhomologen *I* 702.
- als Crackkontakt bei der Analyse *II* 600.
- bei der Halogenbest. durch Hydrierung *II* 601.
- Nickelhydrid, hydrierendes Cracken *II* 221.
- Nickelhydroxyd, Hydrolyse von Alkylhalogeniden *II* 248.
- Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 69.
- Nickelhydroxyde, Bldg. von Thiophen aus Acetylen und Schwefelwasserstoff *II* 108.
- Nickelmischkatalysatoren, Polymerisation von Äthylen *I* 361, 362.
- Dehydrierung *I* 611.
- Disproportionierung der Aldehyde *I* 810.
- Nickelmolybdit, Hydrierung von Pyridin-homologen *I* 702.
- Nickel(II)-oxyd, thermische Zers. von Benzoesäure *II* 211.
- Cracken von Erdöl *II* 221.
- Polymerisation von Äthylen *I* 359.
- — von Isobuten *I* 374, 378.
- durch anodische Oxydation dargestelltes schwarzes Ni-Oxyd als Hydrierungskatalysator in der Gasphase *I* 669.
- Umsetzung von Methan mit CO_2 zu CO und H_2 *I* 583.
- Ätherspaltung *II* 303.
- Bldg. von Kohlehydraten aus $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ *II* 388.
- bei der organischen Elementaranalyse *II* 592.

- Nickelsalze, Oxydation mit H_2O_2 *I* 592.
 — — von Toluol mit unterchloriger Säure *I* 597.
 — Autoxydation der Aldehyde *I* 504.
 — Oxydation von Acetaldehyd zu Essigsäure *II* 640.
 — — von ungesätt. Säuren mit Hypochlorit *I* 597.
 — Bldg. von Äthylen aus A. *II* 171.
- Nickelsilicat, Oxydation von Benzol, Phenol oder Furfurol zu Maleinsäure *I* 568.
- Nickelsulfat, Isomerisierung von α - und β -Pinen zu Camphen *I* 248.
 — Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 2.
- Nickel(II)-sulfid, Polymerisation von Cyclopentadien *I* 431.
 — Kondensat. von C_2H_2 mit H_2S zu Thiophen *II* 568.
- Nickelsulfide, Gleichgewicht im System Propylen + Schwefelwasserstoff \rightleftharpoons Propylmercaptan (oder Isopropylmercaptan) *II* 197.
 — Dimerisierung von Cyclopentadien *I* 332.
 — Darst. für Hydrierung mit H_2 *I* 673, 676.
 — Hydrierung von CS_2 *I* 748.
 — Bldg. von Mercaptanen und Sulfiden aus ungesätt. Verb. und Schwefelwasserstoff *II* 106, 107; vgl. 110.
 — — — aus Thioäthern + H_2S *II* 282.
 — s. a. Schwermetallsulfide.
- Nickelverbindungen, Oxydationen mit HNO_3 und Stickoxyden *I* 602.
 — — durch aromatische Nitroverb. *I* 798.
 — Erhöhung der Absorptionsfähigkeit von Olefinen durch Säuren *II* 42.
 — Anlagerung von Schwefelsäure an Äthylen *II* 118, 119.
 — Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen und W. *II* 59.
- Nicotin, Decarboxylierung von Camphorcarbonsäure *II* 215.
 — asymmetrische Synthesen *I* 188.
- Niob(V)-chlorid, Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung *II* 24.
 — — aromatischer KW-stoffe an Äthylen *II* 351.
 — Kondensat. von Olefinen mit aromatischen KW-stoffen *I* 98.
- Niobhalogenide, Alkylierung von aromatischen KW-stoffen durch Olefine *I* 386.
- Niob(V)-oxyd, Oxydationen in der Gasphase *I* 551.
- Nitranyl s. Nitroanilin.
- Nitrate, Mischpolymerisation von SO_2 mit Buten-(2) *I* 475.
 — Bldg. von Propan-sulfonsäure-(1) aus Propylen und Bisulfit *II* 114.
- Nitrile (Cyanide), Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 640.
- Nitrite, Bldg. von Propan-sulfonsäure-(1) aus Propylen und Bisulfit *II* 114.
- 4-Nitro-anilin, Polymerisation von Chloropren *I* 427.
- 2-Nitro-benzoesäure, cis-, trans-Isomerisierung bei cyclischen Ketonen *I* 204.
 — Isomerisierung von N-Chlor-acetanilid zu o- und p-Chlor-acetanilid *I* 280.
 — Racemisierung opt. akt. Ketone *I* 195.
- 3-Nitro-benzoesäure, Isomerisierung von N-Chlor-acetanilid zu o- und p-Chlor-acetanilid *I* 280.
- Nitrobenzol als H_2 -Acceptor bei der Dinaphtholäther-Bldg. aus α -Naphtholäthyläther *II* 495.
 — Aldehydsynthese nach Gattermann-Koch *I* 105.
- 2-Nitro-phenol, Polymerisation von Styrol *I* 436.
- Nitrophenole, Stabilisatorwrkg. auf Styrolpolymerisation *I* 335f.
- Nitroprussidnatrium, Mischpolymerisation von SO_2 mit Buten-(2) *I* 476.
- 4-Nitroso-dimethylanilin, Polymerisation von Styrol *I* 436.
 — Vulkanisationsbeschleunigung *II* 571.
- Nitroso- β -naphthol, Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 337.
 — Polymerisation von Styrol *I* 436.
- Nitrosulfonsäure, direkte Bromierung und Jodierung *II* 233.
- Nitroverbindungen, Polymerisation von Styrol *I* 439.
 — aromatische, Polymerisation von Chloropren *I* 428.
 — — Hemmung der autokatalytischen Formaldehydkondensat. *I* 186.
- Oberflächenaktive Stoffe, Bldg. von Säureanhydriden aus Säurechloriden *II* 341.
- Oberflächenkatalysatoren, Hydrolyse flüchtiger Ester *II* 327.
- Octylmercaptan, Giftwrkg. für Hydrierungskatalysatoren *I* 643.
- Octylsulfid, Giftwrkg. für Hydrierungskatalysatoren *I* 643.
- Ölsäuremethylester, Hydrierung von Nitrobenzol *I* 735; s. a. Sachverzeichnis.
- Olefine, Stabilisatorwrkg. bei Polymerisation von Buten-(1) + SO_2 *I* 335.
 — direkte Chlorierung von Paraffinen *II* 234.
 — Alkaliaddukte bei sterischen Umlagerungen *I* 108.
- Oleum, Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid *II* 647.
- Omegakatalyse bei der Autoxydation durch Adrenalin *I* 536.
- Organolithiumverbindungen, Polymerisation von Butadien-(1,3) *I* 411.
 — — von Nitrilen *I* 409.

- Organomagnesiumverbindungen (Grignardverbindungen), Wanderung von Sauerstoffatomen bei cyclischen Peroxyden *I* 263.
- wasserentweichende Wrkg. bei Ketonen *II* 435.
 - Anlagerung von Acetylen an Cyclopentanon oder Cyclohexanon *II* 366.
 - von Acetylaceton, Acetessigester, Malonester u. ä. an Chinone *II* 392.
 - Esterkondensat. *II* 453.
 - Organometallverbb. als Katalysatoren *I* 106—135.
 - Polymerisation von Butadienen *I* 430.
 - — von Butadien-(1,3) *I* 416.
- Orthoheisen(III)-hydroxyd, Oxydationen mit H_2O_2 *I* 592.
- — von Ameisensäure mit $NaNO_2$ *I* 602.
- Orthophosphorsäure s. Phosphorsäure.
- Osmium(IV)-hydroxyd, Dehydrierung von Ameisensäure *II* 178.
- Osmium(IV)-oxyd, Autoxydationen *I* 540.
- Osmium(VIII)-oxyd (Osmiumtetroxyd), Olefinoxydation mit H_2O_2 *I* 594.
- Oxydationen mit Hypochlorit *I* 597.
 - — mit Chloraten *I* 598.
- Osmiumsäure, Paraffinoxydation *I* 496.
- Träger für Os als Hydrierungskatalysator *I* 664.
- Osmiumverbindungen, Erhöhung der Absorptionsfähigkeit von Olefinen durch Säuren *II* 42.
- Oxalessigester als Stabilisator bei der Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
- Oxalsäure, Isomerisierung von α -Pinen zu Terpinen *I* 248.
- Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
 - Pinakolinumlagerung *II* 199.
 - Retropinakolinumlagerung *II* 204.
 - Verschiebung der Doppelbindung bei ungesätt., cyclischen Ketonen *I* 237.
 - Isomerisierung von Pseudojonon zu α - und β -Jonon *I* 253.
 - — von N-Chlor-acetanilid zu o- und p-Chlor-acetanilid *I* 280.
 - Cyclisierung von Dimethylketazin *I* 278.
 - Wasseranlagerung an Olefine *II* 37.
 - — an Trimethyläthylen *I* 32.
 - — — Geschwindigkeit *II* 40.
 - — an Terpene *II* 49.
 - Dehydratation von Alkoholen *II* 172.
 - — von Dialkylallylcarbinolen *II* 175.
 - — von Cyclopentanolhomologen *II* 177.
 - — von 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(2) *II* 205.
 - Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
 - Bldg. von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 92.
 - Kondensat. von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen zu Phthaleinen *II* 426.
- Oxalsäure, Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 69.
- Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit aromatischen Aminen *II* 419.
- Oxime, Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 336.
- 4-Oxy-benzolsulfonsäureester als Stabilisatoren bei der Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
- 2-Oxy-benzothiazol, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 581.
- Oxydasen *I* 151.
- Oxydationsschutzstoffe s. Stabilisatoren.
- Oxyde, Dehydrierung aliphatischer KW-stoffe *I* 612ff.
- Ringschluß und Dehydrierung bei höheren aliphatischen KW-stoffen *II* 494.
 - Oxydation von Fluoren zu Fluorenon *I* 563.
 - — von Dihydrofuran und Tetrahydrofuran zu Maleinsäure *I* 570.
 - der seltenen Erden, Blausäurebldg. durch Oxydation von KW-stoffen + NH_3 *I* 581.
- Oxydkatalysatoren, Dehydrierung *I* 611.
- zur Hydrierung mit H_2 *I* 625, 626, 673.
- Oxyhydrochinon, Autoxydationen *I* 536.
- Oxysulfonsäuren, Sulfonierung aliphatischer Verbb. mit H_2SO_4 *II* 285.
- Ozon, Oxydation von Methan zu Formaldehyd *I* 557.
- Beschleunigung der Oxydation von KW-stoffen durch Luftsauerstoff *I* 148.
 - — — von Aldehyden durch Luftsauerstoff *I* 148.
 - Polymerisation von Isopren *I* 422.
 - — von Cyclohexen *I* 394.
 - — von Butyraldehyd *I* 402.
 - Mischpolymerisation von SO_2 mit ungesätt. Verbb. *I* 475.
- Ozonide bei Makropolymerisationen *I* 315ff.
- Polymerisation von 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) *I* 425.
 - — von Cyclohexadien-(1,3) *I* 432.
 - — von Inden *I* 448.
- Palladium, Darst. von kolloidem — *I* 663
- für Hydrierung mit H_2 *I* 659.
 - bei sterischen Umlagerungen *I* 106.
 - cis-, trans-Umlagerung von Stilben *I* 213.
 - Umlagerung von 2;6-Dimethyl-octen-(7) in 2,6-Dimethyl-octen-(6) *I* 229.
 - — von β -Pinen in α -Pinen *I* 236, 761.
 - — von Allylbenzol in Propenylbenzol *I* 230.
 - — von Äthylvinylcarbinol in Diäthylketon *I* 268.
 - Verschiebung der Doppelbindung bei ungesätt. cyclischen Ketonen *I* 237.

- Palladium, Disproportionierung von Tetrahydrobenzolderivaten *I* 815.
 — — von Dihydronaphthalin *I* 815.
 — Autoxydationen *I* 540, 542.
 — Dehydrierung, Aktivierungswärme *I* 614.
 — — aliphatischer KW-stoffe *I* 612.
 — — hydrirter Ringè *I* 606f., 610, 614.
 — — von Hydroaromaten *I* 606.
 — — von Cyclohexan und Homologen *I* 691.
 — — von Dekalin *I* 697.
 — — von Hydroanthracenen *I* 700.
 — — von Ameisensäure *II* 177, 178.
 — — von Piperidin *I* 702.
 — — von Dihydrolutidinderivaten *I* 605.
 — — mit H_2 , Geschichtliches *I* 624.
 — ist in O_2 -freiem Zustand inaktiv für Hydrierungen mit H_2 *I* 639.
 — hydrierendes Cracken *II*: 221.
 — Hydrierung von Äthylen mit H_2 *I* 679.
 — — von Acetylen, Homologen und Derivaten *I* 681, 682, 752.
 — — von Methylcyclobuten *I* 683.
 — — von Bicyclo-[1,2,2]-hepten-Derivaten *I* 753.
 — — von Benzol *I* 686.
 — — von Nitrobenzol *I* 735.
 — — von α, β -Dialkylstilbenen *I* 755.
 — — von Phenylacetylenen *I* 689.
 — — von Inden *I* 694.
 — — von Naphthalin *I* 634.
 — — von Anthracen *I* 699.
 — — von Allylalkohol *I* 705.
 — — von Cholestenon *I* 769.
 — — von Nitrilen *I* 728, 729.
 — — von ungesätt. Carbonsäuren *I* 717, 718.
 — — von Phenylpropioisäure *I* 722.
 — — von Dimethylmaleinsäure *I* 754.
 — — von β, β' -Diphenyl-muconsäure *I* 765.
 — — von Öl- und Elaidinsäureallylester *I* 637.
 — — von aromatischen Nitrosaminen *I* 737.
 — — von Azobenzol *I* 731.
 — — von Diazo- und Triazoverbb. *I* 730, 731.
 — selektive Hydrierung der Dekahydrochinolinisomeren *I* 610.
 — Hydrierungen mit Hydrazinhydrat als Wasserstoffdonator *I* 772.
 — reduktive Verknüpfung von aromatischen Halogenverbb. mit Hydrazin *II* 499.
 — Hydrierungen mit $CO + H_2O$ *I* 774.
 — — mit Ameisensäure *I* 776.
 — Decarboxylierung von Brenztraubensäure *II* 209.
 — Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 52.
 — — von Essigsäure aus $CH_4 + CO_2$ *II* 382.
- Palladium bei der organischen Elementaranalyse *II* 594.
 — Sauerstoffbest. durch Verbrennung *II* 596.
 — Halogenbest. durch katalytische Abspaltung *II* 612.
 — — — — Vergiftung *II* 612.
 Palladium(II)-hydroxyd, Dehydrierung von Ameisensäure *II* 178.
 Palladiumverbindungen, Erhöhung der Absorptionsfähigkeit von Olefinen durch Säuren *II* 42.
 Palmitinsäuremethylester, Hydrierung von Nitrobenzol *I* 735.
 Paraldehyd, Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 337.
 — gealtert, Mischpolymerisation von SO_2 mit ungesätt. Verbb. *I* 474, 477, 478.
 Pektin, Polymerisation von Acetylen *I* 406.
 Pentachlorphenol, Umlagerung von N-Brom-acetanilid *I* 13.
 Pentamethylendithiocarbaminsaures Piperidin, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 571.
 Perchlorsäure (Überchlorsäure), Umlagerung von Buten-(1) in Buten-(2) *I* 229.
 — Umwandlung von trans-Crotonaldehyd in Aldol *II* 50.
 — Umlagerung von Benzal-diacetylmonoxim-O-benzyläther in ein Dihydropyrrolderivat *I* 284.
 — Racemisierung opt. akt. Carbonsäuren, welche im Molekül eine Sulfongruppe enthalten *I* 198.
 — Polymerisation von Olefinen *I* 386.
 — Mischpolymerisation von SO_2 mit Buten-(2) *I* 476.
 — Oxydation von Olefinen mit H_2O_2 zu Diolen *I* 595.
 — Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
 — Kondensat. von Phenolen und Phenoläthern mit aliphatischen Alkoholen *II* 406.
 — Esterbldg. aus Säure und A. *II* 317.
 — Salze s. die Metallperchlorate.
 Peressigsäure, Mischpolymerisation von SO_2 mit ungesätt. Verbb. *I* 477, 478.
 Permutite, Isomerisierung von Buten-(1) oder Buten-(2) zu Isobuten *I* 243.
 — — von β -Pinen zu α -Pinen *I* 236.
 — — von α - und β -Pinen zu Camphen *I* 249.
 — Überführung von Chlorbenzol in Phenol *II* 649.
 — — von Blausäure aus Formamid *II* 549.
 Peroxyde, Beschleunigung verschiedener Umlagerungen *I* 166.
 — Kolbesche Synth. *I* 165.
 — Inhibitor bei Additions- und Substitutionsreaktionen *I* 166.

- Peroxyde, Beeinflussung der Substitution von aromatisch und aliphatisch gebundenen H-Atomen *I* 165.
- Polymerisationen *I* 153, 315ff.
 - Polymerisation von Olefinen *I* 155.
 - — von Vinylverb. *I* 155, 394.
 - — — techn. *II* 618, 622, 644.
 - — von Chloräthylen *I* 390, 391.
 - — von Vinylchlorid und -bromid *I* 390.
 - — von Butadienen *I* 430.
 - — von Butadien-(1,3) *I* 416.
 - — von Chloropren *I* 427.
 - — von Piperilen *I* 418.
 - — von Isopren *I* 420.
 - — von Vinylacetylen *I* 460.
 - — von β -Myrcen *I* 419.
 - — von Styrol *I* 435.
 - — von p-Divinylbenzol *I* 440.
 - — von Inden *I* 448.
 - — von 3-Chlor-5-methoxy-pentadien-(1,3) *I* 430.
 - — von Aldehyden *I* 156.
 - — von Methylvinylketon und Benzalacetone *I* 452.
 - — von Acrylsäure- und Methacrylsäurederivaten *I* 455.
 - — von Acrylsäureestern *I* 453.
 - Mischpolymerisation von SO_2 mit ungesätt. Verb. *I* 474—478.
 - — von Penten-(1), Phenylacetylen und anderen ungesätt. Verb. *I* 478.
 - — von Butadien-(1,3) mit Buten-(2) oder Acrylsäurenitril *I* 470.
 - Katalysator bei Oxydationsreaktionen *I* 140, 144.
 - Zwischenprodukte bei Oxydationsreaktionen *I* 140.
 - Photooxydationen *I* 151.
 - Rolle bei Blattschädigungen durch Belichtung *I* 151.
 - Assimilation *I* 152.
 - Verbrennung von KW-stoffen *I* 147.
 - Verbesserung der Zündwilligkeit von hochsiedenden KW-stoffen durch — *I* 148.
 - Ursache des Brennstoffklopfens im Explosionsmotor *I* 148.
 - bei der Gumbldg. *I* 154.
 - Ausbleichen von organischen Farbstoffen *I* 151.
 - Oxydation von natürlichen Fetten und Ölen *I* 149.
 - Faserschädigung *I* 151.
 - Einfluß auf Hydrierungen *I* 152.
 - Halogenierung aliphatischer Verb. *II* 233.
 - Chlorierung mit SO_2Cl_2 *II* 237.
 - Addition von Brom an KW-stoffe *I* 162.
 - — — an Olefine *I* 160.
 - Bromwasserstoffanlagerung an die Doppelbindung *II* 25, 29, 31, 33.
 - Rk. von SO_2 mit Olefinen *I* 162.
 - Anlagerung von Schwefeldioxyd an Cyclopenten *II* 113.
- Peroxyde, Anlagerung von Bisulfit an Olefine *I* 162.
- — — an Styrol, Allylalkohol oder Zimtalkohol *II* 114.
 - — von Quecksilberacetat an Stilben *II* 146.
 - — von Mercaptanen an Olefine *II* 111.
 - Addition von Thioglykolsäure an Styrol und Isobutylen *I* 162; *II* 113.
 - Vulkanisation des Kautschuks mit — *I* 159.
 - organische Säuren, Polymerisation monomerer Vinylverb. *II* 644.
- Peroxydeffekt *I* 138, 160.
- theoretische Deutung *I* 163.
 - bei der gerichteten Bromwasserstoffanlagerung an die Doppelbindung *II* 25, 29, 31, 33.
 - — — an Methylacetylen *II* 35.
 - bei der gerichteten Anlagerung von Mercaptanen an Olefine *II* 111.
- Persäuren, Polymerisation monomerer Vinylverb. *II* 644.
- Vulkanisation des Kautschuks mit — *I* 159; s. a. Sachverzeichnis.
- Persalze, Polymerisation von Vinylverb. *II* 618.
- Persulfate, Polymerisation von Vinylchlorid *I* 390.
- s. a. bei den Metallsalzen.
- Pervanadinsäure, Oxydation von Olefinen, Cycloolefinen und Ketonen mit H_2O_2 *I* 593.
- Petroläther, Hemmung bei der Wurtzsch. Synth. *II* 499.
- als Stabilisator bei der Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
- Phenanthrenchinon, Polymerisation von Styrol *I* 436.
- Phenanthroylcarbinole, Esterverseifung *I* 182.
- Phenol, Aminierung von Naphthalin mit NaNH_2 *II* 257.
- Anlagerung aromatischer KW-stoffe an Olefine *II* 352.
 - Glykolsäureester aus Diazoessigester *II* 192.
- Phenolcarbonsäuren, Isomerisierung von Pseudojonon zu α - und β -Jonon *I* 253.
- Phenole, Isomerisierung von Pseudojonon zu α - und β -Jonon *I* 253.
- — bei halogenierten Campherderivaten unter Wanderung von Halogen *I* 257 Anm. 2.
 - Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 336, 339ff., 343.
 - Polymerisation von Vinylverb. *I* 393, 394.
 - — von Chloropren *I* 428.
 - Mischpolymerisation von SO_2 mit Butadien-(1,3) und Homologen *I* 478.
- Phenolsulfonsäure, Bldg. von Äthern von Terpenalkoholen aus ungesätt. Terpen und Alkoholen *II* 75.

- Phenoxyessigsäure, Umlagerung von N-Brom-acetanilid *I* 13.
- Phenylacetylen, Stabilisatorwrkg. auf die Styrolpolymerisation *I* 335.
- Phenyläthyllithiumamid, Isomerisierung von Dicarbonsäuredinitrilen *I* 278.
- Phenylaminoessigsäure, Decarboxylierungen *I* 178.
- Decarboxylierung von Brenztraubensäure und Phenylglyoxyssäure *II* 214.
- p-Phenylendiamin, Polymerisation von Styrol *I* 436.
- Vulkanisationsbeschleunigung *II* 581.
- Phenyllessigsäure, Isomerisierung von N-Chlor-acetanilid zu o- und p-Chlor-acetanilid *I* 280.
- Mutarotation der Glucose *I* 11.
- Phenylisopropylkalium, Umlagerung der Doppelbindung *I* 113, 114, 117.
- — — in 1,1,3-Triphenyl-propen-(2) *I* 114.
- Polymerisation von Butadienderivaten *I* 331.
- — von Butadien-(1,3) *I* 411.
- Phenyllithium, cis-, trans-Umlagerung bei Truxillsäuredinitrilen *I* 205.
- Phenylmercurinitrat, Mischpolymerisation von SO₂ mit Buten-(2) *I* 476.
- Phenyl- α -naphthylamin, Polymerisation von Styrol *I* 436.
- Phenyl- β -naphthylamin, Polymerisation von Chloropren *I* 428.
- — von Styrol *I* 436.
- Phenylpropionsäure, Umlagerung von N-Brom-acetanilid *I* 13.
- Phloroglucin, Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 337.
- Phosphate s. Phosphorsäure, Salze.
- Phosphide der Schwermetalle, Dehydrierung aliphatischer KW-stoffe *I* 612.
- Phosphine, Polymerisation von Äthylenoxyd *I* 465.
- Trialkylphosphine, Bldg. von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 94.
- Phosphinoxyde, Bldg. von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 94.
- Phosphoglyceromutase, wechselseitige Umlagerung von α - und β -Glycerinphosphorsäure *I* 296 Anm. 2.
- Phospho-hexose-mutase, Umlagerung von Glycerinaldehydphosphorsäure zu Dioxycetonphosphorsäure *I* 267.
- Phosphoniumbasen, quartäre, Bldg. von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 94.
- Phosphor, thermische Zers. von Alkoholen *II* 164.
- in Molybdänoxyd als Hydrierungskatalysator *I* 676.
- Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 640, 646.
- Dehydratation von Butandiol-(1,3) *II* 173.
- — von Pentandiol-(1,2) *II* 173.
- Phosphor, Halogenierung von Carbonsäuren *II* 232.
- Jodierung durch Einw. von HJ auf Alkylhalogenide *II* 240.
- Phosphorbronze, Bldg. von Blausäure aus Formamid *II* 549.
- Phosphorchloride, Chlorierung von aromatischen KW-stoffen *II* 619.
- Aldolkondensationen *II* 363.
- s. a. Phosphorpentachlorid, Phosphor-trichlorid.
- Phosphorglucosomutase, Umlagerung von Glucose-phosphorsäure-(1)-estern in Glucose-phosphorsäure-(6)-ester *I* 296 Anm. 2.
- Phosphorhalogenide, Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung *II* 15.
- direkte Bromierung *I* 84.
- Phosphorkieselsäure, Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 5.
- Phosphormolybdänsäure, Isomerisierung von α - und β -Pinen zu Camphen *I* 248.
- — von Alkylphenyläthern in Alkylphenolen *I* 273.
- — von Phenolestern zu Phenolketonen *I* 277.
- Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 5.
- — von Äthern aus Olefinen und Alkoholen *II* 72.
- Phosphoroxychlorid, Friessche Verschiebung *I* 92.
- Verschiebung der Doppelbindung bei ungesätt. cyclischen Ketonen *I* 237.
- Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 281.
- Isomerisierung von Phenolestern zu Phenolketonen *I* 277.
- Polymerisation von Phenylpropionsäure *I* 463.
- Modifizierung der Friedel-Craftsschen Rk. mit AlCl₃ *I* 104.
- Bldg. von Äthern aus Olefinen und Alkoholen *II* 72.
- Spaltung von Phenoläthern *II* 304.
- Bldg. von Nitrilen aus Aldehyden und Stickstoffwasserstoffsäure *II* 552.
- — von Tetrazolen aus Ketonen und Stickstoffwasserstoffsäure *II* 561.
- Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit aromatischen Aminen *II* 419.
- — von aliphatischen Carbonsäuren mit Benzolkohlenwasserstoffen zu Acetophenonen *II* 421.
- — — mit aromatischen Aminen *II* 424.
- intramolekulare Veresterung von N-acylierten Aminophenolen *II* 324.
- Phosphoroxycyd, Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
- s. a. Phosphorperoxyd.
- Phosphorpentachlorid, Pinakolinumlagerung *II* 199.

- Phosphorpentachlorid, Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 281.
- syn-, anti-Umlagerung der Ketoxime *I* 222.
- Umlagerung von β -Menthyl-benzhydroximsäure in Benzhydroxamsäurementhyläther *I* 284.
- von O,N-Dibenzoyl- γ -amino-propylenglykol in das O,O'-Dibenzoyl-derivat *I* 298.
- direkte Halogenierung von Seitenketten *II* 233.
- Bldg. von l-Menthylchlorid aus l-Menthol *I* 73.
- von d-Neomenthylchlorid aus l-Menthol *I* 73.
- Phenylindenon-, Benzohydrindon- und Benzoidenonbldg. durch innere Kondensat. *II* 463.
- intramolekulare Kondensat. von Aroylbenzoesäuren zu p-Chinonen *II* 423.
- Ketonsynth. aus Dicarbonsäureanhydriden *II* 402.
- Phosphorpentasulfid, Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
- Phosphorperoxyd, wechselseitige Umlagerung von 3-Methyl-penten-(2), 2,3-Dimethyl-buten-(2) und 3,3-Dimethyl-buten-(1) ineinander *I* 243.
- Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
- Umlagerung des Thiocarbamidsäure-O-äthylesters in den S-Ester *I* 294.
- Polymerisation von Äthylen *I* 360.
- — von Isobuten *I* 374, 379.
- — von Hepten *I* 371.
- — von Octen-(1) *I* 371.
- — von Cyclohexen *I* 394.
- — von Cyclopentadien *I* 431.
- — von Cyclooctadienen *I* 464.
- — von Inden *I* 447.
- — von Cinnamalfluoren *I* 449.
- Mischpolymerisation von Diisobuten *I* 384.
- Dehydratation von aliphatischen Alkoholen *II* 170, 172.
- — von A. *II* 165.
- — von Methylvinylcarbinol *II* 175.
- — von trans-2-Methyl-cyclohexanol *II* 176.
- Sulfonierung mit H_2SO_4 *II* 285.
- Abspaltung von Fluorwasserstoff aus Fluorcyclohexan *II* 188.
- innermolekulare Cyclisierung unter Alkoholabspaltung *II* 464.
- Alkylierung von aromatischen KW-stoffen durch Olefine *I* 384, 386; *II* 352.
- Anlagerung aromatischer KW-stoffe an Äthylen *II* 351.
- alkylierende Wrkg. von Propen *I* 368.
- Bldg. von 1,1-Diaryl-äthanen aus aromatischen Verbb. und Acetylen *II* 360.
- Phosphorperoxyd, Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
- Kondensat. von Alkoholen mit aromatischen Verbb. *II* 405, 406, 407, 408.
- Synth. partiell hydrierter kondensierter Ringsysteme durch intramolekulare Kondensat. von aromatischen Carbinolen *II* 409, 410.
- Kondensat. von Aceton zu Pseudocumol *II* 436.
- Indandionbldg. durch innere Kondensat. *II* 463.
- intramolekulare Kondensat. von Oxyoxo- bzw. Alkoxy-oxo-Verbb. zu Phenanthrenderivaten *II* 418.
- Bldg. von Nitrilen aus Aldehyden und Stickstoffwasserstoffsäure *II* 552.
- Kondensat. von Carbonsäuren mit Benzolkohlenwasserstoffen zu Acetophenonen *II* 421.
- intramolekulare Kondensat. von aromatischen Carbonsäuren zu cyclischen Ketonen *II* 422.
- — — von Aroylbenzoesäuren zu p-Chinonen *II* 423.
- innere Kondensat. von Säureamiden *II* 415.
- Bldg. von Ketonen aus Säurechloriden oder -anhydriden und KW-stoffen *II* 492.
- — — — aus Dicarbonsäureanhydriden *II* 402.
- — von Essigsäureanhydrid *II* 339, 342.
- — von Tetrazolen aus Ketonen und Stickstoffwasserstoffsäure *II* 561.
- Disaccharidsynth. *II* 311.
- Acetalisierung von Kohlenhydraten und höheren Polyalkoholen *II* 306.
- Phosphorsäure (Orthophosphorsäure), Isomerisierung von ungesätt., aliphatischen und cyclischen KW-stoffen unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts *I* 241, 243, 244, 246.
- Umlagerung von Buten-(1) in Buten-(2) *I* 228.
- cis-, trans-Umlagerung von Buten-(2) *I* 229.
- Umlagerung von Isopropyläthylen in Trimethyläthylen *I* 229.
- Isomerisierung von α -Pinen unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts; dgl. von Cyclofenchon *I* 248, 249.
- — von Geraniol zu α - und β -Cyclogeraniol *I* 251.
- Verschiebung der Doppelbindung bei ungesätt. cyclischen Ketonen *I* 237.
- Pinakolinumlagerung *II* 199.
- Isomerisierung von Pseudojonon zu α - und β -Jonon *I* 253.
- — von Benzoin zu Diphenylessigsäure *I* 259.
- Cyclisierung von Dimethylketazin *I* 278.

- Phosphorsäure, Salze, Wasserabspaltung aus Alkoholen *II* 617.
- — — aus Carbonsäuren *II* 617.
- — — von Essigsäure *II* 648.
- — — Enthalogenierungen *II* 619.
- — — Anlagerung von Olefinen oder Acetylen an Carbonylverb. *II* 365.
- — — Bldg. von Phenol aus Chlorbenzol *II* 619, 649.
- — — Synth. von Essigsäureanhydrid *II* 339.
- — — sekundäre, Glykolsäureester aus Diazoessigestern *II* 192.
- — — der seltenen Erden, Blausäurebldg. durch Oxydation von KW-stoff + NH_3 *I* 581.
- Phosphorsäureester des Glykols und Glycerins, Erhöhung der Absorptionsfähigkeit von Olefinen durch Phosphorsäure *II* 42 Anm. 7.
- Phosphortribromid, Isomerisierung β, γ -ungesätt. α -Oxy-carbonsäuren zu α -Oxo-carbonsäuren *I* 268.
- Phosphortrichlorid, Polymerisation von Isobuten *I* 378.
- H_2 -Acceptor bei dehydrierenden Kondensat. *II* 494.
- — — Einfluß auf die Darst. von Acetophenon *II* 422.
- Phosphorverbindungen, Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 640.
- — — flüchtige, Synth. von Essigsäureanhydrid *II* 339.
- Phosphorwolframsäure, Isomerisierung von α - und β -Pinen zu Camphen *I* 248.
- — — von Alkylphenyläthern zu Alkylphenolen *I* 273.
- — — von Phenolestern zu Phenolketonen *I* 277.
- — — Umlagerung von N-Alkyl-anilinen *I* 286.
- — — Bldg. von Äthern aus Olefinen und Alkoholen *II* 72.
- — — von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 5.
- — — von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 94.
- Photohalogenierung von Doppelbindungen *II* 11.
- Photooxydationen *I* 151, s. a. Licht.
- Photopolymerisation, Äthylen *I* 362.
- Vinylchlorid *I* 390.
- Acetylen *I* 408 Anm. 3.
- Styrol *I* 435.
- Isopropenylbenzol *I* 441.
- Stilben *I* 445.
- Formaldehyd *I* 400.
- Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Ester *I* 453, 454.
- Vinylacetat *I* 393.
- s. a. Licht.
- Photoreaktionen s. Licht.
- Phthalsäure, Umlagerung von Hydrazobenzol *I* 287.
- Phthalsäureanhydrid, Isomerisierung von Cyclofenchen zu β - und γ -Fenchen *I* 249.
- — — hemmt die Hydrierung von Benzol mit H_2 *I* 639.
- — — intramolekulare Kondensat. von Aroylbenzoesäuren zu p-Chinonen *II* 423.
- α -Picolin, Polymerisation von Benzo-
chinon *I* 456.
- — — Decarboxylierung von Camphocarbonsäure *II* 215.
- — — Mutarotation der Glucose *I* 11.
- — — als aktivierendes Lösungsm. bei Dehydrasemodellen *I* 177, 181.
- Pikrinsäure, cis-, trans-Isomerisierung bei cyclischen Ketonen *I* 204.
- — — Polymerisation von Styrol *I* 437.
- — — Hydratation von Trimethyläthylen *I* 32; *II* 40.
- — — Verzögerung der Veresterungsgeschwindigkeit *II* 317.
- Pinenozonid, Polymerisation von Styrol *I* 436.
- — — von Sorbinsäureäthylester *I* 455.
- Pinenperoxyd, Polymerisation von Isopren *I* 422.
- Piperidin, Aktivierung der C—C-Doppelbindung, Mechanismus *I* 96.
- — — sterische Isomerisierung einer opt. akt. Beryllium-Komplexverb. *I* 227.
- — — Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
- — — Umlagerung von Alkylallylketonen in Alkylpropenylketone *I* 231.
- — — von Isopulegon in Pulegon *I* 238.
- — — von 1,5-Diketonen in cyclische Produkte *I* 269.
- — — cis-, trans-Umlagerung von Zimtsäuremethylester *I* 217.
- — — Verschiebung der Doppelbindung in ungesätt. Carbonsäuren *I* 232.
- — — — — in ungesätt. Lactonen *I* 235.
- — — Racemisierung opt. akt. Ketone *I* 195.
- — — partielle Racemisierung des (—)-Menthylesters der (+)-Phenylacetessigsäure *I* 204.
- — — Polymerisation von 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) *I* 424.
- — — von Styrol *I* 433.
- — — Hydratisierung von Crotonaldehyd zu Aldol *I* 187; *II* 50.
- — — Wasseranlagerung an Alkylpropionalsäureamide *II* 64.
- — — Decarboxylierung von Camphocarbonsäure *II* 215.
- — — Bldg. von Mercaptanen und Sulfiden aus ungesätt. Verb. und Schwefelwasserstoff *II* 106, 107.
- — — Knoevenagelsche Aldehydkondensat. *I* 183.
- — — Kondensat. von 1 Mol Aldehyd mit 2 Mol Keton *II* 434.
- — — Anlagerung von Aldehyden und Ketonen an Olefine *II* 348.

- Piperidin, Anlagerung von Thiophenol an die Doppelbindung von Benzalacetone II 112.
- von Verb. mit aktiven Methyl-, Methyl- oder Methingruppen an Aldiminbasen II 397.
 - von Blausäure an konjugierte Doppelbindungen II 356.
 - Zimtsäuresynth. II 440.
 - Anlagerung von Carbonsäuren an Vinylacetylen II 104.
 - von Tolymercaptan an Zimtsäureester II 112.
 - von Malonester u. ä. Verb. an C—C-Doppelbindungen II 349.
 - Kondensat. von Aldehyden mit Malonester zu Tetracarbonsäureestern II 440.
 - von Zimtaldehyd mit Malonester zu Cinnamylidenmalonester II 441.
 - von cyclischen und acyclischen Ketonen mit Cyanacetamid zu Dicyan-glutarimiden II 443.
 - Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Cyanamid II 109.
 - Kondensat. von Aldehyden mit Acetessigester zu Cyclohexenonderivaten II 440.
 - Überführung von Mesityloxydoxal säuremethylester in ein γ -Pyronderivat I 270.
 - Kondensat. von Aldehyden mit Säureamiden zu Schiffischen Basen II 556.
 - Umsetzung von Alkoyl- oder Aroylessigestern mit Phenylendiaminen zu Benzimidazolen II 560.
 - Glykolsäureester aus Diazoessigester II 192.
 - Kondensat. aromatischer Nitro-verb. mit Chinaldinderivaten zu Schiffischen Basen II 555.
 - von Hydantoinen mit aromatischen Aldehyden II 434.
 - Vulkanisationsbeschleunigung II 570; s. a. Sachverzeichnis.
- Piperidinacetat, Austausch der Isopropyliden- durch die Benzyliden-Gruppe II 428.
- Selbstkondensat. von ungesätt. aliphatischen Aldehyden zu Polyenaldehyden II 432.
 - von Benzaldehyd mit ungesätt. aliphatischen Carbonsäuren II 428.
- Platin, Darst. von kolloidalem I 663.
- für Hydrierung mit H_2 I 659.
 - bei sterischen Umlagerungen I 106.
 - cis-, trans-Umlagerung von Stilben I 213.
 - Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure I 218.
 - Isomerisierung von Cyclopropan zu Propylen I 244.
 - Umlagerung von Allocholesterin in Cholesterin I 236.
 - von α -Zymostenol in α -Cholestenol I 761.
- Platin, Disproportionierung der Aldehyde I 810.
- — von Glucosamin I 815.
 - — thermische Zers. von Äthyläther II 182.
 - — — von Aldehyden II 217.
 - — — von Aceton II 219.
 - — — von Ameisensäureestern II 216.
 - — — von Dichlor-methoxy-essigsäure-methylester II 216.
 - — Polymerisation von C_2H_2 I 407.
 - — Oxydationen durch Luftsauerstoff I 151, 543.
 - — Oxydation von CO zu CO_2 II 603.
 - — von Methanol durch Luft I 502.
 - — von Allylalkohol zu Formaldehyd und Acrolein I 560.
 - — von Zimtalkohol zu Zimtaldehyd I 562.
 - — Autoxydation von Pyrogallol I 528.
 - — Oxydation von Luminol mit H_2O_2 I 592.
 - — Dehydrierung, Aktivierungswärme I 614.
 - — hydrierter Ringe I 606f., 614.
 - — von Cyclohexan I 691.
 - — von Dimethylcyclohexanen und Homologen I 692.
 - — von Dicyclopentyl I 693.
 - — von Tetralin und Dekalin I 697.
 - — von Alkoholen I 618.
 - — von Ameisensäure II 178.
 - — von Piperidin I 702.
 - — der isomeren Dekahydrochinoline I 610.
 - — Hydrierung mit H_2 I 624.
 - — — — techn. II 618.
 - — — — Apparatur I 652.
 - — ist in O_2 -freiem Zustand inaktiv für Hydrierung mit H_2 I 639.
 - — Vergiftung bei Verwendung zur Hydrierung I 642.
 - — Hydrierung von N_3H und ihren Salzen I 730.
 - — hydrierendes Cracken II 221.
 - — Hydrierung von Äthylen I 630, 678.
 - — von Acetylen I 681.
 - — von Cyclohexen I 684.
 - — von Cyclohepten, Cycloocten usw. I 693.
 - — von Cyclohexadien-(1,3) I 684.
 - — von Menthen I 685.
 - — von Benzol I 686, 690.
 - — von Nitrobenzol I 734, 735.
 - — von Benzolhomologen I 688.
 - — von Styrol I 689.
 - — von 1,4-Dihydro-naphthalin I 685.
 - — von Naphthalin I 634, 695, 697, 766.
 - — von Anthracen I 699.
 - — von Allylalkohol I 705.
 - — von Phenol I 707.
 - — der Kresole I 766.
 - — von Zimtalkohol I 705.
 - — von α -Naphthol I 767.

- Platinmetalle, Oxydationen in der Gasphase bei sehr hohen Temperaturen *I* 553.
- Hydrierung mit H_2 *I* 625, 659.
 - — — — — techn. *II* 618.
 - — — — — Apparatur *I* 652.
 - Darst. zur Hydrierung mit H_2 *I* 659.
 - Vergiftung bei Verwendung zur Hydrierung *I* 640.
 - Hydrierung von Pyridin *I* 702.
 - Wasseranlagerung an Äthylen in der Gasphase *II* 45.
 - Decarboxylierung von Brenztraubensäure *II* 209.
 - Anlagerung von Schwefelsäure an Äthylen *II* 119.
 - Blausäurebildg. durch Oxydation von KW-stoffen + NH_3 *I* 581.
- Platin(IV)-oxyd (Platinoxid), Umlagerung von Fungisterin in α -Ergosterol *I* 761.
- Dehydrierung von Ameisensäure *II* 178.
 - Hydrierung von Olefinen *I* 153.
 - — von Bicyclo-[1, 2, 2]-hepten-Derivaten *I* 753.
 - — von substituierten Benzilen *I* 770.
 - — von Pyrrol *I* 701.
 - — von Isochinolin *I* 703.
 - — von Furfurol *I* 712.
- Platinsalze, Oxydation mit H_2O_2 *I* 592.
- Platinsterne bei der Halogen- und S-Best. nach Dennstedt *II* 597.
- Platinverbindungen, Oxydationen mit HNO_3 und Stickoxyden *I* 602.
- Erhöhung der Absorptionsfähigkeit von Olefinen durch Säuren *II* 42.
- Polare Verbindungen, Einfluß bei der Halogenanlagerung an Äthylen *II* 15.
- Polymerisationsverzögerer (und Polymerisationsverhinderer) *I* 333—343.
- Theoretisches *I* 168.
 - als Wasserstoffacceptoren *I* 342.
 - s. a. Stabilisatoren.
- Polyphenole, Polymerisation von Vinylverb. *I* 394.
- verhindern die Polymerisation von Methylisopropenylketon *I* 452.
 - — — — — von Methacrylsäureestern *I* 454.
- Porphyrinkomplexe, Autoxydation ungesätt. Fettsäuren *I* 512.
- Porzellan, unglasiert, Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden *II* 188.
- Praseodym(III)-oxyd, thermische Zers. von A. *II* 163.
- Prolin, Autoxydationen *I* 537.
- Mutarotation der Glucose *I* 11.
- Prooxydantien bei Fetten *I* 150.
- Propionitril bei der Wurtzscher Synth. *II* 499.
- Propionsäure, Kondensat. von Orthocarbonylsäureestern mit Cycloammoniumsalzen *II* 467.
- Propionsäure, Mutarotation der Glucose *I* 11.
- Propylamin, Verharzungszeit von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
- Propylendimercaptan, Giftwrkg. für Hydrierungskatalysatoren *I* 643.
- Propylmercaptan, Giftwrkg. für Hydrierungskatalysatoren *I* 643.
- Pseudobutylen s. Buten-(2).
- Pyrazin, Autoxydationen *I* 537.
- Pyridin, Aktivierung der C—C-Doppelbindung, Mechanismus *I* 96.
- Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure *I* 218.
 - cis-, trans-Umlagerung bei Truxinsäuren *I* 205.
 - Umlagerung von O-Acyl-salicylaldehyd-phenylhydrazon in Salicylaldehyd-acylphenylhydrazon *I* 299.
 - — von Tetraphenylbernsteinsäure-dinitril *I* 254.
 - — von Nitrophenylpropionsäureester in Isatogensäureester *I* 795.
 - — von O-Acetyl-salicylsäureamid in das N-Acetylderivat *I* 300.
 - — von O-Acetyl-N-benzoyl-salicylsäureamid in O-Benzoyl-N-acetyl-salicylsäureamid *I* 300.
 - Isomerisierung von 2-Amino-diphenyläther-Derivaten zu 2-Oxy-diphenylamin-Derivaten *I* 297.
 - — von 1-Phenyl-5-amino-1, 2, 3-triazol zu 5-Anilino-1, 2, 3-triazol *I* 302.
 - Racemisierung opt. akt. Dioxindole *I* 199.
 - partielle Racemisierung bei den Zuckern *I* 208.
 - — — von Carbonsäuren der Zuckergruppe *I* 206.
 - Mutarotation der Glucose *I* 4, 11.
 - — der Tetramethylglucose *I* 41, 42.
 - Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 334.
 - Polymerisation von Aldehyden *I* 402.
 - — von Benzochinon *I* 456.
 - — von α -Naphthochinon *I* 457.
 - — von Acetyldicarbonensäureestern *I* 462.
 - Dimerisation von Isaconitsäureester und Dicarboxyglutarsäureester *II* 347.
 - Oxydationen mit Permanganaten *I* 603.
 - — mit $CuSO_4$ *I* 603.
 - — sekundärer Alkohole aus Chlorophyll und Hämin zu den Ketonen *I* 603.
 - Dehydratation α, α -disubstituierter Phenyläthylalkohole *II* 206.
 - Decarboxylierung von Camphocarbonylsäure *II* 215.
 - — von Phenolcarbonylsäuren *II* 215.
 - — von Oxalessiganilsäure *II* 213.
 - direkte Kernbromierung *II* 230.
 - Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Halogenverb. *II* 189.

- Pyridin, Nitrierung mit Tetranitromethan *II* 275.
- Einw. von PCl_5 auf Alkohole *II* 243.
 - von SOCl_2 auf primäre Alkohole *II* 243.
 - als Kondensationsmittel bei der Verätherung von Alkoholaten *II* 297.
 - Bldg. von Mercaptanen und Sulfiden aus ungesätt. Verb. und Schwefelwasserstoff *II* 106.
 - Verharzungszeit von Phenolen mit Formaldehyd *II* 529.
 - — von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
 - Bldg. von Nitroalkoholen aus Aldehyden und Nitroparaffinen *II* 378.
 - Anlagerung von Aldehyden und Ketonen an Olefine *II* 348.
 - Aldolkondensat. *II* 363.
 - Acetalisierung *II* 307.
 - Acylierung mit Ketenen *II* 324.
 - Anlagerung von Alkoholen an Diphenylketen *II* 80.
 - — von Blausäure an konjugierte Doppelbindungen *II* 356.
 - — — an die Carbonylgruppe *II* 390.
 - — — an Acetoxim *II* 396.
 - — — an Phenylisocyanat in Benzol *II* 396.
 - hemmender Einfluß bei der Anlagerung von Quecksilberacetat an Styrylcyanid *II* 146.
 - Anlagerung von Carbonsäuren an Vinylacetylen *II* 104.
 - — von Malonester u. ä. Verb. an C—C-Doppelbindungen *II* 349.
 - — von Acetylaceton, Acetessigester, Malonester u. ä. Verb. an Chinone *II* 399.
 - Esterbldg. aus Alkylhalogenid und organischen Säurealkalisalzen *II* 318.
 - Verzögerung der Veresterungsgeschwindigkeit *II* 317.
 - Acylierung von Alkoholen mit Säureanhydriden *II* 321.
 - — — mit Säurechloriden *II* 323.
 - Kondensat. von. Polyenestern mit Oxalester *II* 452.
 - von Orthocarbonsäureestern mit Cycloammoniumsalzen *II* 467.
 - Bldg. aromatischer Säurechloride aus Säuren + SOCl_2 *II* 243.
 - Kondensat. von β -Äthoxy-acroleindiäthylacetal mit Cyanacetamid *II* 469.
 - — von Aldehyden mit Säureamiden zu Schiffischen Basen *II* 556.
 - Anlagerung aromatischer Amine an aromatische Isocyan säureester *II* 123.
 - — von Acetylen an Diphenylamin unter Bldg. von N-Vinyl-diphenylamin *II* 124.
 - Rk. von aromatischen Diazoverbb. mit ungesätt. Carbonylverb. *II* 505.
- Pyridin, Bldg. von Grignardverb. aus Magnesium und organischen Halogeniden *II* 132.
- als aktivierendes Lösungsm. bei Dehydrasemodellen *I* 176, 181.
 - Acetat, Rk. von aromatischen Diazoverbb. mit ungesätt. Carbonylverb. *II* 505.
 - Hydrochlorid, Umlagerung von o-Allyl-phenol in 2-Methyl-cumaran *I* 270.
 - — cis-,trans-Umlagerung von α -Chlor-(Brom)-crotonsäure *I* 215.
 - — — bei substituierten Zimtsäuren *I* 218.
 - — Rk. von Alkoholen mit konz. HCl *II* 241.
- Pyridindibromid, direkte Bromierung *II* 234.
- Rk. von Alkoholen mit HBr *II* 242.
 - Bldg. von ω, ω -Polymethylendihalogeniden aus cyclischen Äthern und Halogenwasserstoff *II* 242.
- Pyridine, Bldg. von Pyridinalkoholen aus Picolinen und Aldehyden *II* 379.
- Pyrit, Kondensat. von ungesätt. aliphatischen KW-stoffen mit NH_3 *II* 566.
- Bldg. von Acetonitril aus Acetylen und NH_3 *II* 553.
 - — von Thiophen aus Acetylen und Schwefelwasserstoff *II* 108.
 - Kondensat. von ungesätt. KW-stoffen mit H_2S *II* 568.
- Pyrogallol, Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 337, 340, 343.
- Polymerisation von Chloropren *I* 427.
 - — von Divinylacetylen *I* 461.
 - — von Styrol *I* 439.
 - — von Vinylacetat *I* 393.
- Pyrophosphorsäure, Dehydratation von A. *II* 165.
- Bldg. von Essigsäure aus $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ *II* 382.
- Pyroschwefelsäure, Mischpolymerisation von Olefinen zu Treibstoffen *I* 388.
- Salze (Pyrosulfate), Bldg. von Äthyläther aus Äthylen und Wasserdampf *II* 48.
 - Calcium- und Zinksalz, Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 10.
- Quarz, sterische Isomerisierung einer opt. akt. Beryllium-Komplexverb. *I* 227.
- Autoxydationen *I* 548.
 - Bldg. von Äthylen aus A. *II* 171.
 - — von Blausäure aus Äthylen oder Acetylen + NH_3 *II* 548.
 - — — aus Benzol, Teeren oder Mineralölen + NH_3 *II* 548.
 - — — aus Formamid oder Ammoniumformiat *II* 549.
 - bei der S-Best. durch Verbrennung *II* 597.
 - — — durch Hydrierung *II* 602.

- Quecksilber, Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid *II* 647.
- Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 640.
- Hydrolyse von Polyhalogenverb. mit Mineralsäuren *II* 248.
- oxydative Nitrierung mit Stickoxyden *II* 277.
- Aminierung von KW-stoffen mit Alkaliamiden *II* 257.
- Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen *II* 61 Anm. 7, 638.
- — von Essigsäure aus Acetylen *II* 61 Anm. 7, 640.
- Kondensat. von Essigsäure mit Acetylen *II* 640.
- bei der nassen Verbrennung *II* 605.
- beim Kjeldahlverfahren *II*, 607, 608.
- Quecksilberacetat, Darst. von Glykosiden *II* 312.
- Quecksilber(II)-borfluorid, Bldg. von Methylvinylketon aus Vinylacetylen *II* 65 Anm. 1.
- Quecksilber(II)-bromid, Umlagerung von Maleinsäureester in Fumarsäureester *I* 219.
- Anlagerung von Bromwasserstoff an Acetylen *II* 32.
- Quecksilber(I)-chlorid, Umlagerung von 3-Chlor-buten-(1) in 1-Chlor-buten-(2) *II* 29.
- Quecksilber(II)-chlorid (Sublimat), Isomerisierung von Alkylhalogeniden unter Wanderung von Halogen *I* 255.
- Umlagerung von 3-Chlor-buten-(1) in 1-Chlor-buten-(2) *II* 29.
- — von 4-Chlor-butadien-(1,2) in 2-Chlor-butadien-(1,3) *II* 36.
- Isomerisierungen bei halogenierten Campherderivaten unter Wanderung von Halogen *I* 257.
- Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
- Umlagerung von Ölsäure in Elaidinsäure *I* 216.
- cis-, trans-Umlagerung der Zimtsäure *I* 217.
- Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure *I* 218.
- Racemisierung opt. akt. Halogenverb. *I* 200.
- — von opt. akt. α -Phenäthylchlorid *I* 89.
- Beschleunigung der Mutarotation bei Zuckerderivaten *I* 212.
- Hydrolyse und Alkohololyse von Thio-glykosiden und Zuckermecaptalen *II* 256.
- Wasseranlagerung an Äthylen in der Gasphase *II* 45.
- direkte Bromierung von Pyridinhydrochlorid *II* 231.
- Anlagerung von Chlorwasserstoff an Acetylen *II* 32.
- Quecksilber(II)-chlorid, Anlagerung von Chlormethyläthern an Olefine *II* 357.
- Bldg. von opt.-akt. [α -Phenäthyl]-äthyl-äther aus α -Phenäthylchlorid *I* 86.
- — von Acetaldehyd aus Acetylen *II* 56.
- Acylierung von Alkoholen mit Säureamiden *II* 324.
- Kondensat. von aromatischen Aminen mit Acetylen *II* 565.
- — von Acetylen mit Aminobenzoesäureestern zu Schiffischen Basen *II* 556.
- Quecksilber(II)-halogenide, Hydrolyse von Alkylhalogeniden *II* 248.
- Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung *II* 24.
- Quecksilber(II)-jodid, Austausch der S · CH₃-Gruppe gegen Jod durch Kochen mit HJ *II* 245.
- Bldg. von Triäthylsulfoniumjodid aus Diäthylsulfid und Äthyljodid *II* 144.
- Quecksilber(I)-nitrat, Umlagerung von Maleinsäureester in Fumarsäureester *I* 219.
- Quecksilber(II)-nitrat, Mischpolymerisation von SO₂ mit Buten-(2) *I* 476.
- Oxydation mit HNO₃ in Acetanhydrid *II* 272.
- Quecksilber(II)-oxyd, Oxydation von Anthrachinon zu Oxyanthrachinonen *I* 601.
- Wasseranlagerung an tertiäre Acetylenalkohole *II* 64.
- direkte Jodierung aromatischer KW-stoffe *II* 235.
- Anlagerung von Siliciumchlorid an Äthylen, Acetylen oder Kohlenoxyd *II* 137.
- Anlagerungen an die Acetylenbindung *I* 99, 100.
- Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen *II* 638.
- Anlagerung von Carbonsäuren an Acetylenhomologe *II* 103.
- Bldg. von N-substituierten Anilinen aus primären oder sekundären aromatischen Aminen und Acetylenhomologen *II* 126.
- Quecksilber(I)-perchlorat, Umlagerung von Maleinsäureester in Fumarsäureester *I* 219.
- Quecksilber(II)-phosphat, Bldg. von Acetaldehyd und Essigsäure aus Acetylen *II* 61 Anm. 7.
- Quecksilber(II)-salze, Isomerisierung disubstituierter Acetaldehyde zu Ketonen *I* 251.
- Oxydationen mit HNO₃, NHO₂ und Stickoxyden *I* 602.
- Oxydation von Naphthalin mit Schwefelsäure zu Phthalsäure *I* 601.
- Bldg. von Ketonen durch Wasseranlagerung an substituierte Acetylene *II* 62, 65.

- Quecksilber(II)-salze, oxydative Nitrierung *II* 270, 271.
- Bldg. von Pikrinsäure aus Benzol *II* 270.
 - Lenkung der SO_3H -Gruppe bei der Sulfonierung aromatischer Verb. mit konzentrierter oder rauchender H_2SO_4 *II* 286, 287.
 - Anlagerung von Fluorwasserstoff an Acetylen *II* 32.
 - — von NH_3 an Fumarsäure *I* 99.
 - Bldg. von Vinyläthern und Acetalen aus Acetylen und Alkoholen oder Phenolen *II* 82, 85.
 - Anlagerung von Phenolen und Phenoläthern an Acetylen *II* 360.
 - — von Essigsäure an Acetylen *II* 99.
 - Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H_2O *II* 394.
 - — von Äthylidendiäacetat aus Vinylacetat und Essigsäure *II* 97.
 - Kondensat. von aromatischen Aminen mit Acetylen *II* 565.
- Quecksilberselenit beim Kjeldahlverfahren *II* 610.
- Quecksilber(I)-sulfat, Polymerisation von Äthylen *I* 360.
- Quecksilber(II)-sulfat, Polymerisation von Propen *I* 367, 376 Anm. 2.
- Oxydation von Acetylen zu Oxalsäure *I* 566.
 - Wasseranlagerung an Olefine *II* 41 Anm. 4, 43 Anm. 10.
 - — an Maleinsäure *II* 51 Anm. 4.
 - Erhöhung der Absorptionsfähigkeit von Olefinen durch Säuren *II* 42.
 - Anlagerung von A. und weiteren Oxy- und Polyoxyverb. an Allen unter Bldg. von Äthern *II* 77.
 - Bldg. von 1,1-Diaryl-äthanen aus aromatischen Verb. und Acetylen *II* 360.
 - — von Acetaldehyd aus Acetylen *II* 56.
 - — — — — techn. *II* 638.
- Umwandlung von Acetylglykolen in Ketotetrahydrofuranerivate *I* 261.
- Quecksilber(II)-sulfid, Polymerisation von Cyclopentadien *I* 431.
- Dimerisierung von Cyclopentadien *I* 332.
- Quecksilberverbindungen, Aktivierung der Acetylenbindung, Mechanismus *I* 99.
- Dehydrierung von aromatischen Aminen *I* 589.
 - Wasseranlagerung an Olefine und Acetylen-KW-stoffe *II* 617.
 - Selbstkondensat. von Acetylen *II* 642.
 - Bldg. von Vinyläthern und Ketalen aus substituierten Acetylenen und Alkoholen *II* 86, 89.
 - — von Acetaldehyd und Essigsäure aus Acetylen *II* 59ff.
- Quecksilberverbindungen, Anlagerung von Mercaptanen an Acetylen *II* 112.
- Kondensat. von Acetylen mit Säuren *II* 617, 642.
 - Anlagerung von Carbonsäuren an Vinylacetylen *II* 104.
 - — von Acetylen an Lactame, Carbonsäureimide oder Sulfonsäureimide unter Bldg. von N-Vinyl-verb. *II* 124.
 - — von Aminen an Acetylenalkohole *II* 126.
 - Bldg. von Diäthylidenanilin aus Anilin und Acetylen *II* 125.
 - — von Asparaginsäure aus Fumarsäure und Ammoniak *II* 121.
- Radikale bei Polymerisationen *I* 326.
- Keimbildung bei Polymerisationen *I* 120.
 - Einleitung von Polymerisationen *I* 156.
 - als Zwischenprodukte bei der Polymerisation der Olefine durch Alkalimetall *I* 122.
 - bei der Polymerisation der Diolefine durch Natrium *I* 125.
 - bei der Styrolpolymerisation *I* 318.
 - bei Autoxydationen *I* 533f.
- Radikalperoxyde als Katalysatoren *I* 146, 147.
- bei der Autoxydation *I* 533f.
- Radon, Polymerisation von Buten-(2) *I* 373.
- Raneynickel, Herstellung *II* 622.
- Hydrierung von α - und β -Naphthol *I* 708.
 - — von γ -Pyrone *I* 704.
 - — von Olivenöl *I* 718.
 - s. a. bei Nickel.
- Raseneisenerz, Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen und W. in der Gasphase *II* 58.
- Bldg. von Thiophen aus Acetylen und Schwefelwasserstoff *II* 109.
- Rhenium, Dehydrierung von Alkoholen *II* 164.
- — von A. *I* 649.
 - Hydrierung mit H_2 *I* 648.
- Rhodianwasserstoffsäure Salze s. bei den Metallrhodaniden.
- Rhodium, Darst. für Hydrierung mit H_2 *I* 659.
- thermische Zers. von Acetaldehyd *II* 217.
 - Dehydrierung von Ameisensäure *II* 178.
 - Synth. von Blausäure aus KW-stoffen + NO *II* 548.
- Rhodium(III)-oxyd, Dehydrierung von Ameisensäure *II* 178.
- Rhodiumverbindungen, Erhöhung der Absorptionsfähigkeit von Olefinen durch Säuren *II* 42.

- Rubidium, cis-, trans-Umlagerung von Stilben *I* 213.
- Rubidiumäthylat, Kondensat. von Dekatetraensäuremethylester mit Oxal säureester *II* 452.
- Rubidiumoxyd, Hydrierung von CO *I* 742, 744.
- Ruß, Polymerisation von Äthylen *I* 360.
- Ruthenium, Darst. für Hydrierung mit H₂ *I* 659.
- Hydrierung von CO *II* 619, 631.
- Decarboxylierung von Brenztraubensäure *II* 209.
- Rutheniumchlorid, Oxydation von Phenanthren mit Chloraten zu Phenanthrenchinon *I* 600.
- Ruthenium(IV)-oxyd, Dehydrierung von Ameisensäure *II* 178.
- Rutheniumverbindungen, Erhöhung der Absorptionfähigkeit von Olefinen durch Säuren *II* 42.
- Säureamide (Amide), Polymerisation von Butadien-(1,3) *I* 416.
- Säurechloride (Carbonsäurechloride), Veresterungsmittel *II* 318.
- Säuren, allgemeine Säure-Basen-Katalyse *I* 7.
- — — Geschwindigkeitsgleichung *I* 3.
- spezifische Wasserstoffionenkatalyse *I* 7.
- Isomerisation von Buten *I* 363.
- cis-, trans-Umlagerung bei cyclischen Glykolen *I* 210.
- Hydrobenzoinumlagerung *II* 199.
- Überführung von Neral in Geranial *I* 214.
- sterische Isomerisation von Hydrazonen *I* 225.
- Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure *I* 218.
- Isomerisierungen bei Carbonsäuren der Terpengruppe *I* 254.
- Umlagerung von Sulfinsäuren und Sulfone *I* 295.
- von N-Alkyl-anilinen in kernalkylierte primäre Amine *I* 285.
- von N-Acetyl-2-amino-benzylalkohol in das O-Acetylderivat *I* 299.
- von Cyanacetylarnstoff in 2,6-Dioxy-4-amino-pyrimidin *I* 301.
- Benzidin-, Diphenylin- und Semidin-Umlagerung von Hydrazobenzol und Hydrazobenzol-Derivaten *I* 287.
- stereoisomere Umlagerungen bei α, α' -Diamino-bernsteinsäure *I* 208.
- cis-, trans-Umlagerung von Azobenzol *I* 226.
- Beschleunigung der Mutarotation der Zucker *I* 211.
- Polymerisationsvorgänge *I* 350, 354.
- Polymerisation von Äthylen *I* 357, 363.
- — von Butadienen *I* 430.
- Säuren, Polymerisation von Butadien-(1,3) *I* 416.
- — von Isopren *I* 420.
- — von Cyclopentadien *I* 431.
- — von Styrol *I* 433.
- — von 2-Methoxy-styrol *I* 439.
- — von Isoeugenolmethyläther *I* 443.
- — von Anethol und p-Äthoxypropenylbenzol *I* 442.
- — von Formaldehyd *I* 399.
- — von Acetaldehyd *I* 400.
- — von Butyraldehyd *I* 402.
- — von Heptanal *I* 402.
- — von Δ^3 -Tetrahydrobenzaldehyd *I* 402.
- — von Methylglyoxal *I* 457.
- — von Methacrylsäure *I* 454.
- — von Knallsäure *I* 403.
- — von Chlor- und Bromcyan *I* 409.
- — von Cyanamiden *I* 410.
- — von Thiocyan säureestern *I* 410.
- — von Cumaron *I* 449.
- — von Pyrrolen *I* 432.
- — von Indol und Skatol *I* 450.
- Beeinflussung des sterischen Verlaufs der Hydrierung mit Wasserstoff *I* 749ff.
- Beschleunigung der Hydrierung von Trimethyläthylen *I* 153.
- Red. durch A. *I* 806.
- Wasseranlagerung an die Doppelbindung *II* 37.
- — an Acetylen und seine Derivate *II* 54ff.
- Wasserabspaltung aus Alkoholen *II* 617.
- — von Terpeneolen und Terpinen *II* 207.
- — aus Carbonsäuren *II* 617.
- Hydrolyse von Enoläthern *II* 302.
- — von Estern *II* 326.
- — von Orthoestern *II* 338.
- — von Trithio-orthoestern *II* 256.
- — der Säureamide *II* 253.
- — von Säureanhydriden *II* 342.
- — von Lactonen *II* 336.
- — von Fetten und Cellulose *II* 617.
- techn. Hydrolysen *II* 617.
- stark saure Lösungsm. bei direkter Bromierung und Jodierung *II* 233.
- Halogenierung von Nitromethan *I* 19.
- alkylierende Wrkg. von Propen *I* 368.
- Rk. von Alkoholen mit Halogenwasserstoff *II* 240.
- Anlagerung von Alkoholen und Phenolen an Diene *II* 76.
- — — an die Doppelbindung ungesätt. Aldehyde *II* 77.
- Kondensat. von Phenol mit Formaldehyd *II* 522, 525.
- — — — — techn. *II* 617.
- — von Phenol mit Crotonaldehyd *II* 532.
- Bldg. von Diacetonalkohol aus Aceton *II* 372.

- Säuren, Bldg. von Äthern des Diacetonalkohols durch Anlagerung von Alkoholen an Mesityloxyd *II* 78.
- Kondensat. von Chinonen *II* 519.
 - Acetalisierungsreaktion *II* 339.
 - Bldg. von Acetalen aus Vinyläthern bzw. Enoläthern und Alkoholen *II* 75.
 - von Mercaptalen und Mercaptolen aus Aldehyd bzw. Keton und Mercaptanen *II* 282.
 - von Essigsäure aus Acetylen *II* 640.
 - Umanhydrisierung von Säureanhydriden *II* 340.
 - Bldg. von Säurechloriden aus Säuren und Benzotrichlorid, Benzoylchlorid oder Phthalylchlorid *II* 244.
 - Kondensat. von Harnstoff mit Formaldehyd *II* 617.
 - — — mit Furfurol *II* 540.
 - Überführung von Methylendiharnstoff in Polymethylenpolyharnstoffe *II* 536.
 - Kondensat. von Benzolsulfamid mit Formaldehyd *II* 543.
 - von Anilin mit Formaldehyd *II* 617.
 - — — mit Harnstoff *II* 541.
 - Glykolsäureester aus Diazoessigestern *II* 191.
 - s. a. Wasserstoffionen.
- Säurenkatalyse, allgemeine *I* 6, 7.
- Salicylaldehydäthylendiamin-eisen(III)-chlorid, Oxydation von Luminol mit H_2O_2 *I* 592.
- Salicylsäure, Isomerisierung von β -Pinen zu α -Pinen, Limonen und Terpinen *I* 248.
- Mutarotation der Glucose *I* 11.
 - Nitramidzerfall *I* 14.
- Salmiak s. Ammoniumchlorid.
- Salpetersäure, cis-, trans-Isomerisierung bei cyclischen Ketonen *I* 204.
- Isomerisierung von Pseudojonon zu α - und β -Jonon *I* 253.
 - Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure *I* 218.
 - von Ölsäure in Elaidinsäure *I* 215.
 - Isomerisierung von N-Nitroderivaten aromatischer Amine zu kernnitrierten Aminen *I* 290.
 - von Diazoaminobenzol zu 4-Aminoazobenzol *I* 291.
 - Racemisierung opt. akt. Ketone *I* 195.
 - — — Carbonsäuren, welche im Molekül eine Sulfongruppe enthalten *I* 198.
 - Stabilisatorwrkg. bei Polymerisation *I* 338.
 - Polymerisation von Knallsäure *I* 403.
 - Oxydation von KW-stoffen zu Aldehyden *I* 557.
 - von Methan zu Formaldehyd *I* 558.
 - von Benzol zu Phenol *I* 555.
 - Wasseranlagerung an Olefine *II* 37, 39.
 - an Trimethyläthylen *I* 32; *II* 40.
 - an Terpene *II* 48.
- Salpetersäure, Wasseranlagerung an Nitrile *II* 66, 69.
- Umwandlung von trans-Crotonaldehyd in Aldol *II* 50.
 - Dehydratation eines Pinakons der Piperidinreihe *II* 174.
 - Anlagerung von Quecksilberacetat an Styrylethanid *II* 146.
- Salpetrige Säure, cis-, trans-Umlagerung, Mechanismus *I* 97.
- Oxydation von Camphen mit Dichromat-Schwefelsäure *I* 603.
 - Nitrierung mit Salpetersäure *II* 270.
- Salze, Depolymerisation von Polylactonen *I* 468.
- Bldg. von Acetanhydrid aus Essigsäure *II* 340.
 - von Säureanhydriden aus Säurechloriden *II* 341.
 - Alkalisalze schwacher Säuren, Rk. von aromatischen Diazoverbb. mit ungesätt. Carbonylverb. *II* 505.
 - saure, Anlagerung von Olefinen oder Acetylenen an Carbonylverb. *II* 365.
 - Bldg. von Diacetonalkohol aus Aceton *II* 372.
 - — — von Essigsäure aus $CH_4 + CO_2$ *II* 382.
 - — — von Essigsäureanhydrid aus Äthylidenacetat *II* 342.
- Salzsäure s. Chlorwasserstoff.
- Samarium(III)-oxyd, thermische Zers. von A. *II* 163.
- Oxydation von niederen einwertigen Alkoholen zu Aldehyden, Ketonen und Säuren *I* 562.
 - von A. zu Acetaldehyd *I* 559.
- Sand, Dehydratation von Carbonsäureamiden *II* 179.
- Sarkosin, Bldg. von Aldol aus Acetaldehyd *I* 187.
- Hydratisierung von Crotonaldehyd zu Aldol *I* 187; *II* 50.
 - Decarboxylierung von Brenztraubensäure und Phenylglyoxyssäure *II* 214.
 - Mutarotation der Glucose *I* 11.
- Sauerstoff, cis-, trans-Umlagerung von Stilbenderivaten *I* 213.
- Umlagerung von Maleinsäureester in Fumarsäureester *I* 219.
 - des α -Bromacetessigesters in den γ -Bromacetessigestern *I* 166.
 - thermische Zers. von Acetaldehyd *II* 218.
 - Inhibitor bei Additions- und Substitutionsreaktionen *I* 166.
 - Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 337f.
 - bei Makropolymerisationen *I* 315ff.
 - bei Photopolymerisationen *I* 326.
 - Photopolymerisation von Vinyl- und Acrylsäureverb. *I* 390.
 - Polymerisation von Äthylen *I* 361.
 - von Isobuten *I* 378.

- Sauerstoff, Polymerisation von Butadienen *I* 350 Anm. 2, 430.
- — von Butadien-(1,3) *I* 413, 414, 416.
 - — von Chloropren *I* 317, 427, 428.
 - — von Isopren *I* 422.
 - — von 1,2-Dimethyl-butadien-(1,3) *I* 422.
 - — von 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) *I* 424.
 - — von 1-Alkyl-2-chlor-butadienen-(1,3) *I* 429.
 - — von Divinylacetylen *I* 461.
 - — von Cyclohexen *I* 394.
 - — von Cyclopentadien *I* 430, 431.
 - — von Cyclooctadienen *I* 464.
 - — von Limonen *I* 464.
 - — von Pinen *I* 396.
 - — von p-Menthen-(3) *I* 397.
 - von Styrol *I* 316f., 341, 435, 439.
 - — von 2-Phenyl-butadien-(1,3) *I* 426.
 - — von Inden *I* 448.
 - — von 3-Chlor-5-methoxy-pentadien-(1,3) *I* 430.
 - — von Vinyläthinylmethyläthylcarbinol *I* 461.
 - — von α -Chlor-4-methoxy-styrol *I* 439.
 - — von Butyraldehyd *I* 320, 401.
 - — von n-Valeraldehyd *I* 402.
 - — von höheren Aldehyden der Fettreihe *I* 402.
 - — von Acrolein *I* 451 Anm. 1.
 - — von Methylvinylketon und Benzalacetone *I* 452.
 - — von Acrylsäure *I* 453.
 - — von Vinylacetat *I* 391.
 - — von Methacrylsäureestern *I* 454.
 - — von verestertem Butadien-(1,3)-ol-(2) *I* 429.
 - — von Stearolsäuremethylester *I* 408.
 - Mischpolymerisation von SO_2 mit Buten-(2) *I* 475.
 - aktiviert die Hydrierung mit H_2 *I* 639.
 - Hydrierung von Naphthalin *I* 696.
 - Verhinderung der Halogenierung der Doppelbindung *II* 11, 12, 13.
 - Hemmung der direkten Chlorierung *II* 233.
 - — — im Licht *II* 229.
 - direkte Bromierung von aliphatischen Verb. und Seitenketten *II* 233.
 - Bromwasserstoffanlagerung an die Doppelbindung *II* 28, 29, 31.
 - — an Acetylen *II* 34.
 - Anlagerung von Bisulfit an Styrol, Allylalkohol oder Zimtalkohol *II* 114.
 - peroxydisch gebundener, Polymerisation von Vinylverb. *II* 618.
- Schwefel, Umlagerung von Ölsäure in Elaidinsäure *I* 215.
- — von Maleinsäure in Fumarsäure *I* 218.
 - Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 338.
- Schwefel, Polymerisation von Styrol *I* 439.
- — von Vinylacetat *I* 393.
 - — von fetten Ölen *I* 472.
 - — fördert die Hydrierung an Molybdän- und Wolframoxyd *I* 676.
 - — Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 640.
 - — bei der Hydrierung von CO *II* 631.
 - — bei der Hydrierung von Benzol *I* 688.
 - direkte Halogenierung von Fettsäuren zu α -Halogenfettsäuren oder Säurechloriden *II* 232.
 - direkte Kernchlorierung; direkte Chlorierung aliphatischer Verb. *II* 232.
 - Chlorierung mit Chlorstickstoffverb. *II* 236.
 - — von KW-stoffen *II* 619.
 - — von Carbonsäuren *II* 619.
 - — von Essigsäure *II* 232.
 - — Hemmung der direkten Bromierung im Licht *II* 229.
 - — Bldg. von Mercaptanen und Sulfiden aus Olefinen und Schwefelwasserstoff *II* 106.
 - — Anlagerung von Mercaptanen an Olefine *II* 111.
 - — Wirkungsweise bei der Vulkanisation *II* 574.
- Schwefelchloride, Chloranlagerung an die Doppelbindung *II* 16.
- — Chlorierung von aromatischen KW-stoffen *II* 619.
 - — von Essigsäure *II* 648.
- Schwefelchlorür, Polymerisation von Vinylbromid *I* 390.
- — Chlorierung mit Sulfurylchlorid *II* 237.
 - — von CS_2 zu CCl_4 *II* 648.
 - — als H_2 -Acceptor bei dehydrierenden Kondensat. *II* 494.
- Schwefeldioxyd s. schweflige Säure.
- Schwefelhalogenide, Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung *II* 15.
- — Chlorierungen *II* 648.
- Schwefelkohlenstoff, Stabilisator bei der Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
- — o-Semidinumlagerung bei 4-substituierten Hydrazobenzolen *I* 288.
 - — Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 641.
 - — hemmt die Hydrierung von Benzol mit H_2 *I* 688.
 - — als aktivierendes Lösungsm. *I* 176.
 - — katalysierendes Lösungsm. beim Zerfall von Benzylxanthogensäure *I* 176.
- Schwefelsäure, Wanderung der Hydroxylgruppe bei verschiedenen Oxyverb. *I* 259, 260, 261.
- — Halogenwanderung bei Halogenaminoanthrachinonen *I* 259.
 - — cis-, trans-Isomerisierung bei cyclischen Ketonen *I* 204.

- Schwefelsäure, cis-, trans-Isomerisierung von Angelicasäure *I* 215.
- — der Zimtsäure *I* 217.
- Isomerisierung von 2,6-Dimethylheptadien-(1,5) zu 1,1,3-Trimethylcyclohexen-(2) und 1,1,3-Trimethylcyclohexen-(3) *I* 246.
- — von Alkylidencyclobutan (-pentan, -hexan) zu Alkylcyclobuten (-penten, -hexen) *I* 235, 236.
- — von α -Pinen zu Camphen, Limonen (Dipenten), Terpinolen und Terpinen *I* 247.
- — von Sabinen zu Terpinen *I* 249.
- — von Rubenen (Tetraarylnaphthacenen) in Pseudoderivate *I* 250.
- — von α -Fencholenalkohol zu Fenchol *I* 268.
- Umlagerung von Alkylphenyläthern in Alkylphenole *I* 273.
- o- und p-Isopropenyl-phenol aus Isopropenylphenyläther *I* 273.
- Isomerisierung von Citral zu 3-Methyl-6-isopropyliden-cyclohexen-(2)-ol-(1) *I* 269.
- — von Citronellal zu Isopulegol *I* 269.
- — von di- und trisubstituierten Acetaldehyden zu Ketonen *I* 251.
- — von α -Oxy-aldehyden zu Ketonen *I* 251.
- Pinakolinumlagerung *II* 199.
- Umlagerungen zwischen α, β - und β, γ -ungesätt. Ketonen *I* 231.
- Cyclisierung von Isobutenyl-p-kresylketon *I* 270.
- Isomerisierung von Campher, Verbanon, Nopinon, α - und β -Thujon, Sabinaketon *I* 252.
- Umlagerung $R \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot R' \rightleftharpoons R \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot R' *I* 266.$
- Isomerisierung von p-Aceto-m-kresol zu m-Kresylacetat *I* 277.
- syn-, anti-Umlagerung der Oxime *I* 221, 223.
- Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 281.
- Umlagerung von Carvoxim in p-Aminothymol *I* 281.
- Benzalacetophenon-oxim \rightarrow 3,5-Diphenyl-isoxazolin *I* 271.
- Verschiebung der Doppelbindung in ungesätt. Carbonsäuren *I* 234, 239.
- Umlagerung β, γ -ungesätt. Fettsäuren in α, β -ungesätt. Olefincarbonsäuren *II* 335.
- Isomerisierungen bei Carbonsäuren der Terpengruppe *I* 254.
- — bei Essigsäureester unter Wanderung der Gruppe $\cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *I* 264.
- — von Phenolestern zu Phenolketonen *I* 277.
- Umlagerung der Pseudoester der 2-Benzoyl-benzoesäure in die normalen Ester *I* 293.
- Schwefelsäure, Umlagerung von Nitrophenylpropionsäureester in Isatogensäureester *I* 794.
- Rhodanacetamid \rightarrow Isothiohydantoin *I* 301.
- Isomerisierung unter Wanderung der Sulfonsäuregruppe bei Naphthalinsulfonsäuren und bei Anilin-sulfonsäure-(2) *I* 264.
- Umlagerung von Arylsulfamiden zu o-Aminosulfonen *I* 290.
- Phenylsulfamidsäure \rightarrow Anilinsulfonsäure *I* 290.
- Isomerisierung von N-Nitroderivaten aromatischer Amine zu kernnitrierten Aminen *I* 289.
- — von N-Chlor-acetanilid zu o- und p-Chlor-acetanilid *I* 280.
- — von β -Aryl-hydroxylaminen zu p-Aminophenolen *I* 280.
- — von Azoxybenzol zu 4-Oxyazobenzol *I* 284.
- wechselseitige Umlagerung von α - und β -Glycerin-phosphorsäure *I* 295.
- sterische Isomerisation opt. akt. Schwefelverb. *I* 226.
- Racemisierung opt. akt. Ketone *I* 195.
- Umlagerung von β -Acetylzuckern und β -Glucosiden in die α -Formen *I* 212.
- Mutarotation der Glucose *I* 4, 11.
- Polymerisation, Allgemeines *I* 351.
- — von Olefinen zu Polymerbenzinen *II* 634.
- — von Äthylen *I* 360.
- — von α, α -Dichlor-äthylen *I* 391.
- — von Vinylbromid *I* 390.
- — von Propen *I* 367.
- — von Buten-(2) *I* 372.
- — von Isobuten *I* 373.
- Dimerisierung der Pentene *I* 333.
- Polymerisation von Penten-(1) *I* 371.
- — von Penten-(2) *I* 373.
- — von Isopropyläthylen *I* 370.
- — von Trimethyläthylen *I* 380.
- — von Amylen *I* 380.
- — von 2,3-Dimethyl-buten-(2) *I* 380.
- — von 2-Äthyl-penten-(1) *I* 379.
- — von 3-Äthyl-penten-(2) *I* 381.
- — von Caprylen *I* 372.
- — von Isoocten-(1) *I* 372.
- — von 2,4,4-Trimethyl-penten-(1) *I* 379.
- — von 2-Methyl-undecen-(2) *I* 381.
- — von Isopren *I* 420.
- — von asymmetrischen Dimethylallen *I* 458.
- — von 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) *I* 423.
- — von 1,1,3-Trimethyl-butadien-(1,3) *I* 425.
- — von Acetylenen *I* 408 Anm. 7.
- — von Dimethylacetylen und Valerylen *I* 408.
- — von Hexatrien-(1,3,5) *I* 425.

- Schwefelsäure, Polymerisation von Cyclohexen *I* 395.
- — von Methyl- Δ^3 -cyclohexen *I* 395.
- — von p-Menthen-(3) *I* 397.
- — von Pinen *I* 397.
- — von Styrol *I* 332, 433, 439.
- — von Isopropenylbenzol *I* 440.
- — von verschiedenen Diaryläthylenen *I* 445.
- — von α, α -Diphenyl-äthylen *I* 444.
- — von Inden *I* 332, 446, 447.
- — von Eugenol *I* 464.
- — von Isoeugenol *I* 442.
- — von 4-Methoxy-styrol *I* 439.
- — von Zimtalkohol *I* 443.
- — von Formaldehyd *I* 398, 399.
- — von Acetaldehyd *I* 400.
- — von Dichloracetaldehyd *I* 401.
- — von Butylchloral *I* 402.
- — von höheren Aldehyden der aliphatischen Reihe *I* 402.
- — von Acrolein *I* 451.
- — von Hexahydrobenzaldehyd *I* 402.
- — von Phenylacetaldehyd *I* 402.
- — von Zimtaldehyd *I* 451.
- — von Monochloracetaldehydacetal *I* 401.
- — von Benzalacetophenon *I* 453.
- — von Benzonitril *I* 410.
- — von Knallsäure *I* 403.
- — von Butadienoxyd und Isoprenoxyd *I* 466.
- — von Cumaron *I* 450.
- Mischpolymerisation von Olefinen *I* 381, 382, 383, 384.
- — — zu Treibstoffen *I* 388, 389.
- — von Äthylenen mit Skatol *I* 469.
- Oxydation von Olefinen mit H_2O_2 zu Diolen *I* 595.
- — von Acetylen zu Oxalsäure *I* 566.
- — aromatischer Aldehyde mit Peressigsäure *I* 597.
- — durch Azoxyverb. *I* 782.
- Red. durch A. *I* 807.
- Verseifung der CCl_3 -Gruppe *II* 250.
- Hydrolyse von Tetrabrom-p-xyloI zu Terephthalaldehyd *II* 249.
- — der Säureamide *II* 253.
- — von Säureanhydriden *II* 342.
- — von Glykosiden *II* 314.
- — von Fetten und Cellulose *II* 617.
- technische Hydrolysen *II* 617.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 37.
- — an Äthylen in der Gasphase *II* 46.
- Bldg. von Äthyläthern aus Äthylen und Wasserdampf *II* 48.
- Hydratation von Trimethyläthylen *I* 32, *II* 40.
- Bldg. von Ketonen durch Wasseranlagerung an substituierte Acetylene *II* 62, 65.
- Anlagerung von W. an Terpene *II* 48.
- — — an tertiäre Acetylenalkohole *II* 63.
- — — — an Nitrile *II* 66, 68, 69.
- Schwefelsäure, Anlagerung von W. an Crotonsäure *II* 51 Anm. 1.
- Dehydratation von A. *II* 153, 164.
- — von A., Propylalkohol, Isobutylalkohol und Amylalkohol *II* 170.
- — von Dialkylallylcarbinolen *II* 175.
- — von Cyclohexanol *II* 176.
- — von Pinakon *II* 174.
- — von Cyclohexandiol-(1,3) *II* 177.
- — von Cyclohexandiol-(1,4) *II* 177.
- — von Diacetonalkohol *II* 171.
- — von Ameisensäure *II* 178.
- — eines Pinakons der Piperidinreihe *II* 174.
- Abspaltung von Fluorwasserstoff aus Fluorcyclohexan *II* 188.
- Bromierung mit Dichlorharnstoff und Alkalibromid *II* 236.
- Nitrierung mit Stickoxyden *II* 276.
- Anlagerung von Paraffinen oder Naphthenen an Olefine *II* 347.
- Kondensat. von Olefinen mit Isoparaffinen *II* 614, 635.
- Alkylierung von aromatischen KW-stoffen durch Olefine *I* 384, 385, 386; *II* 352.
- Anlagerung aromatischer KW-stoffe an Äthylen *II* 351.
- innermolekulare Anlagerung von aromatischen CH-Gruppen an die N:C-Dreifachbindung *II* 400.
- Bldg. von Tetralinen aus Phenylolefinen *II* 355.
- innermolekulare Cyclisierung unter Alkoholabspaltung *II* 464.
- Kondensat. von Alkoholen mit aromatischen Verb. *II* 405, 406.
- — von aliphatischen ungesätt. KW-stoffen mit tertiären aliphatischen Alkoholen zu ungesätt. aliphatischen kohlenstoffreicheren KW-stoffen *II* 427.
- Synth. partiell hydrierter kondensierter Ringsysteme durch intramolekulare Kondensat. von aromatischen Carbinolen *II* 409, 411.
- Bldg. von 2,3,4,6-Tetrabrom-phenol *I* 271.
- Rk. von Alkoholen mit konzentrierter HCl *II* 241.
- Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
- Bldg. von Mercaptanen und Sulfiden aus ungesätt. Verb. und Schwefelwasserstoff *II* 105, 106.
- Anlagerung von Mercaptanen an Olefine *II* 109; richtender Einfluß bei dieser Rk. *II* 111.
- Verätherung von Alkoholen *II* 292.
- — — Mechanismus *I* 25, 26.
- Bldg. von Äthern aus Olefinen und Alkoholen *II* 71.
- — von Phenoläthern und kernalkylierten Phenolen aus Phenolen und Olefinen *II* 73.

- Schwefelsäure, Bldg. von Äthern von Terpenalkoholen aus ungesätt. Terpenen und Alkoholen *II* 74.
- von ω, ω -Polymethyldihalogeniden aus cyclischen Äthern und Halogenwasserstoff *II* 242.
- Anlagerung von Formaldehyd an Tetrachloräthylen *II* 358.
- — — an Styrole u. Terpene *II* 358.
- Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen *II* 54, 57.
- α, β -Divinyl-glykol \rightarrow α -Vinyl-crotonaldehyd *II* 198.
- Kondensat. aromatischer KW-stoffe mit Chloral *II* 380.
- von Aldehyden mit aromatischen KW-stoffen *II* 412.
- von Aldehyden mit Phenolen bzw. Phenoläthern *II* 417.
- Polykondensation von Resorcin mit aliphatischen Aldehyden *II* 533.
- von p-substituierten Phenolen mit chlorierten aliphatischen Aldehyden zu Benzdioxin-(1,3)-derivaten *II* 417.
- Selbstkondensat. von ungesätt. aliphatischen Aldehyden zu Polyenaldehyden *II* 432.
- Ersatz der Carbonylgruppe durch Jod *II* 246.
- Aldolkondensat. *II* 363.
- Kondensat. von Aceton zu Mesitylen *II* 436.
- von aromatischen Ketonen bzw. Phenolen mit Glycerin *II* 411.
- Selbstkondensat. von Ketonen *II* 435, 436.
- Indandionbldg. durch innere Kondensat. *II* 463.
- Polykondensat. von Chinonen *II* 519.
- Anlagerung aromatischer Verbb. an Chinone *II* 392.
- von Alkoholen, Phenolen oder Milchsäureester an Keten *II* 80.
- intramolekulare Kondensat. von Oxy-oxo- bzw. Alkoxy-oxo-Verbb. zu Phenanthrenderivaten *II* 418.
- Acetalisierung von Aldehyden *II* 305.
- von Kohlenhydraten *II* 305.
- acylierende Spaltung von Acetalen *II* 309.
- Bldg. von Nitrilen aus Aldehyden und Stickstoffwasserstoffsäure *II* 552.
- von Naphthalinderivaten aus β -Imino-carbonsäurenitrilen *I* 278.
- Anlagerung von Carbonsäuren an Diene *II* 97.
- intramolekulare Kondensat. von aromatischen Carbonsäuren zu cyclischen Ketonen *II* 422.
- Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53.
- Anlagerung von Essigsäure an Acetylen *II* 99.
- Bldg. von Isobornylacetat aus Camphen und Essig *II* 95.
- Schwefelsäure, Bldg. von Triphenylcarbinol aus Triphenylessigsäure *II* 257.
- Abbau von Oxy-carbonsäuren zu Ketonen *II* 256.
- Selbstkondensat. von m-Oxybenzoesäure zu Dioxyanthrachinonen *II* 424.
- intramolekulare Kondensat. von Aroylbenzoesäuren zu p-Chinonen *II* 423.
- Kondensat. von Ketosäuren mit aromatischen KW-stoffen *II* 415.
- Acylierung von Phenolen und Carbonsäuren mit Ketonen *II* 324.
- von Alkoholen mit Säureanhydriden *II* 320.
- Bldg. von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 91.
- — — — aus Säure und A. *II* 317.
- saure Umesterung *II* 330.
- innermolekulare Esterkondensat. zu Naphthalinderivaten *II* 463.
- Bldg. von Äthylidendiacetat aus Vinylacetat und Essigsäure *II* 97.
- Cyclisierung von Ketoestern *II* 415.
- Ketonspaltung alkylierter Acetessigester *II* 209.
- Kondensat. von aliphatischen und aromatischen Säureanhydriden mit Phenolen zu Oxyanthrachinonen, Phthaleinen und Fluoresceinen *II* 425, 426.
- Bldg. von Säureamiden aus Carbonsäuren + NH_3 *II* 266.
- von Lactonen aus ungesätt. Carbonsäuren *I* 270; *II* 97.
- γ - und δ -Lactonbldg. *I* 34.
- Umsetzung von Lactonen zu Oxy-carbonsäureestern *II* 336.
- Kondensat. von Aldehyden oder Ketonen mit Malonsäure zu β -Lactonsäuren *II* 441.
- Bldg. von Aminen aus N_3H und Carbonsäuren *II* 268.
- von Dimethyl- und Diäthylanilin aus Anilin und Methyl- bzw. A. *II* 262.
- Ammonolyse von Säureanhydriden mit aromatischen Aminen *II* 343.
- Acylierung von Aminen mit Säureanhydriden *II* 261.
- Kondensat. von aromatischen Aldehyden mit aromatischen Aminen *II* 419.
- von aromatischen Aminen mit 1,3-Diketonen *II* 420.
- Anlagerung von Phenolen, Anilinen, aromatischen KW-stoffen an Mesoxalsäureester *II* 380.
- Bldg. von Schriftchen Basen mit Hilfe von Stickstoffwasserstoffsäure *II* 555.
- Kondensat. von Benzaldehyd-p-diazoniumsulfat mit Benzol *II* 413.
- Bldg. von Hetero-O-Verbb. *II* 558.
- Aufspaltung des Äthlenoxydringes unter Bldg. von Aldehyden und Ketonen *I* 261.

- Schwefelsäure, Bldg. von Furfurol aus Pentosen und Pentosanen *II* 557.
 — — — — aus Arabinose *II* 176.
 — Austausch der Benzyliden- durch die Furfurylidengruppe *II* 428.
 — — der Furfuryliden- durch die Alkylidengruppe *II* 428.
 — Bldg. von Furandicarbonsäure aus Schleimsäure *II* 176.
 — — von Chinolinen aus aromatischen Aminen und Glycerin *II* 561.
 — — von Tetrazolen aus Ketonen und Stickstoffwasserstoffsäure *II* 561.
 — Kondensat. von Alloxan mit Benzol zu Diphenylbarbitursäure *II* 414.
 — Acetolyse von Polysacchariden *II* 315.
 — Acetylbestimmungen *II* 327.
 — saure Alkalisalze s. Disulfate und die Alkalidisulfate.
 — s. a. Säuren und Mineralsäuren.
- Schwefelsäureester des Glykols, Glycerins und der Oxystearinsäure, Erhöhung der Absorptionsfähigkeit von Olefinen durch Schwefelsäure *II* 42 Anm. 7.
- Schwefeltrioxyd, Bldg. von Äthylidendiacetat aus Vinylacetat und Essigsäure *II* 97.
- Schwefelverbindungen, Polymerisation von Äthylen *I* 361.
 — — von Isobuten *I* 375.
 — — von Acrylsäurechlorid *I* 453.
 — Mischpolymerisation von Olefinen zu Treibstoffen *I* 389.
 — Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 640.
 — anorganische, Anlagerung von Chlor an die dreifache Bindung *II* 16.
 — organische, hemmen die Hydrierung von Naphthalin *I* 695.
 — — Bldg. von Methylmagnesiumjodid aus Methyljodid und Magnesium *II* 131.
- Schwefelwasserstoff, sterische Isomerisation von Hydrazonen *I* 225.
 — Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 338.
 — Vergiftung von Hydrierungskatalysatoren *I* 641.
 — thermische Zers. von Aldehyden *II* 218.
- Schweflige Säure (Schwefeldioxyd) als Promotor für Vanadiumpentoxyd *I* 575.
 — sterische Isomerisation von Hydrazonen *I* 225.
 — Umlagerung von Ölsäure in Elaidinsäure *I* 215.
 — — von Dimethylanilinoxid in 2-Dimethylamino-phenol *I* 284.
 — — von Hydrazobenzol in Benzidin *I* 287.
 — Polymerisation von Acrolein *I* 451.
 — — von fetten Ölen *I* 472.
 — Hydrolyse der Aminogruppe in Naphthylaminsulfonsäuren *II* 254.
- Schweflige Säure, Wasseranlagerung an Nitrile *II* 66.
 — Chloranlagerung an die Doppelbindung *II* 16.
 — direkte Chlorierung aromatischer Verbindungen *II* 233.
 — Anlagerung von Chlorwasserstoff an Äthylen *II* 24.
 — Bldg. von Äthylidendiacetat aus Vinylacetat und Essigsäure *II* 97.
- Schwermetalle, Autoxydationen, Übersicht *I* 487f.
 — Schwermetallkomplexe als Katalysatoren bei Autoxydationen *I* 490.
 — Thioloxydation, theoretisches *I* 520.
 — Hydrolyse von Polyhalogenverbb. mit Mineralsäuren *II* 248.
 — Sauerwerden von Halogenkohlenwasserstoffen *I* 143.
 — Schwermetallmischkatalysatoren bei der Bldg. von Aceton aus A., Diäthyläther, Acetaldehyd oder Äthylacetat *II* 516.
- Schwermetallmanganite, Oxydation von KW-stoffen zu Aldehyden *I* 557.
- Schwermetallnitrate, Nitrierungen in Acetanhydrid *II* 272.
- Schwermetalloxyde, Polymerisation von Butadienen *I* 430.
 — Oxydation von KW-stoffen zu Aldehyden *I* 557.
 — beim Kjeldahlverfahren *II* 610.
- Schwermetallphosphate, Oxydation von KW-stoffen zu Aldehyden *I* 557.
- Schwermetallsalze bei der nassen Verbrennung *II* 604.
- Schwermetallsulfide, Polymerisationsrk. *I* 332.
 — Dehydrierung von Alkoholen *II* 646.
 — Rk. von Acetylen mit Schwefelwasserstoff *II* 108.
- Schwermetallverbindungen, Chlorierung von KW-stoffen in Gegenwart von O₂ *II* 234.
 — Bromierung von Methan *II* 234.
- Selen, Isomerisierung von α -Brom-naphthalin zu β -Brom-naphthalin *I* 257.
 — Umlagerung von Ölsäure in Elaidinsäure *I* 215.
 — Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 338.
 — Polymerisation von fetten Ölen *I* 472.
 — Oxydation von Anthrachinon zu Oxyanthrachinone *I* 601.
 — beim Kjeldahlverfahren *II* 608.
- Selenate bei der Autoxydation von Glutathion *I* 520.
- Selendioxyd, Oxydation von Olefinen mit H₂O₂ zu Glykolen *I* 595.
- Selenide der Schwermetalle, Dehydrierung aliphatischer KW-stoffe *I* 612.
- Selenite, Autoxydation von Glutathion *I* 520.
 — — der Thiolcarbonsäuren *I* 517.

- Selenoxychlorid, Polymerisation von Cinnamalfluoren *I* 449.
- Oxydation von Acetaldehyd und Benzaldehyd mit H_2O_2 *I* 595.
- Selensäure, Zers. von Ameisensäure *II* 178.
- Sikkative, Beschleunigung des Öltrocknens *I* 154, 509.
- Silber, Polymerisation von Äthylen *I* 361, 362.
- Hemmung der Oxydationen mit Jodsäure *I* 600.
- Autoxydationen *I* 545.
- Oxydation von Olefinen zu Olefinoxyden *I* 556.
- — — — — techn. *II* 619.
- — von Äthylen zu Äthylenoxyd *I* 556.
- — — — — techn. *II* 619.
- — von niederen einwertigen Alkoholen zu Aldehyden, Ketonen und Säuren *I* 562.
- — von A. zu Acetaldehyd *I* 559.
- Dehydrierung von Alkoholen *I* 618.
- — — — — techn. *II* 618.
- — von Methanol *II* 618, 647.
- — von Ameisensäure *II* 178.
- Hydrierung mit H_2 *I* 625.
- — von Äthylen *I* 679.
- — von Nitrobenzol *I* 734.
- alkalische Hydrolyse von Halogenphenolen *II* 252.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 43.
- direkte Fluorierung *II* 232.
- Erhöhung der Absorptionsfähigkeit von Olefinen durch Säuren *II* 42.
- Verharzung von Benzylchlorid oder Chlormethylnaphthalinen *II* 471.
- Bldg. von Blausäure aus cyclischen KW-stoffen + NH_3 *II* 548.
- Carbonsäuren aus Diazoketonen *II* 192.
- Silberbromid, Hydrolyse von Alkylhalogeniden *II* 248.
- Silbercarbonat, Hydrolyse von Äthylenbromid *II* 247.
- Darst. von Glykosiden *II* 311.
- Verseifung des Broms in Acetobromzuckern *II* 248.
- Alkylierung von Kohlenhydraten *II* 296.
- Silberchlorid, Beschleunigung der Mutarotation bei Zuckerderivaten *I* 212.
- Grignardierung *II* 136.
- Silberchromat, Oxydation von Methan zu Formaldehyd *I* 558.
- — von Olefinen in der Gasphase *I* 562.
- Silber-Kupfer-Legierung, Oxydation von A. zu Acetaldehyd *I* 559.
- Silbernitrat, Polymerisation von Olefinen *I* 335.
- Bldg. von Asparaginsäure aus Fumarsäure und Ammoniak *II* 121.
- bei der Halogenbest. durch nasse Verbrennung *II* 603.
- Silberoxyd als Aktivator für Eisenoxyd *I* 585.
- Umlagerung von halogenierten Aldehyden *I* 814.
- Polymerisation von Äthylen *I* 362.
- Oxydation von CO durch Luftsauerstoff bei gewöhnlichen Temperaturen *I* 586.
- — von Aldehyden mit CuO zu den entsprechenden Säuren *I* 603.
- Hydrolyse von Äthylenbromid *II* 247.
- alkalische Hydrolyse von Halogenphenolen *II* 252.
- Alkylierung von Alkoholen *II* 296.
- Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53.
- — von Lactonen aus Halogenfettsäuren *II* 334.
- Silberphosphat, Anlagerung von Essigsäure an Acetylen *II* 102.
- Silbersalze, Oxydation organischer Verb. mit Persulfaten *I* 596.
- — von Stilben *I* 603.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 42.
- — an α, α -Dimethyl-äthylen *II* 39.
- — an Vinylacetylen *II* 65.
- Anlagerung von NH_3 an Fumarsäure *I* 99.
- Esterbldg. aus Säuren und Alkylhalogeniden *II* 319.
- Kondensat. von aromatischen Aminen mit Acetylen *II* 565.
- bei der nassen Verbrennung *II* 604.
- Silbersulfat, Umlagerung von N-Alkylanilinen *I* 286.
- Aboxydation der Seitenkette in Steroiden mit H_2O_2 *I* 592.
- Dehydratation von A *II* 153, 164.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 41 Anm. 4, 43.
- — an Äthylen in der Gasphase *II* 44, 45, 46.
- Erhöhung der Absorptionsfähigkeit von Olefinen durch Säuren *II* 42.
- Anlagerung von Schwefelsäure an Äthylen *II* 118.
- bei der Halogenbest. durch nasse Verbrennung *II* 603.
- Silbersulfid, Polymerisation von Cyclopentadien *I* 431.
- Dimerisierung von Cyclopentadien *I* 332.
- Silbervanadat, Oxydation von A. zu Acetaldehyd *I* 559.
- Silberverbindungen, Bldg. von Acetaldehyd und Essigsäure aus Acetylen *II* 59 ff.
- Silex, Isomerisierung von α -Pinen zu Dipenten *I* 249.
- Silicagel (Kieselgel, Kieselsäuregel), Umlagerung von 4-Chlor-butadien-(1,2) in 2-Chlor-butadien-(1,3) *II* 36.
- — von Cyclohexen in α -Methyl-cyclopenten *I* 246.

- Silicagel, Umlagerung von Allylbenzol in Propenylbenzol *I* 230.
- — von α -Brom-naphthalin in β -Brom-naphthalin *I* 257.
- — von α -Methyl-, α -Äthyl- und α -Phenyl-naphthalin in die entsprechenden β -Derivate *I* 250.
- — von Alkylphenyläthern in Alkylphenole *I* 273.
- — von Benzoin in Diphenylessigsäure *I* 259.
- Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
- Polymerisation monomerer Vinylverb. *II* 644.
- — von Äthylen *I* 361.
- — von Propen *I* 367.
- — von Buten-(1) *I* 370.
- — von Acetylen *I* 407.
- Träger für Molybdänoxid als Hydrierungskatalysatoren *I* 676.
- — für Hydrierungskatalysatoren der Pt-Gruppe *I* 664.
- — für Katalysatoren der Hydrierung von CO *I* 745.
- — der Metalle bei der Hydrierung von Äthylen mit H_2 *I* 678.
- Hydrolyse von Chlorbenzol *II* 251.
- Dehydratation von A. und Butylalkohol *II* 167.
- — von Essigsäure *II* 648.
- Anlagerung von Chlor an die dreifache Bindung *II* 16.
- — von Halogenwasserstoff an Keten *II* 31.
- Enthalogenerungen *II* 619.
- Nitrierung mit Stickoxyden *II* 277.
- Kondensat. von ungesätt. KW-stoffen mit H_2S *II* 568.
- Rk. von Olefinen mit Schwefelwasserstoff *II* 108.
- Kondensat. von Butadien oder Vinylacetylen mit NH_3 *II* 559.
- Überführung von Chlorbenzol in Phenol *II* 619, 649.
- Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
- Bldg. von Alkylchloriden aus CCl_4 , $CHCl_3$ oder CH_2Cl_2 und Alkoholen oder Äthern in der Dampfphase *II* 244.
- — von Methylbromid aus Methanol + Br_2 *II* 242.
- — von Phenoläthern und kernalkylierten Phenolen aus Phenolen und Olefinen *II* 74 Anm. 2.
- — von Diaryläthern *II* 294.
- Kondensat. von Carbonsäuren mit ungesätt. aliphatischen KW-stoffen *II* 443.
- Bldg. von Benzoessäure aus Phthalsäure *II* 647.
- — von Estern aus Säure und A. *II* 318.
- — von Blausäure und von Formamid aus Ameisensäureestern und NH_3 *II* 550.
- Silicagel, Bldg. von Säureanhydriden aus Säurechloriden *II* 341.
- Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 70.
- Bldg. von Aminen aus Alkoholen oder Phenolen und NH_3 oder Aminen *II* 264.
- — — aus Phenolen und Ammoniumchlorid *II* 263.
- — von Nitrilen aus ameisensauren primären Aminen bzw. Ameisensäureestern und Aminen *II* 552.
- — von o-Tolunitril aus Formyl-toluidin *II* 560.
- Kernalkylierung primärer aromatischer Amine durch Olefine *II* 120.
- Kondensat. von Aldehyden mit Aminen zu Pyridinbasen *II* 563.
- Silicate, Umlagerung von Buten-(1) in Buten-(2) *I* 228.
- Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
- Kondensat. von Alkoholen mit Acetylen unter Bldg. von homologen Acetylenen *II* 427.
- Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen und W. *II* 59, 60.
- — von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 94.
- Rk. von Äthylen mit aliphatischen und aromatischen Aminen *II* 120.
- Siliciumcarbid, Bldg. von Blausäure aus $CO + NH_3$ *II* 547.
- Gefäßmaterial bei der technischen Acetanhydridsynth. *II* 340.
- Siliciumchlorid (Siliciumtetrachlorid), Aktivierung von $AlCl_3$ bei der Friedel-Craftsschen Rk. *I* 104.
- Wasseranlagerung an tertiäre Acetylenalkohole *II* 64.
- Bldg. von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 94.
- Siliciumdioxid s. Kieselsäure.
- Siliciumfluorid, Anlagerung von Fluor an die Doppelbindung *II* 12.
- Bldg. von Acetalen aus Acetylen und Alkoholen *II* 83.
- Siliciumoxyd s. Kieselsäure.
- Siliciumtetrachlorid s. Siliciumchlorid.
- Silicomolybdänsäure, Umlagerung von Alkylphenyläthern in Alkylphenole *I* 273.
- — von Phenolestern in Phenolketone *I* 277.
- Silicowolframsäure, Umlagerung von Alkylphenyläthern in Alkylphenole *I* 273.
- — von Phenolestern in Phenolketone *I* 277.
- Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H_2O *II* 394.
- Skelettkatalysatoren, Herstellung *II* 622; s. a. Legierungskatalysatoren.
- Soda s. Natriumcarbonat.

- Stabilisatoren (Inhibitoren, Oxydationsschutzstoffe), Theoretisches *I* 137, 168.
- bei Polymerisationen *I* 159, 333 bis 343.
- — — Reaktionsmechanismus *I* 343.
- Polymerisation von Vinylacetat *I* 393.
- der Harzbdg. in Treibstoffen *I* 154, *II* 622.
- Oxydationsverhinderer für Fettstoffe *I* 149.
- technische Verwendung *II* 622.
- s. a. Polymerisationsverzögerer.
- Stahl, V2A-Stahl als Gefäßmaterial bei der technischen Acetanhydridsynth. *II* 340.
- Stearinsäure, Umlagerung von β -Pinen in α -Pinen *I* 236.
- Steinkohle, Oxydation von A. zu Acetaldehyd *I* 558.
- Stickoxyd (Stickstoffoxyd), thermische Zers. aliphatischer Äther *II* 180.
- Oxydation von Acetylen zu Oxalsäure *I* 566.
- Bldg. von Acetaldehyd und Essigsäure aus Acetylen *II* 62.
- Stickoxyde, Umlagerung von Ölsäure und Ölsäureestern in Elaidinsäure und Elaidinsäureester *I* 215, 216.
- — von Maleinsäure in Fumarsäure *I* 218.
- Oxydationen mit HNO_3 *I* 601.
- Oxydation von KW-stoffen zu Aldehyden *I* 557.
- — von Methan zu Formaldehyd *I* 558.
- — von Benzol zu Phenol *I* 556.
- Anlagerung von Bromwasserstoff an Acetylen *II* 34.
- Stickstoffdioxid, cis-, trans-Umlagerung von Stilben *I* 213.
- Umlagerung der Maleinsäureester in Fumarsäureester *I* 219.
- Nitrierung mit Salpetersäure *II* 270.
- Stickstoffoxyd s. Stickoxyd.
- Stilben, Alkaliaddukte bei sterischen Umlagerungen *I* 108.
- α -Strahlen, Polymerisation von Isopren *I* 422.
- — von Allen *I* 458.
- — von Methylacetylenen *I* 408.
- — von HCN *I* 409.
- Strontiumchlorid, Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung *II* 15.
- Strontiumhydroxyd s. Erdalkalihydroxyde.
- Strontiumnitrat, Mischpolymerisation von SO_2 mit Buten-(2) *I* 476.
- in Kupferchromit zur Hydrierung mit H_2 *I* 675.
- Strontiumoxyd, Polymerisat. von Äthylenoxyd *I* 466.
- Strychnin, asymmetrische Synth. *I* 188.
- Sublimat s. Quecksilber(II)-chlorid.
- Sulfanilsäure, Bldg. von Aminen aus Phenolen und Ammoniumchlorid *II* 263.
- Sulfanilsäure, Bldg. von Diphenylamin aus Anilin und Anilinsalzen *II* 267.
- Sulfide, Dehydrierung aliphatischer KW-stoffe *I* 612f.
- der VI. Gruppe des periodischen Systems, Hydrierung von Kohle, Teeren und Ölen *II* 618, 628.
- Sulfidkatalysatoren, Dehydrierung *I* 611.
- zur Hydrierung mit H_2 *I* 626, 673.
- Sulfoessigsäure, cis-, trans-Isomerisierung bei cyclischen Ketonen *I* 204.
- Wasseranlagerung an Vinylacetylen *II* 65 Anm. 2.
- Bldg. von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 91.
- Sulfonsäuren, Dehydratation von Alkoholen *II* 171.
- Alkylierung von NH_3 oder Aminen mit Alkylchloriden *II* 259.
- Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
- Acetalisierung von Aldehyden *II* 305.
- Bldg. von Isobornylacetat aus Camphen und Eisessig *II* 96.
- Veresterungen *II* 617.
- technische Veresterungen *II* 617.
- Verseifung von Fetten *II* 327.
- Quecksilbersalze, Anlagerung von Essigsäure an Acetylen *II* 101.
- Sulfurylchlorid, direkte Halogenierung *II* 232.
- Chloranlagerung an die Doppelbindung *II* 16.
- direkte Chlorierung aromatischer KW-stoffe *II* 233.
- Aldolkondensationen *II* 363; s. a. Sachverzeichnis.
- Talk, Träger für Hydrierungskatalysatoren der Ni-Gruppe *I* 666.
- Tantal(V)-chlorid, Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung *II* 24.
- — aromatischer KW-stoffe an Äthylen *II* 351.
- Kondensat. von Olefinen mit aromatischen KW-stoffen *I* 98.
- Tantalhalogenide, Alkylierung von aromatischen KW-stoffen durch Olefine *I* 386.
- Tantaloxyle, Oxydation von Naphthalin und Acenaphthylen *I* 564.
- α -Teilchen s. α -Strahlen.
- Tellur, Polymerisation von fetten Ölen *I* 472.
- Tellurate, Autoxydation von Glutathion *I* 520.
- Telluride der Schwermetalle, Dehydrierung aliphatischer KW-stoffe *I* 612.
- Tellurite, Autoxydation der Thiocarbonensäuren *I* 517.
- Terracottasteine, Anlagerung von Chlorwasserstoff an Äthylen *II* 24.

- Tetraäthylblei, Mischpolymerisation von SO_2 mit Buten-(2) *I* 476; s. a. Sachverzeichnis.
- Tetraalkylthiuramdisulfide, Polymerisation von Chloropren *I* 428.
- Tetrachlorkohlenstoff s. Kohlenstofftetrachlorid.
- Tetralinhydroperoxyd, Polymerisation von Chloropren *I* 320, 427.
- Tetramethylammoniumchlorid, syn-, anti-Umlagerung der Oxime *I* 223.
- Tetramethylthiuramdisulfid, Vulkanisationsbeschleunigung *I* 190; *II* 572.
- Tetramethylthiurammonosulfid, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 572.
- Tetraphenyläthylennatrium bei sterischen Umlagerungen *I* 109.
- Tetraphenylbernsteinsäurenitril, Polymerisation von Styrol *I* 327.
- von Methylmethacrylat *I* 327.
- Thallium, Hydrierung mit H_2 *I* 625, 648.
- Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 640.
- Hydrierung von Nitrobenzol *I* 735.
- Thallium(I)-carbonat, Depolymerisation von polymerem Hexamethylensuccinat *I* 467.
- Thalliumchlorid, Friedel-Craftssche Rk. *I* 104.
- Thalliumnitrat, Mischpolymerisation von SO_2 mit Buten (2) *I* 476.
- Thalliumsalze, direkte Bromierung *I* 84.
- Esterbdg. aus Säuren und Alkylhalogeniden in Gegenwart von Thallium(I)-salzen *II* 319.
- Thallium(I)-sulfid, Polymerisation von Cyclopentadien *I* 332, 431.
- Thalliumverbindungen, Verätherung von Alkoholaten *II* 297.
- Thiocarbanilid, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 571.
- Thioglykolsäure bei Autoxydationen *I* 538.
- Thioharnstoffe, Beschleunigung der Vulkanisation *II* 576.
- Thio-p-kresol, richtender Einfluß bei der Anlagerung von Bromwasserstoff an Vinylchlorid *II* 33.
- — — — — an Methylacetylen *II* 35.
- Thiolcarbonsäuren bei Autoxydationen *I* 537.
- Thionylchlorid, Wanderung der Hydroxylgruppe bei Acetylenalkoholen *I* 261.
- Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 281.
- Umlagerung der Pseudoester der 2-Benzoylbenzoesäure in die normalen Ester *I* 293.
- Polymerisation von α, α -Dichlor-äthylen *I* 391.
- Dehydratation α, α -disubstituierter Phenyläthylalkohole *II* 206.
- Thionylchlorid, Einfluß auf die Darst. von Acetophenon *II* 422.
- intramolekulare Veresterung von N-acylierten Aminophenolen *II* 324.
- Darst. höhergliedriger Lactone *II* 333.
- — von Schiffschen Basen mit Hilfe von Stickstoffwasserstoffsäure *II* 555.
- Thiophen, Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 642.
- hemmt die Hydrierung von Benzol mit H_2 *I* 688.
- Thiophenol, direkte Bromierung von aliphatischen Verbb. und Seitenketten *II* 233.
- Thiophenole, Polymerisation von Chloropren *I* 428.
- Thiuramdisulfide, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 572, 581.
- Thiurammonosulfide, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 572.
- Thorerde, Dehydratation von Butylalkoholen *II* 167.
- Decarboxylierung von Benzoesäure *II* 210.
- Acetonbdg. aus Essigsäureanhydrid *II* 513.
- s. a. Thoriumoxyd.
- Thorium, Hydrierung von CO *I* 745.
- Aromatisierung aliphatischer KW-stoffe *I* 613.
- Thoriumacetat, Bldg. von Aceton aus wäßriger Essigsäure *II* 509.
- Thoriumbromid, Polymerisation von Isopren *I* 421.
- Thorium(IV)-chlorid, Polymerisation von Olefinen *I* 386.
- Kondensat. von Olefinen mit aromatischen KW-stoffen *I* 98.
- Anlagerung aromatischer KW-stoffe an Äthylen *II* 351.
- Thoriumhalogenide, Isomerisierung von Alkylhalogeniden unter Wanderung von Halogen *I* 255, 256.
- Alkylierung von aromatischen KW-stoffen durch Olefine *I* 386.
- Thorium(IV)-nitrat, Depolymerisation von polymerem Hexamethylensuccinat *I* 467.
- Thorium(III)-oxyd, Bldg. von Blausäure aus Formamid bzw. Ammoniumformiat *II* 549.
- Thorium(IV)-oxyd, Darst. *II* 510.
- als Aktivator für Eisenoxyd *I* 585.
- Isomerisierung von aliphatischen und cyclischen KW-stoffen unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts *I* 243, 245, 249.
- — von 3-Methyl-penten-(2) zu 2-Äthyl-buten-(1) *I* 229.
- Polymerisation von Äthylen *I* 361, 362.
- Cracken von Erdöl *II* 221.
- thermische Zers. von Acetalen des Acetaldehyds *II* 182.
- — — von Ameisensäure *II* 178.
- — — von Chloressigsäure *II* 210.

- Thorium(IV)-oxyd, thermische Zers. von Trichloressigsäure *II* 210.
- — — von Estern *II* 184.
- — — von Ameisensäureestern *II* 216.
- — — von Triacetin und Tripropionin *II* 186.
- Oxydation von Schwefelverb. wie Thiophen *I* 467.
- als aktivierender Zusatz zu Nickel bei der Hydrierung *II* 600.
- Hydrierung von CO *I* 745.
- — — — techn. *II* 631.
- Dehydratation von aliphatischen Alkoholen *II* 167, 169.
- — von A. *II* 154, 155, 160.
- — von aliphatischen Alkoholen mit 6—8 Kohlenstoffatomen *II* 169.
- — von Cyclohexanol *II* 177.
- — von Oximen *II* 179.
- — von Ketoximen *II* 213.
- Wasseranlagerung an Äthylen in der Gasphase *II* 45.
- — an Nitrile *II* 68.
- Abspaltung von Bromwasserstoff aus Alkylbromiden *II* 188.
- Ersatz von aromatischem Halogen durch SH *II* 281.
- Aromatisierung an Paraffinen *II* 494.
- Kondensat. von C_2H_2 mit NH_3 *II* 566.
- Verätherung von Alkoholen *II* 293.
- Bldg. von Alkylaryläther *II* 294.
- — von Diphenyläther *II* 294.
- — von Phenoläthern und kernalkylierten Phenolen aus Phenolen und Olefinen *II* 74 Anm. 2.
- — von Mercaptanen oder Thioäthern aus primären Alkoholen und H_2S oder CS_2 *II* 281.
- — von Aldehyden aus Ameisensäure + Monocarbonsäuren *II* 516.
- — von Ketonen aus Säuren *II* 510.
- — von cyclischen Ketonen aus Dicarbonsäuren *II* 512.
- Ketonbldg. aus Estern *II* 514.
- Verhinderung der Benzophenonbldg. aus Benzoessäureanhydrid *II* 513.
- Bldg. von Ketimiden aus Ketonen und NH_3 *II* 554.
- — von Estern aus Säure und A. *II* 318.
- — von Blausäure aus CO + NH_3 *II* 547.
- — — — aus Benzol, Teeren oder Mineralölen + NH_3 *II* 548.
- — — — und von Formamid aus Ameisensäureestern und NH_3 *II* 550.
- — von Nitrilen aus verschiedenen C-Verb. und Ammoniak, Aminen oder Blausäure *II* 551.
- — von aliphatischen Nitrilen aus Acetylen und NH_3 oder Aminen *II* 554.
- — von Aminen aus Alkoholen oder Phenolen und NH_3 oder Aminen *II* 264.
- Thorium(IV)-oxyd, Bldg. von Hetero-O-Verb. *II* 558.
- s. a. Thorerde.
- Thoriumoxydhydrogel, Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 70.
- Thoriumphosphat, Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H_2O *II* 394.
- Thorphosphate, Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
- Thoriumverbindungen, Red. mit Alkoholen *I* 800.
- Tierkohle, syn-, anti-Umlagerung der aromatischen Aldoxime *I* 222.
- Isomerisierung bei den beiden strukturisomeren Formen der chlorierten Phthalsäuredichloride *I* 258.
- thermische Zers. von Trichloressigsäure *II* 210.
- — — von Tribromessigsäure *II* 210.
- Oxydationen durch Luftsauerstoff *I* 151.
- Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung *II* 15.
- Rk. von Terpenen mit Schwefelwasserstoff *II* 106.
- Bldg. von β, β -Dichlor-diäthylsulfid aus Äthylen und Dischwefeldichlorid *II* 105.
- Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 69.
- s. a. Kohle, aktive.
- Titan, Hydrolyse von Polyhalogenverb. mit Mineralsäuren *II* 248.
- Synth. von Blausäure aus KW-stoffen Stickstoff und Sauerstoff *II* 548.
- Titanacetat, Bldg. von Aceton aus wäßriger Essigsäure *II* 509.
- Titan(IV)-bromid, Anlagerung von Chlor-methyläthern an Olefine *II* 357.
- Titan(IV)-chlorid, Isomerisierung von halogensubstituierten Olefinen unter Wanderung von Halogen *I* 258.
- Racemisierung opt. akt. Halogenverb. *I* 200.
- Umlagerung von β -Acetylzuckern und β -Glucosiden in die α -Formen *I* 212.
- Polymerisationen *I* 328.
- Polymerisation von Äthylen *I* 357.
- — von Vinylbromid *I* 390.
- — von Isobuten *I* 375.
- — von Isopren *I* 421.
- — von Inden *I* 447.
- — von Cinnamalfluoren *I* 449.
- Depolymerisation von polymerem Hexamethylensuccinat *I* 467.
- Friedel-Craftsche Rk. *I* 104.
- — Aktivierung von $AlCl_3$ *I* 104.
- Kondensat. von Olefinen mit aromatischen KW-stoffen *I* 98.
- Anlagerung aromatischer KW-stoffe an Äthylen *II* 351.
- Bldg. von Benzaldehyd aus Benzol und CO *II* 487.

- Titan(IV)-chlorid, Anlagerung von Chlor-methyläthern an Olefine *II* 357.
- Acylierung von Alkoholen mit Säurechloriden *II* 323.
- Titandioxyd s. Titan(IV)-oxyd.
- Titanhalogenide, Alkylierung von aromatischen KW-stoffen durch Olefine *I* 386.
- Titanhydroxyd, Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen und W. *II* 59.
- Titannitrat, Mischpolymerisation von SO₂ mit Buten-(2) *I* 476.
- Titan(IV)-oxyd (Titandioxyd), thermische Zers. von Butylalkoholen *II* 167.
- — — von Estern *II* 184.
- — — von Ameisensäureestern *II* 216.
- Cracken von Erdöl *II* 221.
- Dehydrierung von Alkoholen *I* 619.
- Dehydratation von Äthylalkohol *II* 154, 155, 162.
- — von Ameisensäure *II* 178.
- Wasseranlagerung an Äthylen in der Gasphase *II* 45.
- Decarboxylierung von Benzoesäure *II* 210.
- Anlagerung von Paraffinen an Acetylene *II* 359.
- Kondensat. von Formaldehyd mit NH₃ *II* 567.
- Bldg. von Aldehyden aus Ameisensäure + Monocarbonsäuren *II* 516.
- Zers. von organischen Säuren *II* 509.
- Esterspaltung *II* 515.
- Titanoxyde, Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
- Titanphosphat, Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H₂O *II* 394.
- Titansäure, Isomerisierung von α - und β -Pinen zu Camphen *I* 248.
- Titansäurehydrogel, Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 70.
- Titanverbindungen, Synth. von Blausäure aus CO + NH₃ *II* 547.
- Titanylvanadat, Naphthalinoxydation *I* 575.
- Oxydation von 1,5-Dichlor-naphthalin zu 3-Chlor-phthalsäureanhydrid *I* 576.
- — von stickstoffsubstituierten Naphthalinen *I* 579.
- p-Toluchinaldin, Anlagerung von Alkoholen an Diphenylketen *II* 80.
- Toluchinon, Polymerisation von Styrol *I* 436.
- o-Toluidin, Dehydratation von Alkoholen *II* 171.
- p-Toluidin, Nitramidzerfall *I* 14.
- p-Toluolsulfochlorid s. Arylsulfochloride.
- p-Toluolsulfonsäure, sterische Isomerisation opt. akt. Sulfinsäuren *I* 226.
- Oxydationen aromatischer Aldehyde mit Peressigsäure *I* 597.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 37.
- — an Trimethyläthylen *I* 32; *II* 40.
- p-Toluolsulfonsäure, Wasseranlagerung an Terpene *II* 49.
- Dehydratation aliphatischer und hydroaromatischer Alkohole *II* 17.
- — von Methylcyclohexanolen *II* 177.
- Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
- Verätherung von Alkoholen *II* 293.
- Bldg. von Äthern von Terpenalkoholen aus ungesätt. Terpenen und Alkoholen *II* 75.
- Acetalisierung von Aldehyden mit Orthoameisensäureestern *II* 308.
- Anlagerung von Alkoholen oder Phenolen an Keten *II* 80.
- Acylierung mit Ketenen *II* 324.
- Kondensat. von Carbonsäuren mit ungesätt. aliphatischen KW-stoffen *II* 443.
- Bldg. von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 91.
- — — aus Säure und A. *II* 317.
- Umesterung von Orthoestern *II* 338.
- Darst. von Phenolglykosiden *II* 313.
- Acetylbest. *II* 327.
- Mikroacetylbestimmungsmethode durch saure Umesterung *II* 331.
- o-Tolylbiguanid, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 571.
- Ton, Umlagerungen zwischen asymmetrischem Dimethylallen, Isopren und Isopropylacetylen *I* 240.
- — von β -Pinen in α -Pinen *I* 236.
- — von α - und β -Pinen in Camphen *I* 249.
- — von Allylbenzol in Propenylbenzol *I* 230.
- Verschiebung der Doppelbindung in ungesätt. Carbonsäuren *I* 234.
- thermische Zers. von Äthyläther *II* 181.
- — — von Aldehyd- und Ketonacetalen *II* 182.
- — — von Oxalsäure *II* 213.
- — — von Äthylestern aliphatischer Carbonsäuren *II* 183.
- — — von Diäthylestern zweibasischer, aliphatischer Dicarbonsäuren *II* 185.
- Hydrolyse von Alkylhalogeniden in der Dampfphase in Gegenwart von Tonscherben *II* 248.
- — von Chlorbenzol in Gegenwart von Tonscherben *II* 251.
- Dehydratation von A. *II* 152, 155, 156, 159.
- — von Isoamylalkohol *II* 169.
- — von Hexen-(1)-ol-(3) und Hexen-(2)-ol-(4) *II* 175.
- — von Cyclohexanol *II* 176.
- — von Benzylalkohol und anderen aromatischen Alkoholen *II* 170.
- — von Glykol *II* 173.
- — von Ketoximen *II* 213.
- Wasseranlagerung an Äthylen in der Gasphase *II* 45.

- Ton, Keten aus Aceton *II* 219.
 — Aufspaltung von asymmetrischem Methylphenyläthylenoxyd zu Methylphenylacetaldehyd *I* 262.
- Tone, natürliche, Anlagerung von Olefinen aneinander *II* 346.
 — säurebehandelte, Spaltung von KW-stoffen *II* 622.
 — — Veresterungen *II* 622.
 — saure, Polymerisation von Limonen *I* 464.
- Tonerde s. Aluminiumoxyd.
- Tonsil, Umlagerung von Alkylphenyläthern in Alkylphenole *I* 273.
 — — von N-Alkyl-anilinen *I* 286.
 — Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
 — Überführung von Thymolisomeren in Thymol *I* 251.
 — Umaminierung *II* 266, 267.
 — Rk. primärer aromatischer Amine mit Olefinen und Cyclohexen *II* 120.
- Trägerstoffe für Katalysatoren *II* 622.
 — Wrkg. bei katalytischen Oxydationen *I* 554.
- Triäthanolamin, Bldg. von Nitroalkoholen aus Aldehyden und Nitroparaffinen *II* 378.
- Triäthylamin, Verharzungszeit von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
- Triäthylphosphin, Polymerisation von Cyansäureestern *I* 410.
 — — von Isocyanaten *I* 459.
 — Anlagerung von HCN an Methylisocyanat in Ae. *II* 396.
 — — von Cyanamid an Methylisocyanat *II* 122.
- Tribenzylamin, Decarboxylierung von Camphocarbonsäure *II* 215.
- Tributylamin, Decarboxylierung von Camphocarbonsäure *II* 215.
 — Bldg. von Nitroalkoholen aus Aldehyden und Nitroparaffinen *II* 378.
- Tricalciumphosphat, Dehydratation von A. *II* 155.
- Trichloräthylalkohol, Rk. von Aceton mit Diazomethan *I* 91.
- Trichloressigsäure, cis-, trans-Isomerisierung bei cyclischen Ketonen *I* 204.
 — Umlagerung von Isopulegon in Pulegon *I* 238.
 — — von N-Chlor-acetanilid in o- und p-Chlor-acetanilid *I* 280.
 — — von N-Brom-acetanilid *I* 13.
 — Racemisierung opt. akt. Ketone *I* 195.
 — Polymerisation von Acetaldehyd *I* 401.
 — Dehydratation von Pinakon *II* 174.
 — Bldg. von Vinyläthern und Ketalen aus substituierten Acetylenen und Alkoholen *II* 86, 90.
 — Zinksalz, Kondensat. von Aldehyden und ungesätt. KW-stoffen mit NH₃ zu Pyridinbasen *II* 564.
- Trichlorphenol, Umlagerung von β -Pinen in α -Pinen *I* 236.
- Trichlorphenol, Umlagerung von N-Brom-acetanilid *I* 13.
- Tricrotonylidentetramin, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 571.
- Triisobutylamin, Decarboxylierung von Camphocarbonsäure *II* 215.
- Trimethylamin, Racemisierung opt. akt. Carbonsäureester *I* 198.
 — Polymerisation von Formaldehyd *I* 399.
 — — von Dimethylketen *I* 459.
 — — von Isocyanaten *I* 459.
 — — von Äthylenoxyd *I* 465.
 — Mischpolymerisation von Dimethylketen mit CO₂, CS₂ und COS *I* 473.
 — — — mit Isocyanaten *I* 469.
 — Bldg. von Nitroalkoholen aus Aldehyden und Nitroparaffinen *II* 378.
 — Verharzungszeit von m-Kresol mit Formaldehyd *II* 530, 531.
 — Anlagerung von CO₂ an Dimethylketen *II* 359.
 — — von Schwefelwasserstoff an Cyanamid *II* 109.
- Trimethylcarbinol (tert.-Butylalkohol), Lösungsm. bei der Hydrierung mit H₂ *I* 635.
- Trimethylelessigsäure, Mutarotation der Glucose *I* 11.
- 3, 5, 6-Trimethyl-monoaceton-glucose, Einfluß auf Formaldehydkondensat. *I* 185.
- 2, 4, 6-Trimethyl-pyridin, Decarboxylierung von Camphocarbonsäure *II* 215.
- Trinitrobenzol, Polymerisation von Chloropren *I* 428.
- 1, 3, 8-Trinitro-naphthalin, Polymerisation von Styrol *I* 437.
- Triphenyläthylendinitrium, Polymerisation von Benzal- und Anisalfluoren *I* 448, 449.
- Triphenyläthylennatrium, Polymerisation von α, α -Diphenyl-äthylen *I* 444.
- Triphenylallylkalium, Umlagerung von Triphenylpropylen *I* 114.
- Triphenylmethanazobenzol, Polymerisation von Styrol *I* 327.
- Triphenylmethyl bei Autoxydationen *I* 534.
- Triphenylmethylnatrium, Polymerisation von Butadien und Styrol *I* 120.
 — Addition von Triphenylmethan an Butadien *I* 131.
 — Kondensat. von Benzaldehyd mit Homophthalsäure-anhydrid zu α -Oxybenzyl-homophthalsäurelacton *II* 403.
 — Esterkondensat. *II* 453, 454.
 — innere Esterkondensat. *II* 449.
- Triphenylwismut, Mischpolymerisation von SO₂ mit Buten-(2) *I* 476.
- Tripopylamin, Decarboxylierung von Camphocarbonsäure *II* 215.
- Twitchells Reagens, Verseifung von Fetten *II* 327.
 — — Acetalisierung von Aldehyden *II* 305.
 — — Esterbldg. aus Säure und A. *II* 317.

Überchlorsäure s. Perchlorsäure.
 Ultraschall, Depolymerisation durch —
I 314.
 Uran, Aromatisierung aliphatischer KW-
 stoffe *I* 613.
 — Synth. von Blausäure aus KW-stoffen,
 Stickstoff und Sauerstoff *II* 548.
 Uran(IV)-chlorid, Friedel-Craftssche Rk.
I 104.
 Uran-Kupfermolybdat, Oxydation von
 Benzol zu Maleinsäure *I* 468.
 — von Xylol *I* 561.
 Uranmolybdat, Oxydation von Benzol in
 der Gasphase *I* 563.
 — von Toluol zu Benzaldehyd *I* 561.
 — von Petroleumxyloxyd zu Phthal-
 säureanhydrid und Toluylaldehyd *I* 575.
 Uran(IV)-oxyd (Uranoxyd schlechthin)
 als Aktivator für Eisenoxyd *I* 585.
 — thermische Zers. von Propylalkohol
II 165.
 — — von Ameisensäure *II* 178.
 — als Promotor bei katalytischen Oxy-
 dationen *I* 553.
 — Oxydation von Methan zu Formalde-
 hyd *I* 558.
 — Dehydrierung von Äthylbenzol *I* 614.
 — Dehydratation von Äthylalkohol *II*
 154.
 — von aliphatischen Alkoholen mit
 6—8 Kohlenstoffatomen *II* 169.
 — Aromatisierung von Paraffinen *II* 494.
 — Synth. von Blausäure aus $\text{CO} + \text{NH}_3$
II 547.
 Uranoxyde, Bldg. von Ameisensäure aus
 Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
 — Ketonbldg. aus Säuren *II* 510.
 — Kondensat. von ungesätt. KW-stoffen
 mit NH_3 zu Pyridinbasen *II* 564.
 — saure, als Promotoren für Vanadium-
 pentoxyd *I* 575.
 Uranoxyduloxyd, Polymerisation von
 Äthylen *I* 361, 362.
 Uransäure, Bldg. von Carbonsäuren aus
 CO und Alkoholen bzw. Olefinen
 + H_2O *II* 394.
 Uranvanadat, Oxydation von Petroleum-
 xyloxyd zu Phthalsäureanhydrid und
 Toluylaldehyd *I* 575.
 Uranverbindungen, Anlagerung von
 Schwefelsäure an Äthylen *II* 117.
 — Oxydation von Äthylen zu Acet-
 aldehyd *I* 558.
 — Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen
 und W. *II* 60.
 — Bldg. von Blausäure aus $\text{CO} + \text{NH}_3$
II 547.
 Uranylacetat, Mischpolymerisation von
 SO_2 mit Buten-(2) *I* 476.
 Uranylchlorid, Polymerisation von Di-
 benzalacetone *I* 453.
 Uranylnitrat, Polymerisation von Vinyl-
 äthylmethyläthylcarbinol *I* 461.
 Uranylsalze, Polymerisation von ver-
 estertem Butadien-(1,3)-ol-(2) *I* 429.

Vanadate, Herstellung von Mehrstoffkataly-
 satoren *II* 622.
 — Oxydation von KW-stoffen zu Säuren
I 565.
 — — von Acetylen zu Essigsäure *I* 565.
 — — von Naphthalin zu Phthalsäure
I 572.
 — — von A. zu Essigsäure *I* 565.
 — von Zink, Chrom, Eisen oder Mangan,
 Acetonbldg. aus Acetylen + Wasser-
 dampf *II* 516.
 Vanadin . . . s. Vanadium . . .
 Vanadinsäure, Oxydation von Naphtha-
 lin zu Phthalsäureanhydrid *I* 573.
 — s. a. Metavanadinsäure.
 — Salze s. Vanadate.
 Vanadinsäureanhydrid, Oxydationen mit
 H_2O_2 *I* 593.
 Vanadium, Aromatisierung aliphatischer
 KW-stoffe *I* 613.
 — — gesätt. und ungesätt. KW-stoffe
II 634.
 — Oxydation von n-Hexan, n-Heptan,
 n-Octan zu Maleinsäure *I* 569.
 — — von Butadien, Butylen, Penten-
 (2), Hexen oder Cyclohexen zu Malein-
 säure *I* 569.
 — — von Toluol und Furfurol zu Malein-
 säure *I* 568.
 — — von Naphthalin und Acenaphthy-
 len *I* 564.
 — — von Naphthalin + NH_3 zu Phthal-
 imid *I* 577.
 — Hydrolyse von Polyhalogenverbb. mit
 Mineralsäuren *II* 248.
 Vanadiumhalogenide, Anlagerung von
 Chlorwasserstoff an die Doppelbin-
 dung *II* 24.
 Vanadiumhydroxyde, Bldg. von Thio-
 phen aus Acetylen und Schwefel-
 wasserstoff *II* 108.
 Vanadiummolybdat, Bldg. von Ameisen-
 säure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53
 Anm. 5.
 Vanadium(III)-oxyd, Dehydratation von
 A. *II* 154, 160.
 Vanadium(V)-oxyd (Vanadiumpentoxyd)
 Verhüten der „Entartung“ zu nie-
 deren Oxyden *I* 553, 575.
 — Aromatisierung von Paraffinen *II* 494.
 — bei katalytischen Oxydationen *I* 553.
 — Wirkungsmechanismus bei Oxyda-
 tionen in der Gasphase *I* 551.
 — Oxydation mit HNO_3 *I* 601.
 — — mit Chloraten *I* 598, 600.
 — — von Petroleum zu Ameisensäure
 u. a. Produkten *I* 565.
 — — von Petroleumcrackgasen zu Acro-
 lein und anderen Produkten *I* 560.
 — Bldg. von Propionsäure aus Petrole-
 umcrackgasen *I* 566.
 — — von Aldehyden aus Alkylhaloge-
 niden, Luft und Wasserdampf *II* 249.
 — Oxydation ungesätt. Verbb. einschl.
 Benzol mit H_2O_2 *I* 593.

- Vanadium(V)-oxyd, Oxydation von Cyclohexan und Cyclohexen zu Maleinsäureanhydrid *I* 567.
- von α -Pinen, Dipenten und p-Cymol zu Maleinsäure und Formaldehyd *I* 569.
- von Benzol zu Maleinsäureanhydrid *I* 567.
- — — — — techn. *II* 619.
- — von Toluol *I* 561.
- — — — zu Benzaldehyd *I* 550, 560, 583.
- — — — zu Benzoesäure *I* 570.
- — von Petroleumxylyl zu Phthalsäureanhydrid *I* 574, 575.
- — von Tetralin zu Phthalsäureanhydrid *I* 574.
- — von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid *I* 572, 573, 574.
- — — — — techn. *II* 619, 647.
- — von 1-Nitro-naphthalin zu Phthalimid *I* 577.
- — von Anthracen zu Anthrachinon *I* 583.
- — — — — techn. *II* 619.
- — von Phenanthren *I* 564, 574.
- — von Acenaphthen *I* 578.
- — von Benzol-Methanol und Furfur-Methanol-Gemischen *I* 568.
- — von A. zu Acetaldehyd *I* 559.
- — von α -Naphthol in der Gasphase *I* 550.
- — von Naphthol durch CO_2 zu Oxyphtalsäure *I* 583.
- — von Adipinsäure zu Maleinsäureanhydrid *I* 567.
- Bldg. von Butylen aus Butan *I* 551.
- Dehydrierung von Cyclohexan *I* 691.
- Bldg. von Styrol aus Äthylbenzol *I* 551.
- Hydrierung von Nitrobenzol *I* 735.
- Sulfonierung aromatischer Verb. mit konzentrierter oder rauchender H_2SO_4 *II* 286.
- Rk. von Methan mit Wasserdampf *I* 584.
- Bldg. von Benzaldehyd aus Toluol, Chlor und Wasserdampf *II* 249.
- Kondensat. von C_2H_2 mit H_2S zu Thiophen *II* 568.
- Darst. von kondensierten Turanringssystemen *II* 558.
- Vanadiumoxyde, Oxydation von KWstoffen zu Säuren *I* 565.
- Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
- thermische Zers. von Ameisensäure an schwarzem Vanadiumoxyd *II* 178.
- Vanadiumoxyhalogenide, Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung *II* 24.
- Vanadiumphosphat, oxydative Nitrierung *II* 270, 271.
- Vanadiumverbindungen, Anlagerung von Schwefelsäure an Äthylen *II* 117.
- Vanadiumverbindungen, Bldg. von Acetaldehyd und Essigsäure aus Acetylen und W. *II* 59ff.
- Synth. von Blausäure aus $\text{CO} + \text{NH}_3$ *II* 547.
- Verbindungen, organische, als Katalysatoren *II* 622.
- Vinosit B als Rohrfüllung bei der organischen Elementaranalyse *II* 592.
- Vinosit C als Rohrfüllung bei der organischen Elementaranalyse *II* 592.
- Vinyläther als Regulatoren bei der Polymerisation der Diolefine durch Alkalimetall *I* 130.
- Vinylalkohol bei der Hydratisierung von Dicyan *I* 186.
- Vinylchlorid als Aktivator bei der Polymerisation der Diolefine durch Alkalimetalle *I* 129.
- Vulkanisation, katalytische Beeinflussung durch organische Verb. *II* 569.
- Theorien über die Beschleunigerwirkung organischer Verbindungen *II* 574.
- Vulkanisationsbeschleuniger *II* 622.
- von Kautschuk mit Peroxyden *I* 159; s. a. Sachverzeichnis.
- Wasser, Keto-Enol-Umlagerung *I* 265.
- Umlagerung von Methyl und Äthylisonitril in die Nitrile *I* 288.
- — von 5-Oxy-1,2,3-triazol-Derivaten in Diazomalonsäureamide *I* 292.
- cis-, trans-Umlagerung bei Platin- und Kobalt-Komplexverb. *I* 227, 228.
- Racemisierung einer opt. akt. Kobalt-Komplexverb. *I* 227.
- Mutarotation der Glucose *I* 4, 11.
- — der Tetramethylglucose *I* 41.
- Beschleunigung der Mutarotation von Glucosiden sekundärer Amine *I* 211.
- Polymerisation von Äthylen *I* 361, 363.
- — von Isobuten *I* 377.
- — von Acetylen *I* 407.
- — der Diolefine durch Alkalimetalle *I* 129.
- — von Formaldehyd *I* 399.
- — von Methylglyoxal *I* 457.
- Mischpolymerisation von Olefinen zu Treibstoffen *I* 388, 389.
- Oxydation von Aldehyden mit Perbenzoesäure *I* 596.
- hemmt die Hydrierung von Benzol mit H_2 *I* 688.
- Lösungsm. bei der Hydrierung mit H_2 *I* 636.
- Halogenanlagerung an Äthylen *II* 15.
- direkte Chlorierung *II* 227.
- direkte Bromierung von aliphatischen Verb. und Seitenketten *II* 233.
- Hemmung der direkten Bromierung im Licht *II* 229.
- Anlagerung von Chlorwasserstoff an Terpene *II* 30.

- Wasser, Hemmung der Sulfonierung aromatischer Verbb. mit H_2SO_4 *II* 285, 286.
- Modifizierung der Friedel-Craftsschen Rk. mit $AlCl_3$ *I* 104.
 - Alkylierung von KW-stoffen mit Olefinen *I* 386.
 - Glykospaltung mit Blei(IV)-acetat *I* 603.
 - Rk. von Ketonen mit Diazomethan *II* 501.
 - — von Aceton mit Diazomethan *I* 91.
 - Acylierung mit Ketenen *II* 324.
 - schweres, Halogenierung von Ketonen *I* 47.
- Wasserglas (Natriumsilicat), Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid *I* 572.
- Bldg. von Kohlehydraten aus Formaldehyd *II* 387.
- Wasserstoff, Stabilisatorwrkg. bei Polymerisationen *I* 337; s. a. im Sachverzeichnis.
- Wasserstoffion, spezifische Wasserstoffionenkatalyse *I* 7.
- cis-, trans-Umlagerung, Mechanismus *I* 97.
 - Aktivierung der C—C-Doppelbindung, Mechanismus *I* 96.
 - Isomerisierung bei 2,4-, 2,6- oder 2,4,6-bromsubstituierten Diazoniumchloriden *I* 290.
 - Einfluß auf die Bldg. von Phenolalkoholen *II* 521.
 - Hydrolyse der Säureanhydride *I* 14.
- Wasserstoffionenkonzentration, Einfluß auf Oxydationen *I* 601.
- — auf die Geschwindigkeit der Verharzung bei Phenol-Formaldehyd-Kondensat. *II* 532.
 - — auf die Kondensat. von Harnstoff mit Formaldehyd *II* 534, 538.
- Wasserstoffperoxyd, Polymerisation von Vinylverbb. *II* 618, 644.
- — von Butadien-(1,3) *I* 414.
 - Mischpolymerisation von SO_2 mit ungesätt. Verbb. *I* 476—478.
 - Anlagerung von Schwefeldioxyd an Cyclopenten *II* 113 Anm. 4.
 - Überführung von Nitrilen in Säureamide *II* 68.
 - — von Cyanamid in Harnstoff *II* 69.
 - beim Kjeldahlverfahren *II* 608.
- Wechselstrom, Beschleunigung der Veresterung *II* 317.
- hydrolytische Spaltung von Polysacchariden *II* 314.
- Weinsäure, Pinakolinumlagerung *II* 199.
- Cyclisierung von Dimethylketazin *I* 278.
- Wismut, Hydrierung von Nitrobenzol *I* 735.
- Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 646.
- Wismut, Anlagerung von Chlorwasserstoff an Äthylen *II* 23.
- Wismutbromid, Anlagerung von Bromwasserstoff an Äthylen *II* 24.
- Wismut(III)-chlorid, Anlagerung von Chlorwasserstoff an Äthylen *II* 23.
- — von Halogenwasserstoff an Acetylen *II* 34.
 - Bldg. aliphatischer Chlorketone aus Säurechloriden und Olefinen *II* 358.
- Wismut(V)-chlorid, Friedel-Craftssche Rk. *I* 104.
- Rk. von Alkoholen mit konz. HCl *II* 241.
- Wismutlegierungen, Oxydation von Butadien, Butylen, Penten-(2), Hexen oder Cyclohexen zu Maleinsäure *I* 569.
- Wismutnitrat, Oxydationen mit HNO_3 in Acetanhydrid *II* 272.
- Wismutoxychlorid, Rk. von Alkoholen mit konz. HCl *II* 241.
- Wismutoxyd, Oxydation von Naphthalin und Acenaphthylen *I* 564.
- Wismutsalze, Umlagerung von 3-Chlorbuten-(1) in 1-Chlorbuten-(2) *II* 29.
- Wasseranlagerung an Olefine *II* 42.
 - oxydative Nitrierung mit Salpetersäure *II* 270.
- Wismut(III)-sulfid, Polymerisation von Cyclopentadien *I* 332, 431.
- Wismutvanadat, Oxydation von Anthracen *I* 564.
- Wismutverbindungen, Anlagerung von HCl an Acetylen *II* 642.
- Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen und Wasser *II* 59 Anm. 6, 60 Anm. 7.
 - der Schwermetalle, Dehydrierung aliphatischer KW-stoffe *I* 612.
- Wolfram, Isomerisierung von α -Bromnaphthalin zu β -Bromnaphthalin *I* 257.
- thermische Zers. von Acetaldehyd *II* 217.
 - Synth. von Blausäure aus KW-stoffen, Stickstoff und Sauerstoff *II* 548.
- Wolframate, Herstellung von Mehrstoffkatalysatoren *II* 622.
- Oxydation von SH- und S—S-Verbb. mit H_2O_2 *I* 593.
- Wolfram(VI)-chlorid, Polymerisation von Cinnamalfloren *I* 449.
- Friedel-Craftssche Rk. *I* 104.
- Wolfram(V)-oxyd (blaues Wolframoxyd), thermische Zers. von Acetalen des Acetaldehyds *II* 182.
- Dehydratation von A. *II* 154, 155, 161.
 - — von höheren aliphatischen Alkoholen *II* 167, 169.
 - — von Ameisensäure *II* 178.
 - Zers. von Säuren *II* 509.
- Wolfram(VI)-oxyd (Wolframoxyd) schlechthin, Wolframsäureanhydrid), Cracken von Erdöl *II* 221.
- als Promotor bei katalytischen Oxydationen *I* 553.

- Wolfram(VI)-oxyd, Oxydationen mit H_2O_2 *I* 593.
 — Oxydation von KW-stoffen zu Säuren *I* 565.
 — — von Petroleumxytol zu Tolylaldehyd *I* 575.
 — Dehydrierung von Propan *I* 614.
 — — von Äthylbenzol *I* 614.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 626.
 — Darst. für Hydrierung mit H_2 *I* 673, 676.
 — Wasseranlagerung an Äthylen in der Gasphase *II* 44, 45.
 — Synth. von aliphatischen Nitrilen aus Acetylen und NH_3 oder Aminen *II* 554.
 Wolframoxyde, Oxydation von Naphthalin und Acenaphthylen *I* 564.
 — Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
 — Kondensat. von ungesätt. KW-stoffen mit NH_3 zu Pyridinbasen *II* 564.
 — saure, als Promotoren für Vanadiumpentoxyd *I* 575.
 Wolframsäure, Isomerisierung von α - und β -Pinen zu Camphen *I* 248.
 — Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H_2O *II* 394.
 — s. a. Wolframate.
 Wolframsäuren, komplexe, Hydratisierung von Acetylen zu Acetaldehyd *II* 640.
 Wolframsulfid, Hydrierung mit H_2 *I* 626.
 Wolframverbindungen, Anlagerung von Schwefelsäure an Äthylen *II* 117.
 — Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen und W. *II* 58 ff.
 — Wolframkomplexverbindungen, Autoxydation ungesätt. Fettsäuren *I* 511.
 Xanthogenate, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 572.
 Xanthogendisulfide, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 572.
 Xanthogensulfide, Vulkanisationsbeschleunigung *II* 572.
 Yttererden, thermische Zers. von A. *II* 163.
 Zeolithe, Isomerisierung von Buten-(1) oder Buten-(2) zu Isobuten *I* 243.
 — Oxydation von KW-stoffen zu Säuren *I* 565.
 — — von Methan zu Formaldehyd *I* 558.
 — — von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid *I* 572.
 — — von Anthracen *I* 564.
 — Bldg. von Acenaphthylen aus Acenaphthen durch oxydierenden Wasserstoffzug *I* 581.
 — Oxydation von Acenaphthylen zu Naphthalsäure *I* 578.
 — — von Äthylenchlorhydrin zu Chloressigsäure *I* 565, 566.
 — — von Kresolen zu Salicylsäure *I* 572.
 — Synth. von Blausäure aus KW-stoffen + NO *II* 548.
 Zeolithe, Synth. von Blausäure und von Formamid aus Ameisensäureestern N_3 *II* 550.
 — — — — aus Formamid *II* 549.
 — Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 69.
 Zimtsäure, Umlagerung von N-Bromacetanilid *I* 13.
 — Anlagerung von 4-Nitro-anilin an Carbanil *II* 122 Anm. 9.
 Zink, Umlagerung von Benzylphenyläther in 4-Benzyl-phenol *I* 274.
 — thermische Zers. aliphatischer Monocarbonsäuren *II* 209.
 — Hydrierung mit H_2 *I* 625, 648.
 — — von CO *I* 739, 742.
 — von Äthylen *I* 680.
 — Giftwrkg. auf Hydrierungskatalysatoren *I* 640.
 — Dehydrierung von Alkoholen *I* 617.
 — Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden *II* 188.
 — Verharzung von Benzylchlorid oder Chlormethylnaphthalinen *II* 471.
 — Bldg. von Diphenylmethan aus Benzol und Benzylchlorid *II* 471.
 — Spaltung von Äthern durch Säurechloride *II* 402.
 — Ketonbldg. aus Säuren *II* 508.
 — — aus Säureanhydriden *II* 513.
 — Bldg. von Aceton aus Acetaldehyd oder A. *II* 516.
 — Überführung von Essigsäure in Aceton und von Buttersäure in Butyron und Dimethylbutyron *II* 508.
 — Bldg. von Phenyl-naphthylketon aus Naphthalin und Benzylchlorid *II* 471.
 — — von Anthrachinon aus Benzol und Phthalylchlorid *II* 471.
 — — von Acetonitril aus Acetylen und NH_3 *II* 553.
 — — von Diphenylessigsäure aus Phenylbromessigsäure und Benzol *II* 471.
 — — von Acetanhydrid aus Äthylidenacetat *II* 342.
 Zinkacetat, Polymerisation von Vinylacetat *I* 394.
 — Bldg. von Vinylacetat aus Acetylen und Essigsäure in der Dampfphase *II* 103.
 Zinkbromid, Isomerisierung von Alkylhalogeniden unter Wanderung von Halogen *I* 255.
 — Umlagerung von N-Alkyl-anilinen *I* 286.
 — — von α -Pinenoxyd in α -Campholenaldehyd *I* 263.
 — Polymerisation von Cyclopentadien *I* 431.
 — direkte Bromierung von Benzol *II* 231.
 — Kondensat. von Anilin mit aliphatischen Alkoholen *II* 407.
 — — von ungesätt. KW-stoffen mit Aminen zu Pyridinbasen *II* 564.

- Zinkcarbonat, Ketonbdg. aus Säuren *II* 508.
- Zinkchlorid, Katalysatorwrkg. durch Komplexbdg. *II* 92, 96.
- Aktivierung der C—C-Doppelbindung, Mechanismus *I* 96.
 - Friessche Verschiebung, Mechanismus *I* 92.
 - Mechanismus der cis-, trans-Umlagerung *I* 97.
 - Isomerisierung von KW-stoffen unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts *I* 241, 242, 243, 244, 248.
 - — von Buten-(1) zu Buten-(2) *I* 229.
 - — von halogensubstituierten Olefinen unter Wanderung von Halogen *I* 258.
 - — von o-Kresol zu m- und p-Kresol *I* 250.
 - — von Alkylphenyläthern zu Alkylphenolen *I* 273, 274.
 - — von Benzylphenyläther zu 2- und 4-Benzyl-phenol *I* 273.
 - Pinakolinumlagerung *II* 199.
 - Isomerisierungen bei aliphatisch-aromatischen Ketonen mit sekundärer oder tertiärer Alkylgruppe *I* 252.
 - — von p-Acyl-m-kresolen zu o-Acyl-m-kresolen *I* 264 Anm. 5.
 - Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
 - Umlagerung von Phenolestern in Phenolketone *I* 277.
 - — von Phenolsulfonsäureestern in p-Oxy-sulfone *I* 277.
 - — von N-Alkyl-anilinen *I* 286.
 - — von N-Triphenylmethyl-o-toluidin *I* 286.
 - — von Diacetanilid in 2- und 4-Acetamino-acetophenon *I* 289.
 - — von Hydrazobenzol in Benzidin *I* 288.
 - — von Diazoaminobenzol in 4-Aminoazobenzol *I* 291.
 - — von 3-Phenyl-indol in 2-Phenyl-indol *I* 254.
 - — von acetylierten α -Aldosen und α -Ketosen in die β -Formen *I* 212.
 - Racemisierung opt. akt. Halogenverb. *I* 200.
 - — von opt. akt. α -Phenäthylchlorid *I* 89.
 - Polymerisation von Olefinen *I* 386.
 - — von Äthylen *I* 355, 357.
 - — von Propen *I* 368.
 - — von Isobuten *I* 374, 378.
 - — von Cyclopentadien *I* 431.
 - — von Isopropenylbenzol *I* 441.
 - — von Inden *I* 447.
 - — von Acetaldehyd *I* 400.
 - — von Äthylenoxyd *I* 465.
 - Depolymerisation von polymerem Hexamethylsuccinat *I* 467.
 - Oxydationen mit Persäuren *I* 596.
 - Red. durch A. *I* 806.
- Zinkchlorid, Red. durch Ameisensäure *I* 776.
- thermische Zers. aliphatischer Äther *II* 181.
 - — — von Chloressigsäure *II* 210.
 - — — von Trichloressigsäure *II* 210.
 - — — von Estern aliphatischer und aromatischer Mono- und Dicarbonsäuren *II* 187.
 - — — von Chlorameisensäurealkylestern *II* 187.
 - — — von Anthranilsäurealkylestern *II* 187.
 - Hydrolyse von Alkyläthern *II* 302.
 - — von Anilin *II* 252.
 - Dehydratation von Alkoholen *II* 170, 172.
 - — von Isobutylalkohol *II* 167.
 - — von Isoamylalkohol *II* 169.
 - — von 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-(2) *II* 205.
 - Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53.
 - Wasseranlagerung an Olefine *II* 37.
 - — an Acetylen zu Acetaldehyd *II* 638.
 - — an Terpene *II* 49.
 - — an Camphen *I* 90.
 - Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung *II* 15.
 - — von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung *II* 24.
 - — — an Vinylchlorid *II* 33.
 - Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden *II* 187.
 - Friedel-Craftssche Rk. *I* 104.
 - Bldg. von Olefinen aus Halogenparaffinen *I* 86.
 - Anlagerung von Halogenparaffinen an Halogenolefine, Mechanismus *I* 86.
 - Kondensat. von ungesätt. KW-stoffen mit NH_3 zu Pyridinbasen *II* 564.
 - Bldg. von Butadien aus A. *II* 506.
 - Rk. von Alkoholen mit konz. HCl *II* 241.
 - Einw. von SOCl_2 auf primäre Alkohole *II* 243.
 - Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
 - Methylierung von aliphatischen Alkoholen mit Diazomethan *II* 297.
 - Kondensat. von aliphatischen ungesätt. KW-stoffen mit tertiären aliphatischen Alkoholen zu ungesätt. aliphatischen kohlenstoffreicheren KW-stoffen *II* 427.
 - — von Alkoholen mit aromatischen Verb. *II* 405, 406, 407.
 - Bldg. von Mercaptalen oder Mercaptolen aus Mercaptanen und Aldehyden bzw. Ketonen *II* 282.
 - — von Äthyläther aus Äthylen und Wasserdampf *II* 48.
 - — von Phenoläthern und kernalkylierten Phenolen aus Phenolen und Olefinen *II* 74 Anm. 2.

- Zinkchlorid, Verätherung von Alkoholen *II* 293
- Ätherspaltung durch Carbonsäurechloride, Mechanismus *I* 94.
- Spaltung aliphatischer Äther *II* 304.
- Anlagerung von Chlormethyläthern an Olefine *II* 357.
- Bldg. von Aldehyden aus KW-stoffen, Zinkeyanid und HCl *II* 488.
- Kondensat. von Aldehyden und ungesätt. KW-stoffen mit NH₃ zu Pyridinbasen *II* 564.
- — — mit N-haltigen Heterocyclen *II* 429.
- — von aromatischen Aldehyden mit Nitroparaffinen *II* 429.
- — von Benzaldehyd mit Benzol *II* 413.
- Hemmung der Bldg. von cyclischen Ketonen aus Dicarbonsäuren *II* 512.
- Aldolkondensat. *II* 363.
- Selbstkondensat. von Ketonen *II* 435.
- Kondensat. von Aceton zu Mesitylen *II* 436.
- — — zu Pseudocumol *II* 436.
- — — mit Methoxycumaranon *II* 438.
- Anlagerung von Mercaptanen an Olefine und α, β -ungesätt. Ketone *II* 110, 111.
- Kondensat. von aromatischen Ketonen bzw. Phenolen mit Glycerin *II* 411.
- intramolekulare Kondensat. von aliphatischen, ungesätt. Ketonen mit aktivierter Methylengruppe *II* 430.
- — — von Dianthrachinonen *II* 430.
- Acetalisierung *II* 306.
- Acetalbldg. aus Halbacetal und A. *I* 26 Anm. 2.
- Kondensat. von Phenolen mit Nitrilhydrochloriden *II* 473.
- Anlagerung von aromatischen CH-Gruppen an die N : C-Dreifachbindung *II* 400.
- — von Carbonsäuren an Diene *II* 97.
- Bldg. von Acetaldehyd, Aceton und Essigsäure aus Acetylen *II* 61 Anm. 9.
- Kondensat. von Carbonsäuren mit ungesätt. aliphatischen KW-stoffen *II* 443.
- — von Benzol-KW-stoffen mit Carbonsäuren zu Acetophenonen *II* 421.
- — von Carbonsäuren mit Phenolen zu aromatischen Oxyketonen *II* 423.
- — von aromatischen Aldehyden mit Phenyllessigsäure *II* 439.
- intramolekulare Kondensat. von aromatischen Carbonsäuren zu Phenolacetaten *II* 423.
- Bldg. von Estern aus Olefinen und Carbonsäuren *II* 92.
- — — aus Säure und A. *II* 317.
- — von Isobornylacetat aus Camphen und Essigsäure *II* 96.
- Zinkchlorid, Bldg. von Oxyketonestern aus Säurechloriden und Phenolen *II* 472.
- Spaltung von Chlorameisensäureäthylester in Äthylchlorid und Kohlendioxyd *II* 217.
- Umesterung von Orthotrithiocarbonsäureestern mit Alkoholen *II* 338.
- Spaltung von Orthoestern mit Säurechloriden *II* 339.
- Kondensat. von Benzoessäureester mit Resorcin *II* 464.
- — von Orthocarbonsäureestern mit aktivierten Methylengruppen *II* 465.
- — — mit reaktionsfähigem aromatischem Kernwasserstoff *II* 467.
- Bldg. von Essigsäureanhydrid aus Äthylidenacetat *II* 342.
- Acetylierung von Alkoholen mit Essigsäureanhydrid *II* 320.
- Kondensat. von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen zu Phthaleinen *II* 426.
- — — mit Chinaldin zu Isochinophthalon *II* 444.
- Bldg. von aromatischen Säurechloriden aus Säuren + SOCl₂ *II* 243.
- — von Säurechloriden aus Säuren und Benzotrichlorid, Benzoylchlorid oder Phthalylchlorid *II* 244.
- — — aus Säuren oder Säureanhydriden + CCl₄ *II* 244.
- Rk. von Benzoylchlorid mit Benzoesäureanhydrid *II* 472.
- Anlagerung von Phosgen an ungesätt. Alkohole *II* 358.
- Acylierung von Alkoholen mit Säureamiden *II* 324.
- Bldg. von Lactonen aus ω -Oxycarbonsäuren *II* 333.
- — von Aminen aus Alkoholen oder Phenolen und NH₃ *II* 263.
- Kondensat. von aromatischen Basen mit Acetylen *II* 565.
- — von Aldehyden mit Phenolen bzw. mit Aminen *II* 417, 419.
- — — mit Aminen zu Pyridinbasen *II* 563.
- — von Acetylen mit aliphatischen Aminen zu methylierten Pyridinen und Pyrrolderivaten *II* 559.
- Synth. von Propionitril aus Acetylen und Methylamin *II* 554.
- Kondensat. von Kohlendioxyd mit Dimethylamin zu Dimethylamino-benzoessäure *II* 424.
- — von aromatischen Carbonsäuren mit aromatischen Aminen *II* 424.
- Bldg. von Chinaldin aus Anilin und Acetylen *II* 126.
- — von Malachitgrün aus Dimethylanilin und Benzotrichlorid *II* 472.
- Kondensat. von Phenyl-naphthyl-(2)-amin mit Essigsäure zu 9-Methyl-1,2-benzacridin *II* 425.
- Nitrile aus Phenylhydrazonen aliphatischer Aldehyde *II* 196.

- Zinkchlorid, Indolderivate aus Phenylhydrazonen *II* 195.
- Aufspaltung des Äthylenoxydringes unter Bldg. von Aldehyden und Ketonen *I* 261.
- Darst. von Phenolglykosiden *II* 313.
- Acetolyse von Polysacchariden *II* 315.
- Zinkchromat, Hydrierung von CO *I* 741.
- bas., Hydrierung von CO *I* 741.
- Zinkchromit, Zus. bei der Verwendung als Katalysator *I* 626.
- Darst. für Hydrierung mit H₂ *I* 675.
- Racemisierung opt. akt. Alkohole *I* 202.
- Polymerisation von Äthylen *I* 361.
- Hydrierungen *II* 618, 645.
- Hydrierung von CO *I* 737, 742.
- — von Aceton *I* 710.
- — von Carbonsäuren und ihren Estern *I* 725, 726.
- — von Ölsäure *I* 705.
- Acetonbldg. aus Äthylacetat *II* 515.
- Spaltung von Äthylacetat in Gegenwart von Wasserdampf *II* 515.
- Überführung von Fettsäureestern in Fettalkohole *II* 637.
- Zinkfluorid, Anlagerung von Fluorwasserstoff an Äthylen *II* 22.
- Zinkhalogenide, Bldg. von Ketonen durch Wasseranlagerung an substituierte Acetylene *II* 62.
- — von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen und H₂O *II* 394.
- Zinkhydroxyd, Aldolkondensat. *II* 363.
- partielle Racemisierung bei den Zuckern *I* 207.
- Synth. von Acetonitril aus Acetylen und NH₃ *II* 553.
- Zinkoxyd, Isomerisierung von Allylalkohol zu Propionaldehyd *I* 267.
- Polymerisation von Äthylen *I* 361.
- — von Formaldehyd *I* 400.
- — von Äthylenoxyd *I* 466.
- Mischpolymerisation von Olefinen zu Treibstoffen *I* 389.
- thermische Zers. von Ameisensäure *II* 178.
- — von Ameisensäureestern *II* 216.
- Oxydation von A. zu Acetaldehyd *I* 559.
- Dehydrierung von Äthylbenzol *I* 614.
- Hydrierung mit H₂ *I* 625.
- — von CO *I* 739, 740, 741, 744.
- — — — — techn. *II* 619.
- — — — — zu höhermolekularen aliphatischen Alkoholen *II* 630.
- Aktivator von Katalysatoren bei der Hydrierung von CO *II* 631.
- Synth. von Methanol aus CO *II* 630.
- Hydrierung von Nitrobenzol *I* 735.
- Dehydratation von primären und sekundären Alkoholen *II* 154, 161.
- Wasseranlagerung an Äthylen in der Gasphase *II* 45.
- Zinkoxyd, Hydratisierung von Acetylen zu Acetaldehyd *II* 640.
- Überführung von Acetonitril in Acetamid *II* 68.
- Decarboxylierung von Benzoesäure *II* 210.
- Kondensat. von C₂H₂ mit NH₃ *II* 566.
- Bldg. von Butadien *II* 506.
- — — — — techn. *II* 643.
- Anlagerung von CO₂ an Styrol *II* 365.
- Zerfall von Methanol in Kohlenoxyd und Wasserstoff *II* 161.
- Kondensat. von aliphatischen Alkoholen mit NH₃ zu heterocyclischen Basen *II* 566.
- Anlagerung von Phenolen an Olefine *II* 353.
- — von CO₂ an Resorcin und aromatische KW-stoffe *II* 381.
- Bldg. von Äthern aus Olefinen und Alkoholen *II* 72.
- — von Phenoläthern und kernalkylierten Phenolen aus Phenolen und Olefinen *II* 74 Anm. 2.
- Kondensat. von Formaldehyd mit NH₃ *II* 567.
- Bldg. von Propionaldehyd oder Acrolein aus Allylalkohol *II* 174.
- Kondensat. von aliphatischen Aldehyden mit Phenolen *II* 416.
- Ketonbldg. aus Säuren *II* 508.
- — aus Säureanhydriden *II* 513.
- Acetonbldg. aus Acetylen *II* 516.
- — — — — techn. *II* 641.
- — — — — aus Essigsäure *II* 209.
- Bldg. von gemischten Ketonen *II* 510.
- — von Acetaldol *II* 369.
- — von aliphatischen Nitrilen aus Acetylen und Ammoniak oder Aminen *II* 554.
- — von Benzoesäure aus Phthalsäure *II* 647.
- alkalische Umesterungen *II* 331.
- Kondensat. von ungesätt. KW-stoffen mit Aminen oder Ammoniak zu Pyridinderivaten *II* 563.
- — von aromatischen Basen mit Acetylen *II* 565.
- gleichzeitige Anlagerung von p-Toluolsulfinsäure und Diäthylamin an Acetylen *II* 115.
- Bldg. von Chinolinbasen aus Anilin und Acetylen *II* 126.
- Vulkanisationsbeschleunigung *I* 191.
- Zinkphosphate, Bldg. von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
- Anlagerung von Essigsäure an Acetylen *II* 102.
- Zinksalze, Umlagerung von 3-Chlor-buten-(1) in 1-Chlor-buten-(2) *II* 29.
- Anlagerung von Mercaptanen an Acetylen *II* 112.
- Bldg. von Vinyläthern und Acetalen aus Acetylen und Alkoholen oder Phenolen *II* 84, 85.

- Zinksalze, Bldg. von Methylvinylketon aus Vinylacetylen *II* 65.
- Anlagerung höherer Fettsäuren an Acetylen *II* 101.
- Bldg. von Benzoesäureanhydrid aus Benzotrichlorid und W. und aus Benzoesäure *II* 341.
- Zinksulfat, Wasseranlagerung an Olefine *II* 43 Anm. 2.
- Bldg. von Acetonitril aus Acetylen und NH_3 *II* 553, 554.
- — von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H_2O *II* 394.
- Kondensat. von ungesätt. KW-stoffen mit Ammoniak zu Pyridinbasen *II* 564.
- Umsetzung von aromatischen Diazoniumsalzen mit Isonitrosoaceton *II* 505.
- Zinksulfid, Bldg. von Thioäthern + H_2S aus Mercaptanen *II* 282.
- Zinkverbindungen, Bldg. von Acetaldehyd und Essigsäure aus Acetylen *II* 58ff.
- Kondensat. von Acetylen mit Säuren *II* 617.
- Anlagerung von Acetylen an höhere Homologe der Essigsäure *II* 642.
- — von Acetylen an sekundäre Amine, Pyrrol, Indol, Carbazol, Lactame, Carbonsäureimide oder Sulfonsäureimide unter Bldg. von N-Vinyl-Verbb. *II* 124.
- Zinn, Depolymerisation von polymerem Hexamethylensuccinat *I* 467.
- Autoxydationen *I* 545.
- Hydrierung mit H_2 *I* 625.
- — von Nitrobenzol *I* 734.
- Bldg. von Blausäure aus Formamid oder Ammoniumformiat *II* 549.
- — von Kohlehydraten aus Formaldehyd *II* 387.
- Zinnalkoholat, Meerwein-Ponndorfsche Red. von Carbonylverbb. *I* 93.
- Zinn(IV)-bromid, Polymerisation von Cyclopentadien *I* 431.
- Zinn(II)-chlorid, Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
- Depolymerisation von Polylactonen *I* 468.
- Kondensat. von Hydrochinondiessigsäure-diäthylester *II* 544.
- Diazotierung von o- und p-Aminophenolen *II* 556.
- Zinn(IV)-chlorid (u. Zinnchlorid schlechthin), Friessche Verschiebung, Mechanismus *I* 92.
- Beckmannsche Umlagerung der Oxime *I* 282.
- Isomerisierungen bei halogenierten Campherderivaten unter Wanderung von Halogen *I* 257.
- — von Phenolestern zu Phenolketonen *I* 277.
- Racemisierung opt. akt. Halogenverbb. *I* 200, 208.
- Zinn(IV)-chlorid, Umlagerung von β -Acetylzuckern und β -Glucosiden in die α -Formen *I* 212.
- Polymerisation von Vinylverbb. *II* 644.
- — von Äthylen *I* 357.
- — von Vinylbromid *I* 390.
- — von Butadienen *I* 430.
- — von Isopren *I* 421.
- — von Dimethylbutadienen *I* 422, 425, 426.
- — von Piperlylen *I* 418.
- — von Cyclopentadien *I* 430, 431.
- — von Styrol *I* 328, 338, 433, 439.
- — von Distyrol *I* 437.
- — von Isopropenylbenzol *I* 440.
- — von p-Divinylbenzol *I* 440.
- — von α, α -Diphenyl-äthylen *I* 444.
- — von Inden *I* 447.
- — von Cinnamalinden und 3-Phenylinden *I* 448.
- — von Cinnamalfluoren *I* 449.
- — von Eugenol *I* 464.
- — von Isoeugenol und Isosafrol *I* 442.
- — von Anethol und p-Äthoxypropenylbenzol *I* 442.
- — von Vinyläthern *I* 391.
- — von Vinyläthern *I* 391.
- — von 2-Alkoxy-butadienen-(1,3) *I* 429.
- — von 4-Methoxy-styrol *I* 439.
- — von Äthylenoxyd *I* 465, 466.
- Depolymerisation von polymerem Hexamethylensuccinat *I* 467.
- Wasseranlagerung an tertiäre Acetylenalkohole *II* 64.
- Wirkungsweise als Halogenüberträger *I* 81.
- direkte Kernhalogenierung *II* 231.
- Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung *II* 24.
- — — an Acetylen *II* 32.
- Friedel-Craftssche Rk. *I* 104.
- — — Aktivierung von AlCl_3 *I* 104.
- Polykondensat. von Benzylhalogeniden *II* 520.
- Kondensat. von aromatischen Alkoholen mit aromatischen Verbb. *II* 407 bis 409.
- — von Äthern mit Benzol *II* 468.
- Anlagerung von Chlormethyläthern an Olefine *II* 357.
- Ätherspaltung durch Carbonsäurechloride, Mechanismus *I* 94.
- Kondensat. von Aldehyden mit Phenolen bzw. Phenoläthern *II* 417.
- Aldolkondensat. *II* 363.
- Acetalisierung *II* 306.
- Bldg. cyclischer Antale *II* 306.
- — von Acetalen aus Äthylenoxyd und Aldehyden *I* 94.
- intramolekulare Kondensat. von aromatischen Carbonsäuren zu cyclischen Ketonen *II* 422.
- Anlagerung aromatischer KW-stoffe an Mesoxalsäureester *II* 380.

- Zinn(IV)-chlorid, Bldg. von Oxyketonestern aus Säurechloriden und Phenolen *II* 472.
- Kondensat. von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen zu Phthaleinen *II* 426.
- Anlagerung von Phosgen an ungesätt. Alkohole *II* 358.
- Acylierung von Alkoholen mit Säurechloriden *II* 323.
- Bldg. von Aminen aus N_3H und Carbonsäuren *II* 268.
- von Schiffchen Basen mit Hilfe von Stickstoffwasserstoffsäure *II* 555.
- — von Tetrazolen aus Ketonen und Stickstoffwasserstoffsäure *II* 561.
- Zinnhalogenide, Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung *II* 24.
- Zinnhydroxyde, Bldg. von Diacetonalkohol aus Aceton in der Dampfphase *II* 372.
- Zinnmetavanadat, Oxydation von Petroleumxylyl zu Phthalsäureanhydrid und Tolylaldehyd *I* 575.
- Zinn(IV)-oxyd (Zinndioxyd), Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 69.
- Zers. von organischen Säuren *II* 509.
- Zinnoxyde, Bldg. von Diacetonalkohol aus Aceton *II* 372.
- Zinnphosphat, Hydrolyse von Alkylhalogeniden in der Dampfphase *II* 248.
- Zinnphosphorsäure, Isomerisierung von α - und β -Pinen zu Camphen *I* 248.
- Zinnsäure, Isomerisierung von α - und β -Pinen zu Camphen *I* 248.
- Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 69.
- Zinn(II)-salze, Steigerung der Kupplungsfähigkeit von Diazoniumverb. *II* 557.
- Zinn(II)-sulfid, Polymerisation von Cyclopentadien *I* 332, 431.
- Zinntetrachlorid s. Zinn(IV)-chlorid.
- Zinnvanadat bei katalytischen Oxydationen *I* 554.
- Oxydation von Benzol zu Maleinsäure *I* 468.
- Zinnvanadat, Oxydation von Toluol zu Benzoessäure *I* 570.
- — von o-Chlortoluol und o-Bromtoluol und p-Nitrotoluol *I* 571.
- — von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid *I* 572.
- Hydrolyse von Chlorbenzol *II* 251.
- Zinnverbindungen, Bldg. von Acetaldehyd aus Acetylen und W. *II* 59, 60.
- Zirkonalkoholat, Meerwein-Ponndorfsche Red. von Carbonylverb. *I* 93.
- Zirkon(IV)-chlorid, Kondensat. von Olefinen mit aromatischen KW-stoffen *I* 98.
- Alkylierungen von aromatischen KW-stoffen *II* 401.
- Anlagerung aromatischer KW-stoffe an Äthylen *II* 351.
- Zirkonhalogenide, Alkylierung von aromatischen KW-stoffen durch Olefine *I* 386.
- Zirkonnitrat, Mischpolymerisation von SO_2 mit Buten-(2) *I* 476.
- Zirkonoxyd (Zirkondioxyd), Cracken von Erdöl *II* 221.
- thermische Zers. von Ameisensäure *II* 178.
- Oxydation von Petroleumxylyl zu Tolylaldehyd *I* 575.
- Dehydratation von A. *II* 154.
- Bldg. von Mercaptanen oder Thioäthern aus primären Alkoholen und H_2S oder CS_2 *II* 281.
- Ketonbldg. aus Säuren *II* 510.
- Bldg. von Blausäure aus CO und NH_3 *II* 547.
- — — — aus Formamid bzw. Ammoniumformiat *II* 549.
- — von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und W. *II* 53 Anm. 4.
- — von Estern aus Säure und A. *II* 318.
- Zirkonoxydhydrogel, Überführung von Cyanamid in Harnstoff *II* 70.
- Zirkonphosphat, Bldg. von Carbonsäuren aus CO und Alkoholen bzw. Olefinen + H_2O *II* 394.

Namenverzeichnis

Bei der großen Zahl von Eigennamen und der oft verschiedenartig in der Literatur vorkommenden Schreibweise war es nicht zu vermeiden, daß sich im Text falsche Vornamen und andere Schreib- und Druckfehler eingeschlichen haben. Eine genaue, gelegentlich der Zusammenstellung des Namenverzeichnisses gemachte Überprüfung, bei der in vielen Fällen bis auf die Originalliteratur zurückgegangen wurde, ergab die im Namenverzeichnis angeführte Schreibweise als die richtige. Auch Druckfehler wurden bei dieser Gelegenheit richtiggestellt.

- Abakumowskaja, L. N. *I* 370, 372, 376, 382, 386, 395.
 Abbott, A. E. *I* 231.
 Abderhalden, E. *II* 127, 235, 253.
 Abe, Kiuji *I* 248; *II* 356.
 Abel, E. *I* 600.
 Abenius, P. W. *II* 383.
 Abkin, A. D. *I* 124, 125, 129, 331, 338, 412, 413; *II* 248.
 Aboulenc, J. *I* 667; *II* 171.
 Abragam, D. *I* 262.
 Abraham, E. P. *I* 163; *II* 31.
 Abramowa, N. M. *I* 619; *II* 324.
 Achterfeldt, F. *I* 225.
 Ackermann, P. *I* 255; *II* 638.
 Acree, S. F. *I* 24, 204, 279, 301; *II* 90.
 Adadurow, I. J. *II* 159, 161, 169, 178, 550.
 Adam, M. A. *I* 559.
 Adam, P. *II* 351, 477.
 Adams, E. *I* 98; *II* 401.
 Adams, F. H. *I* 200.
 Adams, J. R. *II* 437.
 Adams, R. *I* 153, 227, 640, 660, 661, 712, 764; *II* 169, 171, 392, 480, 488.
 Adhikary, N. *II* 144.
 Adickes, F. *I* 51; *II* 330, 344—361, 389—403, 445—469, 446, 448, 449, 456, 457, 460, 462, 490.
 Adkins, H. *I* 26, 38, 199, 235, 267, 317, 373, 394, 422, 425, 432, 436, 448, 452, 453, 455, 639, 657, 658, 669, 670, 674, 675, 687, 696, 700, 702, 704, 708, 724, 725, 726, 732, 750, 811; *II* 129, 134, 136, 153, 155, 161, 162, 167, 174, 178, 184, 211, 262, 265, 304, 305, 306, 324, 449, 451, 453, 507, 514, 515, 516, 637.
 Adler, E. *II* 528.
 Adler, P. *I* 203, 205.
 Ador, E. *II* 479, 488.
 Adrianowsky, A. *II* 284.
 Ady, P. *I* 313.
 Äschbacher, R. *II* 126.
 Agatsuma, N. *I* 282.
 Ahlberg, R. *I* 208.
 Ahlqvist, A. *II* 382, 384.
 Ahlström, L. *I* 523.
 Aicher, A. A. *I* 744, 747.
 Airoidi, H. *I* 55, 64, 65; *II* 301.
 Aiwasow, B. W. *I* 147.
 Akashi, Kashiwa *II* 231.
 Akiyama, H. *I* 219.
 Akopjan, A. N. *I* 89; *II* 317.
 Akunian, E. *II* 308.
 Alber, E. *I* 230, 232.
 Alber, K. H. *II* 599.
 Albers, H. *I* 188; *II* 390.
 Albert, A. *I* 603, 604.
 Albertini, A. *I* 543.
 Albitzky, A. *I* 215.
 Albrecht, H. *I* 201, 202, 203, 592; *II* 362, 381.
 Alder, K. *I* 205, 206, 414, 423, 430, 431, 432, 451, 460, 462, 472, 753, 754, 758, 759.
 Aldersley, J. B. *II* 433.
 Alessandri, L. *I* 284.
 Alexander, L. L. *II* 355.
 Alexejew, B. A. *II* 18.
 Alexejewa, E. *I* 545, 599.
 Alexejewa, J. N. *I* 416, 470.
 Alexejewski, E. *II* 15.
 Alexejewski, J. W. *I* 432.
 Allard, C. E. *I* 439, 500, 574.
 Allardyce, W. J. *II* 165.
 Allen, Cl. Ch. *II* 106, 110.
 Allen, C. H. F. *II* 358.
 Allen, J. S. *II* 301.
 Allen jr., P. *II* 349, 449.
 Allen, P. C. *II* 217.
 Allum, R. E. *I* 551, 582.
 Almedingen *I* 408.
 Alphen, J. van *I* 26, 90, 274, 286; *II* 301, 304, 324.
 Alquier, R. *II* 361.
 Alvarado, A. M. *II* 318.
 Alyea, H. N. *I* 339, 340, 393; *II* 19.
 Amadori, M. *I* 292.
 Aman, W. v. *I* 40, 62.
 Amberger, C. *I* 663, 735.
 Amemiya, T. *I* 408.
 Amende, J. *II* 500, 502.
 Amos, J. L. *II* 22.
 Amouroux *I* 731.
 Anantakrishnan, S. V. *II* 13.
 Ancus, L. I. *I* 407.
 Andersen, A. C. *II* 608, 609.
 Anderson, Ernest *II* 384.
 Anderson, E. A. *I* 301.
 Anderson, J. *II* 438.
 Andô, T. *I* 160; *II* 381.
 Andreasch, R. *I* 516, 520.
 Andreassow, L. *II* 91.
 Andrejew, D. N. *I* 229, 242.
 Andrejewa, T. *II* 524.
 Andrews, C. E. *II* 179.
 Andrews, D. B. *II* 348, 349.
 Andrews, J. S. *II* 414.
 Andrews, R. *II* 381.
 Andrejewsky, J. A. *I* 444.
 Andrewsky, J. *I* 331.
 Andrianow, K. *II* 136, 524, 532.
 Anrich, K. *I* 165.
 Andrussov, L. *I* 554, 578, 579; *II* 548, 550, 647.
 Angeli, A. *I* 284; *II* 257, 462.
 Angus, W. R. *I* 458.
 Anissimow, S. B. *I* 649; *II* 163.
 Anschütz, R. *I* 218, 219, 225; *II* 269, 336, 476, 477, 478.
 Anthes, E. *II* 239.

- Apel, M. *II* 367.
 Apitsch, H. *II* 395.
 Appenrodt, J. *I* 436.
 Appiani, G. *I* 197.
 Appleby, M. P. *II* 44.
 Araki, K. *I* 282.
 Arbusow, A. *II* 288.
 Arbusow, A. E. *II* 192, 195, 196.
 Arbusow, B. *I* 249, 263.
 Arbusow, J. A. *I* 246, 516.
 Arbusowa, I. A. *II* 103.
 Archbutt, L. *I* 215.
 Archer, S. *I* 98, 277, 281; *II* 352, 401, 405, 406, 421, 492.
 Arcus, C. L. *I* 16.
 Ardenne, M. v. *I* 398.
 Arkuszewski, Z. *I* 694.
 Armstrong, E. F. *I* 41, 207, 628, 629, 632, 633, 815; *II* 52, 640.
 Armstrong, H. E. *I* 247, 279, 280, 738, 739; *II* 52.
 Arnall, F. *II* 270, 272.
 Arndt, F. *I* 16, 21, 22, 23, 214; *II* 8, 76, 107, 123, 192, 227, 245, 280, 364, 438, 446, 456, 491, 500, 502.
 Arnhold, M. *II* 307.
 Arnold, C. *II* 607, 608, 610.
 Arnold, E. *II* 238.
 Arnold, H. R. *II* 24.
 Arnold, R. T. *II* 380.
 Arnold, V. *II* 608, 612.
 Arntzen, C. E. *I* 84.
 Aronheim, B. *II* 231.
 Aronstein, L. *I* 254.
 Arrhenius, Sv. *I* 27, 48, 54, 628.
 Arsdel, W. B. van *I* 632, 633.
 Arsem, W. C. *II* 52.
 Asbóth, A. v. *II* 607.
 Aschan, O. *I* 194, 205, 245, 355, 383, 421; *II* 30, 37, 49, 91, 95, 229, 512.
 Asche, W. *I* 495.
 Aschmarin, P. A. *II* 557.
 Ashdown, A. A. *I* 446.
 Ashton, R. *I* 161; *II* 31.
 Ashworth, Fr. *II* 111.
 Askenasy, P. *I* 591; *II* 16, 17.
 Askey, P. J. *II* 180.
 Asmus, R. *I* 602; *II* 457.
 Asō, K. *I* 218.
 Ataljan, A. *I* 389.
 Athavala, V. T. *I* 472.
 Atkinson, E. F. J. *I* 278; *II* 399, 400.
 Atkinson, R. H. *II* 20.
 Audibert, E. *I* 739, 740, 744.
 Audrieth, L. F. *I* 12.
 Auerbach, F. *I* 399.
 Auerhahn, A. *II* 89.
 Auffenberg, E. *II* 355.
 Auger, V. *II* 232, 280, 286, 304.
 Austerweil, G. *I* 236, 248.
 Authenrieth, W. *II* 237, 238, 321, 340.
 Auwers, K. v. *I* 92, 204, 222, 223, 224, 225, 249, 267, 270, 271, 272, 275, 276, 277, 278, 282, 299, 300, 303, 544; *II* 88, 232, 298, 327, 330, 334, 355, 362, 380, 415, 416, 464, 481, 521, 526, 527.
 Auerbeck, H. *I* 265.
 Avery, W. H. *II* 279.
 Avogadro, L. *I* 224.
 Ayers, G. W. *II* 199.
 Azorlosa, J. *I* 258.
 Babler, B. J. *II* 610.
 Baccareda, M. *I* 386, 388.
 Bach, A. *I* 484, 485, 502, 528; *II* 362, 378.
 Bacharach, G. *II* 272, 439.
 Bachér, F. *I* 205.
 Bachmann, W. E. *I* 471; *II* 133, 134, 201, 210, 307, 503.
 Baciú, A. *II* 371.
 Backenköhler, F. *II* 142.
 Backer, H. J. *I* 40, 194, 198; *II* 113.
 Backer, R. B. *II* 462.
 Backè, M. *II* 364.
 Backhaus, A. A. *II* 155, 156.
 Bacon, R. F. *II* 450.
 Bader, W. *II* 393.
 Badertscher, D. E. *II* 132, 137.
 Badoche, M. *I* 263.
 Badsher, Ch. K. *I* 276.
 Badstübner, W. *I* 184; *II* 432, 440.
 Bäckström, H. L. J. *I* 168, 393, 487, 502.
 Bähr, K. *I* 108, 117, 330, 331.
 Baehren, F. *I* 182.
 Baekeland, E. H. *II* 521.
 Bänzinger, E. *II* 238.
 Baer, E. *I* 599, 655; *II* 308.
 Bär, F. *I* 296.
 Baerlecken, E. *II* 627.
 Baeyer, A. v. *I* 143, 193, 205, 232, 237, 239, 463, 505, 533, 684, 778, 794, 813; *II* 30, 131, 132, 133, 328, 333, 334, 335, 336, 371, 412, 417, 520.
 Bagard, P. *I* 402.
 Bagdassarjanz, O. S. *II* 108.
 Bahrmann, R. *I* 279.
 Baiardo, N. *I* 224.
 Bailey, J. H. *II* 82, 83.
 Bailey, K. C. *I* 39; *II* 317.
 Bailly, M. C. *I* 295.
 Bain, A. M. *I* 226.
 Bains, L. *II* 333, 334.
 Baker, J. W. *I* 1, 2, 4, 5, 20, 23, 26, 27, 28, 33, 39, 40, 42, 43, 53, 211, 212, 235, 398; *II* 12, 67, 139, 140.
 Baker, W. *I* 277; *II* 533.
 Bakshi, J. B. *I* 619.
 Balai, N. *I* 359.
 Balandin, A. A. *I* 607, 608, 614, 615, 620, 627; *II* 24, 163, 193, 194, 303.
 Balandina, W. *I* 416, 470.
 Balarew, D. *II* 165, 170.
 Balassa, E. *II* 66.
 Balcom, R. W. *II* 215.
 Baldinger, L. H. *II* 27.
 Baldwin, M. M. *II* 370.
 Balfe, M. P. *I* 16, 226.
 Ball, E. *I* 6.
 Bally, O. *II* 411.
 Balsohn, M. *I* 97, 98, 104; *II* 351.
 Baltadschiewa, M. *I* 65.
 Baltés, J. *I* 153, 182.
 Baltzly, R. *I* 275, 276; *II* 330.
 Baly, E. C. C. *II* 387, 388.
 Balz, G. *II* 245.
 Bamann, E. *I* 171.
 Bamberger, E. *I* 260, 264, 281, 284, 289, 290, 533, 604, 787, 788; *II* 263, 513.
 Bancroft, W. D. *I* 619; *II* 184.
 Bandrowski, E. *I* 287.
 Banerjee, D. K. *II* 448.
 Banse, G. *II* 247.
 Baranger, P. M. *II* 354.
 Baranow, W. J. *II* 104.
 Baranowskaja, N. B. *I* 245.
 Barbet *II* 221.
 Barbier, M. *I* 25.
 Barbier, Ph. *I* 26, 253; *II* 49, 431.
 Barch, W. E. *I* 602.
 Bardhan, J. C. *II* 409, 442.
 Bardwell, D. C. *I* 408, 409.
 Bargelini, G. *I* 596.
 Baril, O. L. *II* 186, 187, 210.
 Barker, G. E. *II* 487.
 Barley, A. *II* 204.
 Barnes, B. *I* 294.
 Barnes, C. D. *I* 280.
 Barnes, H. M. *II* 414, 458, 459.
 Barnes, R. B. *I* 595.
 Baroni, E. *I* 344—478; *II* 517—545, 537.
 Barpujari, G. N. *I* 254.

- Barr, F. T. *II* 107, 197.
 Barrett, J. W. *I* 247; *II* 442.
 Barrett, P. A. *II* 144, 145.
 Barron, E. S. G. *I* 525, 526, 529.
 Barrow, F. *II* 355.
 Barschall, H. *I* 399.
 Bart, H. *I* 779.
 Bartal, A. v. *II* 21.
 Bartaschew, W. A. *I* 405.
 Bartels, A. *II* 468.
 Barth, G. *I* 187; *II* 254.
 Bartlett, P. D. *I* 28, 46, 195, 204, 257; *II* 204.
 Barylowitsch, A. *II* 460.
 Basel, G. *II* 50.
 Bass, A. *I* 275, 276.
 Bate, S. Ch. *I* 197.
 Bateman, L. C. *I* 29, 31.
 Battagay, M. *II* 288, 408.
 Battenberg, E. *II* 143.
 Batty, J. W. *I* 253.
 Baubigny, H. *II* 603, 604, 605.
 Baud, E. *I* 408; *II* 21, 284.
 Baudisch, O. *I* 285, 490, 531.
 Bauer, E. *II* 437.
 Bauer, H. *I* 807; *II* 335.
 Bauer, K. H. *I* 160, 234, 508; *II* 636.
 Bauer, W. *I* 156; *II* 34.
 Baughan, E. C. *I* 2, 8, 403.
 Baum, E. *I* 267, 268; *II* 57, 85, 103, 198, 249, 361.
 Baumann, E. *I* 390, 404, 499, 517; *II* 69, 127, 282, 321, 322, 323.
 Baumbach, H. H. v. *I* 630, 651.
 Baumgarten, P. *II* 288.
 Baumstark, F. *II* 285, 287.
 Baur, K. *I* 169, 520; *II* 75.
 Baxt, L. M. *I* 145.
 Baxter, J. Ph. *II* 34.
 Bayer, O. *I* 699, 701, 715.
 Beaber, N. J. *II* 134, 279.
 Beati, E. *II* 173.
 Beatty, H. A. *I* 242.
 Beck, C. *II* 247.
 Beck, E. *I* 282.
 Beck, K. *II* 351.
 Beckendorf, K. H. *I* 754.
 Becker, P. *II* 371.
 Beckham, L. J. *I* 38; *II* 451.
 Beckmann, E. *I* 20, 194, 204, 221, 224, 281, 282, 283, 284.
 Beckurts, H. *I* 301; *II* 490.
 Beddow, Fr. *II* 88, 89, 112.
 Bedford, C. W. *II* 570, 572, 574, 575, 577, 578, 579, 580, 581, 582.
 Beegle, F. M. *I* 211.
 Beek, O. *I* 156.
 Beek, P. A. A. van der *I* 143, 502, 505.
 Beer, R. *I* 297.
 Beesley, R. M. *I* 238.
 Beet, A. E. *II* 610.
 Beger, C. *I* 223.
 Behaghl, O. *I* 274.
 Béhal, A. *I* 241, 254; *II* 93, 232, 340.
 Behn, K. *II* 362.
 Behn, R. *II* 475, 481.
 Behnen, G. *II* 330.
 Behre, J. *II* 582.
 Behrend, R. *I* 211, 235, 599, 601; *II* 270, 285, 286, 287, 321.
 Behrens, M. *II* 385.
 Beilstein, F. *II* 172, 229, 231, 232, 237, 249, 267, 309, 348, 449.
 Beindl, C. *II* 547, 548.
 Beirstow, S. *II* 185, 217, 218, 219.
 Beischer, D. *I* 398.
 Beißwenger, O. *I* 222, 227.
 Bekaert, A. *II* 140.
 Bekir, N. *II* 491.
 Bekk, J. *II* 592, 596.
 Bekkedahl, N. *I* 314, 315.
 Belavic, M. *I* 65.
 Belcher, R. *II* 610.
 Belden, R. C. *II* 610.
 Bell, A. C. *II* 358.
 Bell, F. *I* 227, 299.
 Bell, R. P. *I* 1, 2, 4, 8, 10, 11, 12, 14, 26, 40, 48, 195, 204, 280, 400, 402, 403, 604; *II* 10, 141, 305, 364.
 Bellars, A. E. *II* 397.
 Bellavita, V. *I* 284.
 Bellet, E.-M. *II* 328.
 Belton, J. W. *I* 280.
 Bemmann, R. *II* 630.
 Benary, E. *II* 465.
 Bender, F. *I* 788; *II* 278.
 Bender, G. *I* 279.
 Bender, H. L. *II* 60, 521.
 Benedikt, R. *I* 272; *II* 273.
 Benend, W. *I* 761.
 Benewolenskaja, S. W. *II* 441.
 Benischke, H. *II* 609.
 Bent, Fr. A. *II* 37, 43.
 Bentley, W. H. *I* 204.
 Benton, A. F. *I* 586, 668.
 Benz, G. *II* 263.
 Berchet, G. J. *I* 258; *II* 29, 35, 36.
 Berend, W. *I* 646, 726.
 Beresan, K. B. *I* 416, 470.
 Beresowskaja, F. I. *II* 198.
 Bergel, F. *I* 512, 547.
 Berger, G. *I* 37; *II* 66, 253, 326, 342.
 Berger, R. *II* 504.
 Bergh, G. Fr. *II* 173.
 Bergius, F. *II* 250, 303, 629.
 Bergius, Margarethe *I* 813.
 Bergman, M. (Zürich) *II* 513.
 Bergmann, E. *I* 106, 111, 121, 122, 201, 213, 331, 333, 413, 415, 426, 441, 444, 445, 446, 448, 449, 462; *II* 127, 129, 202, 347, 354, 355, 356, 423, 448.
 Bergmann, M. *I* 80, 88, 94, 206, 298, 591; *II* 219, 261, 283, 309, 314, 315, 321, 323, 324, 329, 330, 331.
 Bergmann, P. *II* 21.
 Bergström, H. *II* 509, 510.
 Bergstrom, F. W. *II* 257, 461.
 Berkhout, A. D. *II* 417.
 Berl, E. *I* 147, 387, 407; *II* 24, 605, 630, 631, 647.
 Berlin, A. J. *I* 402, 451, 603.
 Berndt, W. *II* 143.
 Berner, E. *II* 314, 315, 332.
 Bernhauer, K. *I* 184; *II* 405, 406, 408, 432, 435, 439.
 Bernoulli, W. *I* 234, 271; *II* 98, 99.
 Berraz, G. *I* 559.
 Beschke, E. *I* 755, 765.
 Bersin, Th. *I* 91, 94, 457, 514, 515, 517, 520, 541, 545, 803; *II* 299, 306, 501.
 Bertagnini, C. *I* 279.
 Berthelot, C. *I* 386.
 Berthelot, D. *II* 19, 359.
 Berthelot, M. *I* 186, 244; *II* 17, 18, 22, 32, 70, 151.
 Bertho, A. *I* 151, 483, 484, 530.
 Berthold, E. *II* 301.
 Berthoud, A. *I* 216.
 Bertram, J. *II* 49, 91, 95, 96.
 Bertram, S. H. *I* 215, 216, 472.
 Bertrand, G. *I* 527.
 Berzelius, J. J. *II* 382, 615.
 Besly, D. M. *II* 533.
 Best, S. R. *I* 278.
 Beste, G. W. *I* 29.
 Besthorn, E. *II* 482.
 Bettag, L. *I* 103; *II* 357, 473, 474.
 Betti, M. *I* 223.
 Bettschart, A. *I* 294.
 Bevan, E. J. *I* 591.
 Bewad, J. *II* 296.
 Bhagwat, W. V. *II* 558.
 Bhargava, L. N. *II* 567.

- Bhatnagar, S. S. *I* 313.
 Bhide, B. W. *II* 317.
 Bhoumik, J. C. *II* 245.
 Bialobrzeski, M. *I* 277; *II* 491.
 Bibb, C. H. *I* 551, 555, 558.
 Bickel, C. L. *I* 197, 198.
 Biddle, H. C. *I* 271.
 Bieber, F. W. *II* 592.
 Biehringer, J. *II* 261.
 Bigelow, L. A. *II* 228, 232.
 Bilmann, E. *I* 99, 294.
 Bildermann, A. *I* 600.
 Bilger, F. *I* 65.
 Bilhuber, E. A. *II* 80.
 Billeter, J. R. *I* 778.
 Billheimer, E. C. *II* 255.
 Billig, K. *II* 77.
 Billmann, A. *I* 516.
 Billy, M. *II* 280.
 Bilton, J. A. *II* 145.
 Biltz, H. *I* 225, 533, 813; *II* 55, 227, 235, 259, 474, 496, 498.
 Birch, St. F. *I* 239, 375, 386; *II* 348, 635.
 Birckenbach, L. *I* 403; *II* 228.
 Birk, E. *II* 630.
 Birkhofer, L. *I* 41, 212, 292.
 Birks, A. M. *II* 146.
 Bischler, A. *I* 796; *II* 415.
 Bischoff, C. A. *I* 204, 454; *II* 247, 307.
 Bischoff, F. *I* 155, 162, 167, 509, 515, 516.
 Bissel, D. W. *II* 300.
 Bistrzycki, A. *I* 294; *II* 256, 381, 408.
 Bitter, J. *II* 24.
 Bjerke, A. *I* 546.
 Bjerrum, N. *I* 2, 13, 294.
 Black, O. F. *II* 308.
 Black, R. *II* 484.
 Blagden, J. W. *II* 190.
 Blaikie, K. G. *I* 391.
 Blaise, E. E. *I* 231, 234, 270, 402, 420; *II* 202, 206, 335, 336, 402, 437, 449.
 Blake, I. T. *II* 569, 570, 574.
 Blanc, G. *I* 724; *II* 202, 206, 339, 401, 402.
 Blanchard, W. M. *I* 457.
 Blank, O. *I* 618.
 Blank, R. *II* 51.
 Blanksma, J. J. *I* 207, 225, 279, 280; *II* 280.
 Blaschke, F. *I* 155, 157, 325, 326.
 Blatt, A. H. *II* 454.
 Blau, F. *I* 511; *II* 252.
 Bleloch, W. *I* 281.
 Blessing, G. *I* 701.
 Blicke, F. F. *I* 276; *II* 490.
 Bliß, H. *II* 44.
 Bloch, C. *I* 223.
 Bloch *I* 290.
 Bloch, H. S. *I* 243, 244.
 Bloemer, A. *II* 137.
 Blom, A. V. *II* 303.
 Blomquist, A. T. *II* 131, 268.
 Blomqvist, G. H. *II* 557.
 Blomstrand, C. W. *I* 227.
 Blondeau, J. *II* 206.
 Bloom, J. *II* 349.
 Blount, A. L. *I* 386; *II* 635.
 Blümer, E. *II* 221.
 Blümlein, F. *I* 182.
 Blumann, A. *I* 252, 498.
 Blum-Bergmann, O. *II* 410.
 Blumberg, P. *II* 295.
 Blumberger, J. S. P. *I* 596.
 Blumenfeld, S. *II* 392.
 Blumenthal, E. *I* 51.
 Blunck, F. H. *I* 386; *II* 514.
 Boatner, Ch. *II* 132.
 Bobranski, B. *II* 595, 599.
 Bock, H. *II* 560, 568.
 Bock, W. *I* 156, 159.
 Bockemüller, W. *I* 83, 84, 163, 167, 493, 503; *II* 12, 13, 22, 227, 228, 238, 239.
 Bodenbender, H. G. *II* 391.
 Bodendorf, K. *I* 86, 89, 104, 146, 170, 200, 596; *II* 364, 446.
 Bodenstein, M. *I* 5, 144, 145, 579, 778; *II* 18, 19.
 Bodforss, S. *I* 262.
 Bodroux, D. *II* 261, 352, 448.
 Boecking *II* 353.
 Bödler *II* 132.
 Boedtker, E. *II* 275.
 Böeseken, J. *I* 25, 76, 77, 79, 80, 87, 88, 100, 101, 103, 104, 153, 157, 159, 206, 210, 360, 402, 591, 595, 596, 597, 598, 599, 684, 815; *II* 189, 212, 351, 473, 477, 490, 520.
 Bögemann, M. *II* 105, 569 bis 583, 570.
 Böhme, H. *I* 24, 86, 89, 104, 200; *II* 248.
 Bömer, A. *II* 636.
 Boehner, R. S. *II* 179.
 Boer, J. H. de *II* 522.
 Börner, K. *II* 80.
 Böslér, M. *II* 382.
 Boeslneck, P. *II* 362.
 Bötters, O. *I* 602.
 Böttcher, B. *I* 268.
 Böttlinger, C. *II* 415.
 Bogatschewa, H. J. *I* 798.
 Bogatyrew, P. M. *I* 151.
 Bogdanow, M. I. *II* 277.
 Bogdanow, S. W. *II* 287.
 Bogdanowa, A. W. *II* 380.
 Bogdanowskaja, R. *II* 125.
 Bogert, M. T. *I* 810; *II* 356, 409, 410.
 Bogojawlenski, A. *II* 317.
 Bohn, R. *II* 496.
 Bohr, N. *I* 15.
 Bois de Chesne, E. *II* 534, 538, 539.
 Boivin, A. *II* 604.
 Bojanowski, J. *I* 449.
 Bolin, I. *I* 60, 527.
 Bolinger, E. D. *I* 7; *II* 191.
 Bolland, I. L. *I* 122, 125, 127.
 Bolschuchin, A. I. *I* 251.
 Bolton, *II* 636.
 Bolz, K. *I* 512, 547.
 Bommer, M. *II* 448, 457.
 Bond, H. A. *II* 13.
 Bondy, H. F. *I* 150.
 Bone, W. A. *I* 147, 148, 204, 205, 551, 557, 582, 739.
 Bongartz, J. *II* 282.
 Bonham, L. J. *II* 166.
 Bonhoeffer, K. F. *I* 7, 21, 23, 27, 40, 45, 47, 207, 812; *II* 364.
 Boomer, H. E. *II* 163.
 Boord, C. E. *II* 572, 581.
 Boorman, E. J. *I* 270; *II* 27, 31, 98, 99.
 Boppel, H. *II* 295.
 Borchardt, G. T. *I* 199, 235.
 Borgman, A. *I* 331.
 Borgmann, I. *I* 236, 377.
 Borgstrom, P. *II* 129.
 Borinski, W. *I* 219.
 Borissow, A. E. *I* 610.
 Bork, A. *II* 156, 166, 169.
 Borkowsky, F. *II* 350, 376, 438.
 Born, G. *II* 200.
 Borodine, J. *II* 239.
 Borsche, E. *I* 272.
 Borsche, W. *II* 240, 251, 283, 284, 288, 417, 437, 446, 451, 457, 461, 505.
 Bosch, C. *II* 615, 628, 629, 630.
 Bossert, K. *I* 142.
 Boßhard, E. *I* 197.
 Bossi, A. L. *I* 403.
 Bottema, J. A. *II* 113.
 Bouchardat, G. *I* 420.
 Boudet, F. *I* 215.
 Bougault, J. *I* 234; *II* 114, 356, 376, 415, 418, 420, 425.
 Bourguel, M. *I* 241, 681, 752.
 Bourgnignon, A. *I* 703.
 Bouveault, L. *I* 177, 214, 268, 724; *II* 156, 169, 200, 254, 431, 460.

- Bowden, E. *I* 726; *II* 405.
 Bowe, L. *I* 27.
 Boyd, W. J. *II* 434.
 Boye, E. *I* 450.
 Braake, B. H. J. *ter I* 206.
 Brachin, M. *II* 88.
 Bradbrook, A. F. *II* 144.
 Bradfield, A. E. *I* 289.
 Bradley, W. *I* 38; *II* 453.
 Bradsher, C. K. *II* 410, 414.
 Bradstreet, R. B. *II* 609, 610.
 Brady, F. *I* 260, 788.
 Brady, O. L. *I* 221, 222, 223, 224, 283; *II* 270, 278.
 Bräuer, R. *II* 214.
 Branch, G. E. K. *I* 31, 37.
 Brand, E. *I* 298; *II* 324.
 Brand, H. *I* 792.
 Brandes, O. L. *I* 368.
 Braude, F. *II* 373.
 Brauer, G. *I* 551, 587.
 Braun, B. *II* 200.
 Braun, G. *I* 598, 599.
 Braun, J. v. *I* 191, 230, 250, 272, 274, 286, 443, 694, 698, 699, 701, 702, 703, 707, 715; *II* 280, 284, 298, 362, 412, 420, 477, 478, 482.
 Braune, H. *II* 191.
 Brauns, F. *I* 199.
 Bray, W. C. *I* 6.
 Brazier, S. A. *II* 577, 580, 581.
 Breckenridge, J. G. *I* 227.
 Breckpot, R. *II* 122.
 Bredereck, H. *I* 225, 277, 358, 368, 371, 375, 444, *II* 331, 405, 408, 435, 491.
 Bredig, G. *I* 8, 188, 198, 554, 579, 580, 601, 640; *II* 52, 53, 178, 191, 215, 383, 390, 547, 548, 550, 607, 611, 612.
 Bredt, J. *I* 209, 252, 264, 267, 270; *II* 190, 269, 279, 334, 336, 356, 441.
 Breitenbach, H. L. *I* 159, 338, 339, 342, 343.
 Breitenbach, J. W. *I* 32, 155, 156, 159, 304—343, 305, 314, 316, 317, 319, 324, 325, 333, 338, 339, 341, 342, 343, 350, 393, 433, 434, 435, 438, 454.
 Brendlein, H. *II* 629.
 Brennecke, W. *I* 629, 630.
 Brenschede, W. *II* 19, 218.
 Brescia, F. *I* 24, 53, 54.
 Breslow, D. S. *II* 439.
 Bretschneider, H. *I* 113, 114, 115, 131, 769.
 Breuer, A. *II* 199, 382.
 Breusch, F. *I* 440.
 Brezinski, L. P. *II* 94.
 Bridger, Ch. J. *II* 45.
 Bridgman, P. W. *I* 402, 422, 448.
 Briggs, S. H. C. *II* 329.
 Bright, W. L. *I* 13.
 Brigl, P. *II* 255, 312.
 Brill, J. L. *II* 79.
 Brill, R. *I* 553; *II* 59.
 Briner, E. *I* 6, 148, 313; *II* 167, 264, 294.
 Brinkman, R. *I* 6.
 Briscoe, H. T. *I* 13, 46.
 Brittner, K. *II* 526.
 Britton, E. C. *II* 130.
 Broche, C. *I* 409.
 Brochet, A. *I* 706, 707, 708, 733; *II* 352.
 Broderick, A. E. *I* 26, 639.
 Brodie, B. *I* 400.
 Brodkorb, F. *II* 66, 79.
 Brönsted, J. N. *I* 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 23, 45, 211.
 Brogan, F. *II* 439.
 Broglin, J. N. *II* 106.
 Bromberg, O. *I* 207.
 Broniatowski, H. *I* 515.
 Bron-Stalet, J. *II* 294.
 Brookman, E. F. *I* 155, 318, 319, 321, 323, 327, 436, 455.
 Brooks, A. E. *II* 545.
 Brooks, B. T. *I* 97, 367, 372, 380, 384, 395, 397, 433, 442, 443, 451, 465; *II* 38, 40, 41, 115, 117.
 Brose, W. *II* 369.
 Broun, A. S. *II* 568.
 Brown, A. B. *II* 160, 167, 264.
 Brown, B. M. *II* 318.
 Brown, H. C. *I* 165, 168; *II* 237, 244, 287.
 Brown, J. F. *I* 12.
 Brown, J. H. *II* 103.
 Brown, J. W. *II* 601, 607, 611, 612.
 Brown, O. W. *I* 734, 735, 736.
 Brown, R. E. *II* 130.
 Brown, R. F. *II* 204.
 Brown, R. L. *I* 741; *II* 45, 393.
 Brown, W. H. *II* 146.
 Browning, C. H. *II* 555.
 Browning, E. *II* 392.
 Bruce, J. *I* 683.
 Bruce, R. N. *I* 676.
 Bruce, W. F. *I* 223.
 Bruck, R. *I* 611.
 Bruckner, V. *I* 298.
 Brückner, H. *I* 557, 559, 560, 564, 565, 566, 567, 577, 578, 583, 584, 585, 586; *II* 118, 232.
 Brüggemann, R. *II* 460.
 Brühl, J. W. *I* 783; *II* 130, 235, 321, 458.
 Brünnger, H. *I* 759, 769.
 Brugger, W. *I* 104.
 Brumshagen, W. *I* 148.
 Brunck, O. *II* 596.
 Brunel, R. F. *I* 255; *II* 37, 40.
 Bruner, L. *I* 83, 84, 218; *II* 13.
 Bruni, G. *I* 191; *II* 571, 572, 578, 579, 580, 581.
 Brunken, J. *I* 144, 500.
 Brunner, C. *II* 381.
 Brunner, E. *I* 65.
 Brunner, H. *I* 352, 380.
 Brunner, K. *I* 277; *II* 390.
 Brunner, M. *I* 158, 339, 377, 390, 406, 434, 442, 446, 702.
 Bruns, E. *II* 273.
 Brus, G. *II* 96.
 Bruson, H. A. *I* 328, 430, 446; *II* 531.
 Brussow, J. *I* 615.
 Bruun, J. H. *II* 595.
 Bruylants, G. *II* 382.
 Bruylants, P. *I* 215, 232; *II* 78.
 Brykner, V. O. *I* 210.
 Bucher, J. E. *II* 88, 361.
 Bucherer, H. Th. *I* 287; *II* 254, 265.
 Buchner, E. *I* 254; *II* 500.
 Buck, J. S. *I* 267, 762; *II* 330.
 Buckler, E. J. *I* 401.
 Buckow, W. *II* 504.
 Buddenberg, O. *I* 284.
 Budnitzky, S. *I* 271.
 Büchner, E. *I* 94, 603; *II* 504.
 Büll, R. *I* 214.
 Bülow, C. *I* 301; *II* 420.
 Bürger, K. *II* 594, 600, 601.
 Bütefisch, H. *II* 19, 625, 629, 630.
 Bullard, E. F. *II* 72.
 Bullock, J. L. *II* 502.
 Bumm, E. *I* 762.
 Bund, E. *I* 759.
 Bundesmann, H. *I* 275, 282.
 Bunge, W. *I* 610.
 Bunte, H. *II* 171.
 Bureš, E. *II* 523.
 Burgen, P. *II* 69.
 Burger, A. *I* 276, 700; *II* 438, 486, 502.
 Burgers, W. G. *I* 198.
 Burgess, H. *I* 227.

- Burgin, J. *II* 634.
 Burk, R. E. *I* 316, 317, 349, 402; *II* 41.
 Burke, W. J. *II* 107.
 Burkhardt, G. N. *II* 32, 111, 433.
 Burkhardt, K. *II* 375.
 Burneleit, W. *I* 91; *II* 499, 501.
 Burnett, R. Le G. *I* 400.
 Burnley, M. C. *II* 355.
 Burns, H. *I* 196.
 Burr, G. O. *I* 216.
 Burrows, G. H. *I* 690.
 Burton, H. *I* 753; *II* 451, 461.
 Burwell jun., R. L. *I* 193, 202.
 Busch, A. *II* 261.
 Busch, M. *I* 144, 222, 225, 301, 302, 303, 533, 771, 772; *II* 612, 613.
 Businelli, G. *I* 197.
 Butenandt, A. *I* 760, 769; *II* 436.
 Butescu, D. *II* 594, 597, 601.
 Butler, J. A. V. *I* 23, 24, 54.
 Butlerow, A. *I* 351, 355, 360, 364, 373, 374; *II* 41, 241, 327, 387, 427.
 Butenberg, W. P. *II* 62.
 Byrne, B. J. *I* 739; *II* 162.
 Byrnes, C. B. *I* 551, 569, 575.
 Bytebier, A. *II* 540.

 Cabanac, M. *II* 182.
 Cadenbach, G. *II* 228, 232.
 Cadin, E. F. *I* 204.
 Cadwell *II* 571, 572.
 Cady, G. H. *II* 545.
 Cahill, W. M. *I* 94; *II* 261.
 Cahours, A. *I* 227, 442; *II* 303, 329.
 Calcott, W. S. *I* 405, 460; *II* 352, 353, 354, 405, 406, 411, 469.
 Calderaro, E. *II* 266.
 Caldin, E. F. *I* 12.
 Caldwell, G. C. *I* 216.
 Caldwell, R. J. *I* 206.
 Caldwell, W. T. *II* 380.
 Calhoun, J. M. *I* 406.
 Calingaert, G. *I* 242.
 Callan, T. P. *I* 592, 593.
 Callendar, H. L. *I* 147, 552.
 Calloway, N. O. *II* 355.
 Calvery, H. O. *II* 242.
 Calvet, F. *II* 417.
 Cameron, A. *I* 212.
 Cameron, A. E. *II* 320.
 Cameron, F. K. *II* 300.
 Cameron, J. L. *I* 784.

 Camperdou, J. *II* 507, 513, 514.
 Campbell, A. J. R. *I* 206.
 Campbell, A. N. *I* 206.
 Campbell, B. K. *II* 366.
 Campbell, H. N. *II* 182.
 Campbell, K. N. *II* 62, 366.
 Campbell, W. R. *II* 610.
 Camps, R. *II* 273.
 Cannan, R. K. *I* 521.
 Canneri, G. *I* 553.
 Cannizzaro, St. *I* 20, 399, 620, 809, 810, 811, 812, 813; *II* 69, 324, 369.
 Cannon, L. T. *I* 253.
 Cantuniari, I. P. *I* 241, 245; *II* 474, 479, 487.
 Cantzler, A. *II* 190, 503.
 Caragea, St. P. *II* 131.
 Carceller, J. *I* 148.
 Carius, L. *II* 339, 602, 603.
 Carl, R. W. *II* 353, 354.
 Carlin, J. C. *II* 393.
 Carman, P. C. *I* 596.
 Carlson, G. H. *I* 195, 198.
 Carmody, D. R. *I* 386, 396, 421.
 Carothers, W. H. *I* 121, 258, 339, 349, 417, 426, 429, 460, 461, 467, 468, 640, 729; *II* 29, 30, 35, 36, 89, 113, 333, 544, 545, 642.
 Carpenter, G. B. *II* 53, 393.
 Carpenter, L. L. *I* 98.
 Carrara, G. *II* 144.
 Carrasco, O. *II* 494.
 Carré, P. *I* 791; *II* 243.
 Carrick, L. L. *II* 532.
 Carrico, J. L. *I* 166.
 Carrusco, O. *I* 701.
 Carruthers, J. E. *I* 156, 399, 400.
 Carswell, T. S. *I* 736.
 Carter, A. S. *I* 405, 460; *II* 64.
 Carter, G. Ph. *I* 220.
 Carter, J. St. *I* 45, 49.
 Carter, N. M. *II* 309.
 Carter, S. R. *II* 52, 178.
 Carton jr., B. *I* 250.
 Casardi, E. *II* 466.
 Caspar, E. *II* 448.
 Castille, A. *I* 655, 656.
 Castner, W. *II* 378.
 Cathala, J. *II* 19.
 Cathcart, W. H. *I* 46.
 Cattaneo, P. *II* 434.
 Cattini, E. *I* 543.
 Caudri, J. F. M. *II* 343.
 Caulfield, T. H. *II* 598.
 Cauquil, G. *II* 203.
 Cazeneuve, P. *II* 214.
 Cederquist, K. N. *II* 509, 510.

 Čelcova, M. A. *I* 243.
 Cerchez, V. *II* 295.
 Chablay, E. *II* 258.
 Chaffette, M. *II* 45.
 Chakravarty, J. N. *I* 619; *II* 163.
 Challenger, Fr. *II* 107.
 Chalmers, W. *I* 391.
 Chamberlain jr., L. C. *II* 22, 23.
 Chambers, Th. S. *I* 244.
 Chambers, V. J. *II* 360.
 Chance, B. *I* 6.
 Chandrasena, J. P. C. *I* 599.
 Chang, Ch. T. *II* 594, 598.
 Chang, D. Y. *II* 135.
 Chapman, A. T. *I* 166.
 Chapman, A. W. *I* 71, 85, 282, 289, 296, 302.
 Chapman, D. L. *II* 19.
 Chapman, E. T. *II* 606.
 Chardonnens, L. *II* 429.
 Charlton, R. W. *I* 247, 249; *II* 49.
 Chatt, J. *II* 143.
 Chattaway, F. D. *I* 279, 280, 289, 402; *II* 321, 377, 380, 412, 417.
 Chatterjee, N. N. *I* 254; *II* 228.
 Chavanne, G. *I* 214; *II* 510, 512, 603, 604, 605.
 Cheetham, K. H. *I* 276.
 Chiavis, C. *I* 701.
 Child, W. C. *I* 811; *II* 324.
 Chilikina, E. *I* 317, 320.
 Chilikina, J. *I* 429.
 Chittenden, F. D. *I* 422.
 Chittum, J. W. *I* 599.
 Chochohwa, E. G. *I* 609.
 Chopin *II* 475.
 Chou, Liang-Han *I* 221, 222, 276.
 Chovin, P. *I* 1, 484, 486, 487.
 Chow, B. F. *I* 511.
 Chowdhuri, T. *I* 737.
 Christ, R. E. *II* 461.
 Christensen, B. E. *II* 603.
 Christensen, C. J. *I* 591.
 Christiansen, J. A. *I* 5, 486, 502; *II* 19.
 Christianssen, L. C. *I* 128, 416.
 Christman, C. C. *I* 815.
 Christoff, A. *I* 635.
 Chrometzka, F. *I* 142.
 Chrutzki, N. *II* 195.
 Church, J. M. *I* 373.
 Church, M. G. *I* 29.
 Chutoretzkaja, S. N. *II* 506.
 Chwala, A. *I* 591.
 Chydenius, C. W. *I* 231.

- Ciamician, G. *I* 218, 222, 230, 252, 253, 285, 288, 442, 443, 445; *II* 235.
 Cioranescu, E. *I* 245.
 Ciskowski, J. M. *I* 90, 98.
 Ciusa, R. *I* 222, 282.
 Claasz, M. *I* 807; *II* 283.
 Claborn, H. V. *II* 80.
 Claësson, P., s. unter Klason, P.
 Claisen, L. *I* 20, 21, 93, 229, 230, 265, 270, 271, 272, 273, 275, 810, 811; *II* 29, 51, 76, 77, 78, 215, 216, 233, 266, 275, 282, 295, 305, 308, 309, 323, 328, 329, 334, 353, 370, 390, 436, 441, 446, 449, 458, 459, 460, 465, 466.
 Clancy, J. C. *II* 221.
 Clapp, D. B. *II* 435.
 Clar, E. *I* 407; *II* 420, 483.
 Clark, C. H. D. *II* 178.
 Clark, C. K. *I* 568.
 Clark, L. M. *II* 467.
 Clark, R. H. *I* 257.
 Clarke, H. T. *I* 603.
 Claus, A. *II* 305, 356.
 Clausen, J. F. *I* 766.
 Clement, H. *II* 135.
 Clemo, G. R. *I* 406; *II* 429, 558.
 Cleve, P. T. *I* 288.
 Clibbens, D. A. *I* 8; *II* 381.
 Cloëz, C. *II* 69, 359.
 Cloke, J. B. *II* 68.
 Close, H. W. *I* 26.
 Clusius, K. *II* 180, 218.
 Coats, R. R. *I* 295.
 Coblentz, W. W. *I* 312.
 Cocker, W. *II* 32.
 Cocora, D. *I* 234.
 Cocosinschi, Al. St. *I* 559, 614.
 Coe, M. R. *I* 149.
 Coffin, C. C. *II* 167.
 Coffman, D. D. *I* 429; *II* 36.
 Cofmann *II* 238.
 Cogan, H. D. *I* 476.
 Cogan, M. *II* 376.
 Cohen, F. L. *I* 272.
 Cohen, J. B. *II* 230.
 Cohen, W. D. *I* 295.
 Cohn, G. *II* 19.
 Cohn, P. *I* 285, 287.
 Coke, B. E. *I* 573, 577.
 Colbort, J. C. *II* 296.
 Colby, Ch. E. *II* 490.
 Cole, W. *II* 210, 433.
 Coleman, D. A. *II* 610.
 Coleman, G. H. *II* 34, 91, 94, 235, 267.
 Colgate, R. T. *II* 52.
 Colin, H. *I* 502.
 Collin, A. *II* 273, 274.
 Collins, A. M. *I* 339; *II* 29, 30, 35, 36.
 Colman, J. *I* 289; *II* 485.
 Colonge, J. *II* 364, 373, 374.
 Colonius, H. *I* 122; *II* 128.
 Colowick, S. P. *I* 296.
 Colson, A. *II* 183, 237, 515.
 Colthoff, P. J. G. *I* 390.
 Combes, A. *I* 88.
 Comstock, W. J. *I* 280, 283.
 Conant, J. B. *I* 195, 198, 314, 320, 339, 393, 402, 422, 448, 466, 774; *II* 105, 454.
 Conaway, R. Fr. *II* 64, 65, 124.
 Congehl, M. *II* 384.
 Conn, B. *II* 349.
 Conn, J. B. *I* 164.
 Connor, R. *I* 38, 674, 675, 687; *II* 211, 348, 349.
 Conover, C. *II* 647.
 Conrad, L. *II* 82, 122.
 Conrad, M. *II* 236, 450.
 Conray, J. T. *II* 648.
 Conroy, J. T. *II* 509.
 Constable, F. H. *I* 267, 619, 680, 705, 706; *II* 175.
 Contardi, A. *II* 273, 278, 591.
 Conzetti, A. *II* 419.
 Cook, A. H. *I* 226, 497, 499, 506, 592; *II* 145.
 Cook, J. W. *II* 356, 409, 410, 416, 483, 486.
 Cook, O. W. *II* 360.
 Cooke jr., H. G. *I* 324, 325.
 Coolidge, C. *II* 575.
 Cooper, K. A. *I* 16, 29, 31.
 Cope, A. C. *I* 234, 239; *II* 364, 442.
 Copenhagen, J. E. *II* 241.
 Coppens, A. *II* 287.
 Cordier, P. *II* 371, 376.
 Cordillot *I* 598.
 Cori, C. F. *I* 296.
 Cori, G. T. *I* 296.
 Cornell, E. F. *II* 127.
 Cornelson, A. *II* 434.
 Cornillot, A. *II* 361.
 Cornubert, R. *I* 203, 708; *II* 371.
 Corpi, K. *II* 635.
 Corse, J. *I* 266, 765.
 Corson, B. B. *I* 358, 360, 364, 365, 372, 385, 388; *II* 73, 352.
 Corstophine, R. H. *II* 374.
 Corwin, A. H. *II* 414.
 Costeanu, N. D. *I* 559.
 Cotani, I. *I* 182.
 Coulson, E. H. *I* 234.
 Coulthard, Ch. E. *I* 276, 277.
 Courtauld, S. L. *I* 206.
 Courtel, R. *I* 681.
 Courtot, C. *I* 452, 763; *II* 281, 285, 373, 420, 435.
 Coutelle, G. *I* 750, 762.
 Couturier, F. *II* 174.
 Covert, L. W. *I* 669, 670.
 Cowan, J. C. *I* 311, 454.
 Cowdrey, W. A. *I* 29, 53, 201.
 Cox, E. H. *I* 92, 276, 277.
 Cox, R. F. B. *II* 455, 456, 462.
 Coyner, E. C. *II* 31.
 Cozzi, D. *I* 553; *II* 516.
 Crafts, M. J. *I* 34; *II* 220, 279, 283, 294, 355, 357, 379, 381, 400, 402, 421, 422, 425, 473, 476, 477, 479, 480, 483, 486, 488, 489, 490, 495, 520.
 Craig, L. M. *I* 701.
 Cramer, C. *I* 223; *II* 249.
 Cramer, G. *II* 336.
 Cramer, H. I. *I* 687.
 Cramer, P. L. *I* 381, 702.
 Crann, Th. W. *I* 45.
 Cranor, D. F. *II* 571.
 Crasselli *II* 571.
 Craven, E. C. *I* 367, 376; *II* 41.
 Crawford, H. M. *II* 356.
 Crawford, J. W. Cr. *II* 66.
 Crawley, B. *I* 676, 748.
 Craxford, S. R. *II* 631.
 Creighton, H. J. M. *I* 188; *II* 215.
 Cremer, E. *II* 163.
 Cressman, H. W. J. *II* 358.
 Cretscher, L. H. *II* 448, 451.
 Crewdson, M. S. *II* 130.
 Criegee, R. *I* 143, 497, 540, 588—604, 594, 598, 603; *II* 204.
 Crismer, L. *II* 78, 328.
 Crockert, J. C. *I* 24, 37; *II* 253.
 Crössmann, F. *I* 127, 134; *II* 128, 429.
 Crofts, J. M. *I* 591.
 Cronjé, J. *I* 371; *II* 634.
 Crook, J. H. *II* 276.
 Crooks jr., H. M. *I* 381.
 Cross, C. F. *I* 591.
 Cross, W. E. *II* 230.
 Crossley, A. W. *I* 684; *II* 189, 270.
 Crouzet, J. *I* 499.
 Croxall, W. J. *II* 95, 353, 407.
 Crozier, R. N. *I* 391, 402, 419, 420, 421, 425.
 Cruse, K. *I* 2.
 Cryer, J. *II* 480.

- Csányi, W. (Halden, W.)
 I 276, 277.
 Csensy, R. *II* 354.
 Csürös, Z. *II* 313.
 Culemeyer, K. *II* 123.
 Culmann, C. *II* 503.
 Cumming, W. M. *I* 285.
 Cunnington, A. V. *II* 360.
 Cupery, M. E. *I* 460.
 Curtius, Th. *I* 20, 28, 278,
 291; *II* 190, 191, 268.
 Cusa, N. W. *II* 132.
 Cusmano, G. *I* 225, 284,
 543, 648.
 Custers, J. F. H. *II* 522.
 Custis, H. H. *II* 229.
 Cuthbertson, A. C. *I* 157,
 320, 322, 323, 391, 392,
 393.
 Czadek, K. *II* 501.

 Daege, H. M. *II* 397.
 Dafert, F. W. *II* 608.
 Dafert, O. A. *II* 138.
 Dains, F. B. *II* 296.
 Dakin, H. D. *I* 199, 206,
 591; *II* 607.
 Dale, J. K. *II* 312, 320.
 Dalfsen, J. van *I* 160; *II* 33.
 Dally, M. *II* 392.
 Dalmer, O. *II* 641.
 Damiens, A. *II* 117, 119.
 Damm, P. *I* 432.
 Damond, E. *II* 137.
 Danckwardt, P. *II* 221.
 Danckwerts, P. V. *I* 12, 280.
 Danckwortt, P. *II* 362.
 Daniel, W. *I* 604; *II* 57.
 Daniels, G. H. *II* 380, 437.
 Danilow, N. F. *I* 814.
 Danilow, S. *I* 208, 251, 262.
 Danilow, S. N. *I* 814.
 Danischewski, S. *II* 558.
 Dankow, P. D. *I* 413.
 Danneel, R. *I* 767.
 Dannehl, M. *II* 397.
 Darapsky, A. *II* 336, 499.
 Darcet, F. *II* 339.
 Darmon, M. *I* 262.
 Darrin, M. *II* 509.
 Darzens, G. *I* 103, 717; *II*
 243, 272, 355, 377.
 Das, B. K. *I* 254.
 Daschkewitsch, B. N. *II*
 160.
 Datta, R. L. *II* 228, 236,
 245, 246.
 Datta, S. C. *I* 39, 52, 53, 54.
 Davidson, D. *I* 810; *II* 356,
 409, 410.
 Davies, C. B. *I* 414.
 Davies, G. *I* 328.
 Davies, W. *I* 148.
 Davies, W. C. *II* 139.
 Davis, C. C. *II* 569, 570, 574.
 Davis, C. F. *II* 609.
 Davis, G. T. *II* 322.
 Davis, H. S. *II* 41, 94.
 Davis, S. J. *I* 478.
 Davis, W. R. *I* 153, 154.
 Davy, H. *I* 550.
 Dawankow, A. B. *I* 603.
 Dawson, H. M. *I* 45, 49, 54,
 58, 59, 280; *II* 227, 228,
 327.
 Day, A. R. *I* 559, 562; *II* 49.
 Day, D. T. *I* 355.
 Day, J. N. E. *I* 39, 52, 53,
 54.
 Deacon, H. *I* 550; *II* 615,
 649.
 Dean, E. W. *I* 55.
 Dean, N. C. *I* 45, 58, 59.
 Deanesly, R. M. *II* 233.
 Debierne, A. *I* 202.
 Degering, E. F. *I* 524.
 Dehn, W. M. *I* 248.
 Debray, H. *II* 178.
 Debus, H. *I* 624, 810.
 Debye, P. *I* 16, 69, 311.
 Dec, J. *I* 324, 325.
 Décombe, J. *I* 265; *II* 367,
 368.
 Degener, P. *II* 254.
 Deichler, Ch. *I* 601.
 Deilmann, K.-O. *I* 603, 604.
 Deinert, J. *II* 68.
 Delaby, R. *I* 267, 268; *II*
 164.
 Delacre, M. *II* 200.
 Delange, R. *II* 64, 469.
 Delbanco, A. *I* 2, 13.
 Delbrück, K. *I* 254.
 Delépine, M. *I* 236, 239,
 810; *II* 285, 307, 608.
 Delfs, D. *II* 465.
 Delisle, A. *I* 219, 233; *II*
 375.
 Delzowa, N. *I* 692.
 Demarçay, E. *I* 215.
 Demjanow, N. *II* 254, 300.
 Demme, E. *I* 580.
 Demolis, A. *I* 148.
 Demuth, W. *I* 303.
 Dengg, R. *II* 497.
 Dengler, L. *II* 435.
 Denigès, G. *I* 592.
 Deninger, A. *II* 276.
 Denis, W. *I* 810.
 Denissenko, J. I. *II* 177.
 Dennler, W. S. *I* 195.
 Dennstedt, M. *I* 432, 558,
 563, 564, 565, 572; *II*
 586, 588, 592, 593, 594,
 595, 597, 598, 599.
 Denoon, C. E. *I* 310, 391.
 Dent, C. E. *II* 144.
 Depew, H. A. *II* 580.
 Derick, C. G. *I* 285; *II* 300.
 Dersch, F. *I* 412.
 Desai, R. O. *II* 259, 395.
 Descudé, M. *II* 304.
 Desgrez, A. *II* 93.
 Desmots, H. *II* 366.
 Despahande, S. S. *II* 558.
 Desparmet, E. *I* 360, 374.
 Dessaignes, V. *I* 206.
 Desvergnès, L. *II* 270.
 Dethanow, V. *II* 21.
 Deulofeu, V. *II* 434.
 Deutsch, A. *II* 337.
 Deutsch, H. *II* 85, 103, 477.
 Deux, Y. *I* 262.
 Deville, H. Sainte Claire *II*
 178.
 Devos, C. *I* 408.
 Dey, M. L. *II* 286.
 Dexter, J. *II* 139, 140.
 Dhar, N. R. *I* 279, 400; *II*
 229, 388, 567.
 Dhar, S. N. *II* 245.
 Diakanowa-Schulz, L. N.
 II 140.
 Dick, J. *II* 97, 230.
 Dickhäuser *I* 156.
 Dickinson, A. H. *I* 236, 237.
 Dickinson, R. G. *I* 166, 214,
 217.
 Diebold, H. *I* 445, 450, 469.
 Dieckmann, J. I. *II* 44.
 Dieckmann, W. *I* 265, 270,
 275, 777; *II* 71, 80, 81,
 82, 396, 448, 449, 453,
 455, 457, 459, 460.
 Diederichsen, J. *I* 272.
 Dieffenbach, O. *I* 584.
 Diels, O. *I* 284, 290, 409,
 423, 430, 451, 456, 457,
 460, 462, 472, 737, 760,
 800; *II* 295, 330, 339,
 349, 390, 465.
 Diel, H. *II* 293.
 Dierksen, J. *II* 15.
 Diesbach, H. v. *II* 339.
 Dieterle, H. *II* 603.
 Dietz, Emma M. *II* 420.
 Dietz, W. *I* 144, 533; *II* 178.
 Dijk, J. A. van *I* 472.
 Dijken, B. van *I* 55.
 Dilthey, W. *I* 88, 101, 102,
 183, 278, 299; *II* 434,
 438, 446, 482.
 Dimroth, K. *II* 366, 433.
 Dimroth, O. *I* 169, 291, 292,
 302, 342, 593, 601, 602,
 780, 781; *II* 12, 13, 141,
 192, 238, 561, 595.
 Dinaburskaja, B. *II* 125.
 Dinelli, D. *I* 432, 603.
 Dinesmann, Ad. *II* 380.
 Dingemans, P. *I* 528.
 Dinger, G. *I* 255.
 Dinglinger, A. *I* 308.
 Dingwall, A. *I* 10.
 Dirr, K. *II* 253.

- Dirschel, W. *II* 385, 386.
 Dittrich, E. *II* 118, 627.
 Dittrich, M. *I* 224.
 Ditz, E. *I* 408.
 Ditz, H. *I* 601.
 Diwocky, F. F. *I* 639.
 Dixon, A. E. *I* 302; *II* 537.
 Dixon, M. *I* 518, 519.
 Dobbin, L. *II* 246.
 Dobromysslowa, A. W. *I* 416, 470.
 Dobrovolny, F. J. *II* 595.
 Dod, K. *II* 14.
 Dodds, E. C. *I* 755.
 Dodé, M. *I* 369.
 Dodge, B. F. *I* 741; *II* 44, 162.
 Dodge, F. D. *I* 282.
 Döbereiner, J. W. *I* 550; *II* 326, 587, 593.
 Doebner, O. *I* 253; *II* 472, 473, 483, 562.
 Dörken, A. *I* 195.
 Dörpinghaus, Th. *I* 197.
 Doeuve, J. *I* 269.
 Dogadkin, B. A. *I* 416, 470.
 Dohse, H. *I* 630; *II* 156, 160, 162, 165, 166, 168, 169, 181, 623.
 Dojarenko, M. *I* 235, 244; *II* 177.
 Dolch, P. *II* 628.
 Dolgopolski, J. M. *II* 36, 90, 104.
 Dolgow, B. N. *I* 618, 619; *II* 324.
 Dolique, R. *II* 178.
 Doll, W. *I* 64.
 Dollfus, W. *I* 223.
 Dombrowski, A. *II* 380.
 Dominik, W. *II* 499.
 Dominikiewicz, M. *I* 707.
 Domnin, N. A. *I* 395.
 Donleavy, J. J. *I* 451; *II* 263.
 Dore, W. H. *I* 403.
 Dorée, Ch. *I* 210.
 Dornow, A. *II* 469.
 Dornsaft, H. *II* 376.
 Doroganevskaja, E. A. *II* 16.
 Dorrer, E. *I* 103, 444, 445; *II* 356, 488.
 Dorrer, O. *II* 101.
 Dorris, Th. B. *II* 92, 93, 95, 101, 104, 352, 353.
 Dostal, H. *I* 448.
 Dougherty, G. *I* 85, 101, 104, 284, 688, 689; *II* 279.
 Douris, R. *I* 268.
 Dow, H. H. *II* 16.
 Dowgelewitsch, N. *I* 245.
 Downes, H. C. *I* 13.
 Downing, F. B. *I* 405, 460.
 Downs, C. R. *I* 555,
 Doyal, H. A. *I* 735.
 Drăgan, A. *I* 242; *II* 494.
 Drake, N. L. *I* 372, 380, 383; *II* 437.
 Dreger, E. E. *I* 603.
 Dreher, E. *I* 439, 440, 442, 463.
 Dreisbach, R. R. *II* 117, 352.
 Drew, H. D. K. *I* 576; *II* 449, 457.
 Drewsen, V. *II* 371.
 Dreyer, F. *I* 298.
 Dreyfus, H. *II* 42, 43, 47, 48, 53, 59, 60, 94, 102, 382, 393.
 Drinkwater, J. W. *I* 147.
 Drummond, A. A. *II* 521, 524, 525.
 Dubinin, B. M. *II* 416.
 Dubosc, A. *II* 575.
 Duboux, M. *I* 7, 27; *II* 191.
 Dubrunfaut, A. P. *I* 41.
 Dubský, J. V. *I* 521.
 Dudley, H. W. *I* 199.
 Dürr, F. *II* 616.
 Dützmänn, A. *I* 75.
 Duez, G. *I* 220.
 Duff, D. A. *II* 349, 356.
 Duffey, H. R. *II* 107.
 Dufraisse, Ch. *I* 1, 144, 168, 214, 215, 263, 339, 349, 390, 431, 484, 486, 487; *II* 422.
 Dulou, R. *I* 594; *II* 365.
 Dumas, J. *I* 620, 621.
 Dumas, J. B. *II* 589, 596.
 Dumazert, Chr. *II* 610.
 Dumoulin, J.-M. *I* 267; *II* 175.
 Dunant, G. *II* 18.
 Duncan, R. A. *I* 509.
 Dunkel, M. *I* 776; *II* 504.
 Dunlap, L. H. *I* 477.
 Dunn, F. P. *I* 221, 222, 283.
 Dunsby, A. N. *I* 561, 641.
 Dunstan, A. E. *I* 221, 386, 387; *II* 348, 635.
 Dunstan, W. R. *I* 283, 403.
 Dunton, F. G. *I* 576.
 Dupont, G. *I* 248, 261, 497, 499, 500, 594, 638, 669, 670, 671, 681; *II* 366.
 Dupuis, P. *II* 304.
 Durland, J. R. *I* 700.
 Durrans, Th. H. *II* 236.
 Dutoit, P. *I* 222.
 Dutt, N. Ch. *II* 230, 440.
 Dutton, G. R. *II* 298.
 Duus, H. C. *I* 2.
 Duzee, E. M. van *II* 304.
 Dvoleitzka-Gombinska, *I* 262.
 Dworzak, R. *I* 201.
 Dykstra, H. B. *I* 429, 430, 459, 460; *II* 29, 89.
 Dymock, J. Bl. *II* 44, 45, 46.
 Dymond, T. S. *I* 283.
 Dzierżewski, K. *II* 82, 483.
 Eagle, S. *II* 139, 140.
 Earl, J. C. *I* 291.
 Earle, R. B. *I* 225; *II* 278.
 Easterfield, T. H. *II* 483, 511.
 Ebel, F. *I* 51.
 Eberhardt, C. *I* 286.
 Eberhardt, E. *II* 60, 61, 65.
 Eberhardt, P. *II* 354.
 Eberle, H. *I* 278.
 Ebert, F. *II* 465.
 Ebert, N. S. *II* 217.
 Ebert, R. *I* 214.
 Eberz, W. F. *I* 32; *II* 39.
 Eby, L. T. *II* 366.
 Eccott, E. N. *I* 231, 233.
 Eckardt, M. *I* 299.
 Eckert, A. *II* 238.
 Edgar, D. E. *II* 238.
 Edinger, A. *II* 228, 237.
 Edlbacher, S. *I* 536.
 Edlund, K. R. *II* 14, 71, 72, 93.
 Edmed, F. G. *I* 215.
 Edwards, J. W. *II* 16.
 Eger, H. H. *I* 65.
 Egerer, G. *I* 293; *II* 487.
 Egerer, W. *II* 216, 462.
 Egerton, A. *I* 147.
 Egger, W. *II* 384.
 Eggert, J. *I* 219.
 Egloff, G. *I* 243, 244, 349, 364, 365, 369, 370, 382, 388; *II* 352, 634, 643, 648.
 Egoroff, J. *I* 215.
 Ehmann, L. *II* 416.
 Ehrenstein, M. *I* 610.
 Ehrhardt, R. *II* 503, 504.
 Ehrhart, O. *I* 597, 599.
 Ehrlich, F. *I* 202.
 Ehrlich, P. *II* 135, 554.
 Eibner, A. *I* 153, 508, 509; *II* 444.
 Eichelberger, L. *I* 34, 218.
 Eichenberger, E. *I* 759, 769.
 Eigenberger, E. *I* 474, 478; *II* 113.
 Eijkman, J. F. *I* 230, 277, 683, 688, 695; *II* 335, 354, 355.
 Eilers, L. K. *I* 373.
 Einbeck, H. *I* 439.
 Einhorn, A. *I* 230, 300, 603; *II* 323, 326, 339, 534, 539.
 Eisenbrand, J. *I* 170.
 Eisenlohr, F. *II* 193.
 Eisleb, O. *I* 270.

- Eistert, B. *I* 15, 16, 18, 20, 23, 32, 34, 39, 74, 115, 413, 414; *II* 8, 9, 76, 192, 227, 257, 273, 364, 438, 446, 456, 500.
 Eitel, A. *I* 40.
 Ekecrantz, T. *II* 382, 384.
 Ekenstein, W. A. van *I* 207, 225; *II* 388.
 Ekl, E. *II* 273.
 Elbe, G. v. *I* 147, 148.
 Elbs, K. *I* 596; *II* 228, 420, 471, 499.
 Elek, A. *II* 607.
 Elgin, J. C. *I* 197.
 Elhardt, E. *II* 442.
 Eljaschberg, I. A. *I* 230, 464.
 Elkin, E. M. *II* 162.
 Ellburg, J. *II* 609.
 Elley, H. W. *I* 154; *II* 581.
 Ellinger, Ph. *I* 546.
 Ellioth, G. H. *II* 458.
 Elliott, K. A. C. *I* 516, 518.
 Ellis, Carleton *I* 349, 722.
 Ellis, G. W. *I* 507, 510, 513.
 Ellmer, A. *I* 796.
 Elöd, E. *I* 554, 579, 580; *II* 547, 548, 550.
 Elsner, H. *II* 291, 298, 300, 306, 311, 312, 314, 315, 334.
 Eltzbacher, F. *II* 478.
 Elvehjem, C. A. *I* 518, 519.
 Elvins, O. C. *I* 744.
 Emde, H. *I* 209.
 Emden, F. *II* 460.
 Emerson, W. S. *I* 380.
 Emmert, B. *I* 511.
 Emmett, P. H. *I* 668; *II* 195.
 Emster, K. van *I* 94, 249, 257; *II* 30, 49, 207, 504.
 Ender, W. *II* 502.
 Enderli, M. *II* 178.
 Enderlin, L. *I* 250, 263.
 Endle, R. *II* 336.
 Endoch, C. *I* 811.
 Endres, A. *II* 275.
 Engel, R. *I* 197.
 Engeland, R. *II* 127, 258.
 Engelder, C. J. *I* 619; *II* 155, 156, 159, 162, 178.
 Engelhardt, A. *II* 15.
 Engelhardt, R. *II* 118.
 Engelmann, H. *I* 163; *II* 25, 27.
 Engler, C. *I* 143, 144, 155, 379, 484, 485, 497, 502, 515; *II* 435.
 Englewood, W. *I* 339.
 Enqvist, T. *I* 99; *II* 121, 214.
 Erbacher, E. *I* 149.
 Ercklentz, H. *II* 362, 416.
 Erdheim, E. *I* 397.
 Erdmann, E. *I* 437, 738; *II* 636.
 Erdmann, E. O. *I* 211.
 Erdmann, H. *II* 54, 189, 233, 269, 375, 575.
 Erdmann, O. L. *I* 166.
 Erdtman, H. *I* 456, 457; *II* 519.
 Erickson, E. R. *II* 466.
 Erlenmeyer, E. *I* 202, 217, 437; *II* 22, 50, 171, 247, 326.
 Erlenmeyer jun., E. *I* 517; *II* 439, 461.
 Ernst, O. *II* 143.
 Ero *II* 510.
 Errera, G. *I* 440; *II* 466.
 Errington, K. D. *II* 442.
 Ertel, L. *II* 309.
 Erthal, B. *II* 296.
 Escales, R. *II* 429.
 Esch, W. *II* 643.
 Eschenbach, W. *II* 31.
 Escourrou, R. *I* 729.
 Eskola, Salli *II* 446, 449.
 Espil, L. *I* 676, 748.
 Essner, J. *II* 352.
 Esson, W. *I* 604.
 Étard, A. *II* 261.
 Etzel, G. *I* 736.
 Eucken, A. *I* 55, 635; *II* 615.
 Euler, A. *II* 387, 388.
 Euler, H. v. *I* 8, 24, 27, 45, 59, 481, 484, 491, 520, 522, 523, 525, 527, 807, 808; *II* 209, 253, 379, 387, 388, 528.
 Euwes, P. C. J. *I* 264.
 Evans, D. P. *I* 48, 53, 264; *II* 328.
 Evans, E. A. *I* 759, 761.
 Evans, H. C. *I* 642, 643, 644, 688.
 Evans, Th. *II* 71, 72.
 Evans, T. W. *II* 93.
 Evans, W. J. *I* 298.
 Evans, Wm. Ll. *I* 810; *II* 312.
 Evens, F. P. *II* 262.
 Ewald, L. *I* 145, 534, 535.
 Ewan, Th. *II* 449.
 Eyme, A. *II* 397.
 Eyring, H. *II* 19.
 Faber, A. *II* 221.
 Fabris, U. *I* 703.
 Facer, J. Fr. *II* 603.
 Färber, E. *I* 446, 447.
 Fahrion, W. *I* 508, 509, 513.
 Fainstein, J. M. *I* 394.
 Fairbrother, F. *I* 88.
 Fairclough, R. A. *I* 40.
 Fajans, K. *I* 75, 188; *II* 215.
 Faltis, Fr. *I* 40; *II* 595.
 Fandrich, B. *II* 503.
 Faragher, W. F. *II* 188.
 Farinacci, N. T. *I* 29.
 Farmer, E. H. *I* 333, 352, 354, 380, 415, 418, 423, 424, 763; *II* 349.
 Farnik, A. *II* 471.
 Farnsteiner, K. *I* 215.
 Farquharson, J. *I* 313, 399.
 Fatejew, L. *I* 607, 692.
 Fath, A. *I* 222.
 Faulkner, I. J. *I* 41.
 Faull, R. F. *II* 185.
 Faurholt, C. *II* 394.
 Fauser, K. *I* 225.
 Faust, T. *I* 601.
 Faust, W. *I* 766, 767.
 Faworskaja, I. A. *I* 258, 369.
 Faworskaja, M. A. *I* 429.
 Faworskaja, T. A. *I* 240, 258, 369.
 Faworski, A. J. *I* 260, 262, 266, 460; *II* 84.
 Faworsky, Al. *I* 236, 239, 240, 241, 252, 255, 256, 408; *II* 34, 300, 302, 367.
 Fear, C. M. *II* 297, 319.
 Federlin, W. *I* 270.
 Fedossejew, P. N. *II* 125, 359, 556.
 Fedotowa, O. J. *II* 524.
 Fedina, A. *II* 532.
 Fehér, I. *II* 162.
 Fehling, H. *II* 449.
 Fehrlin, H. C. *I* 225.
 Feisst, W. *I* 158, 339, 390, 391.
 Feist, F. *II* 360, 465.
 Feistel, F. *I* 221.
 Feitler, S. *II* 189.
 Felger, E. *II* 141, 142.
 Felix, F. *I* 459, 470, 473.
 Felix, K. *II* 253.
 Fellinger, L. L. *I* 12.
 Fenske, M. R. *I* 373, 740.
 Fenton, H. J. H. *I* 589, 591; *II* 389.
 Ferguson, J. W. *II* 201.
 Fernandez, P. *I* 735.
 Fernholz, E. *I* 760.
 Fernholz, M.-E. *II* 567.
 Ferraboschi, F. *I* 591.
 Ferreira, B. F. *II* 384.
 Ferri, C. *II* 591.
 Ferrier, G. S. *I* 285.
 Fertsch, F. K. *II* 34.
 Fessenden, R. W. *I* 604.
 Fester, G. *I* 559.
 Feu, E. C. du *II* 348, 438.
 Feuchter, H. *II* 582.
 Feuerstein, K. *I* 342.
 Feulgen, R. *I* 660.
 Feyerabend, R. *II* 459.

- Fichter, F. *I* 165, 230, 232, 234, 271; *II* 98, 99, 229, 335.
- Fick, R. *I* 602; *II* 66.
- Ficken, K. *I* 228.
- Fidler, F. A. *I* 282.
- Fiedler, H. *I* 149; *II* 392.
- Field, H. *II* 632.
- Fierz-David, H. E. *I* 264; *II* 230.
- Fieser, L. F. *I* 276; *II* 411, 415, 421, 422, 423, 464.
- Fikentscher, H. *I* 156.
- Filbert, W. F. *I* 272.
- Fileti, M. *I* 196; *II* 269.
- Filipow, O. *I* 235.
- Filonenko, E. P. *I* 331, 367, 377, 379, 380, 381, 414, 422, 425, 426, 440, 444, 458.
- Finck, G. *I* 92, 275.
- Findlay, A. *I* 55.
- Finemann, M. Z. *I* 165.
- Finken, H. *II* 458.
- Finkener *I* 216.
- Firth, J. B. *I* 595.
- Fischbach, W. *II* 482.
- Fischer, A. *I* 287.
- Fischer, E. *I* 197, 198, 199, 201, 206, 207, 254, 533, 552, 591, 737, 778; *II* 195, 232, 240, 245, 247, 248, 249, 258, 282, 305, 310, 311, 313, 317, 321, 323, 326, 327, 329, 330, 331, 332, 383, 389, 473.
- Fischer, Ernst *I* 700.
- Fischer, F. *I* 389, 495, 584, 585, 670, 737, 743, 744, 745, 747, 748; *II* 53, 79, 630, 631, 632.
- Fischer, F. G. *I* 148, 184, 527, 600; *II* 52, 63, 309, 365, 428, 432, 641.
- Fischer, H. *I* 603, 604; *II* 413, 414, 432, 442, 482, 488.
- Fischer, H. O. L. *I* 599, 655; *II* 308, 389.
- Fischer, O. *I* 211, 289, 789; *II* 262, 420, 468.
- Fischer, W. *I* 251.
- Fischler, J. *II* 13.
- Fishburn, A. G. *II* 378.
- Fisher, A. M. *II* 480.
- Fisher, H. E. *I* 257.
- Fisher, H. L. *I* 159, 391, 422; *II* 592.
- Fisher, N. *II* 449, 450.
- Fiske, P. S. *I* 188; *II* 215, 390.
- Fitger, P. *I* 197, 199.
- Fittica, F. *II* 367.
- Fittig, R. *I* 215, 219, 220, 232, 233, 234, 261, 268, 270, 271, 395, 434, 437, 438, 773, 778; *II* 98, 99, 252, 334, 335, 336, 373, 375.
- Fitz, A. *I* 216.
- Flachsländer, J. *II* 270.
- Flaecher, F. *I* 209.
- Flaig, W. *I* 184.
- Flaschen, J. *I* 225.
- Flaschenträger, B. *II* 127.
- Flawitzky, F. *I* 247; *II* 37, 49, 172, 247.
- Fleischer, A. *I* 237.
- Fleischer, G. *I* 760, 769.
- Fleischer, K. *II* 483, 484.
- Fleischhauer, C. *II* 205.
- Fleischhauer, H. *II* 364.
- Fleischmann, A. *I* 24.
- Fleissner, F. *II* 588.
- Fleming, G. H. *I* 381.
- Flemming, W. *I* 143; *II* 68.
- Flesch, A. P. *I* 515.
- Fletcher, C. J. M. *II* 218.
- Fleury, P. *II* 607.
- Flexser, L. A. *I* 10.
- Flood, D. T. *I* 242.
- Flood, S. A. *II* 360.
- Flory, P. J. *I* 389, 434.
- Flower, A. H. *II* 575, 581.
- Fluchaire, M. *II* 364, 373.
- Flürschheim, B. *II* 440.
- Földi, Z. *II* 298.
- Foerster, O. *II* 607.
- Försterling, H. A. *I* 278.
- Fokin, S. *I* 509, 718.
- Folkers, K. *I* 674, 675, 724, 725; *II* 184, 442.
- Fonteyn, M. *II* 533.
- Foord, S. G. *I* 333, 339, 341, 342, 436.
- Forbes, G. S. *II* 279.
- Forcand, R. de *I* 601.
- Fordice, R. *I* 310.
- Foresti, B. *I* 656.
- Fornasir, V. *II* 366.
- Forst, B. *I* 270.
- Forster, M. O. *I* 222, 224.
- Foss, N. E. *II* 279.
- Foster, A. L. *II* 632.
- Foster, R. T. *II* 442.
- Fothergill, R. E. *II* 129, 132, 284.
- Foucounau, L. *I* 672.
- Fourneau, E. *I* 262.
- Fourneau, F. *II* 159.
- Fourneau, J. P. *II* 350.
- Fournier, M. *II* 265.
- Fowler, R. D. *II* 14.
- Fownes, G. *I* 279.
- Foy, M. *I* 166.
- Fränkel, S. *I* 592.
- Fraenkel, W. *I* 8; *II* 191, 299.
- Franchimont, A. P. N. *II* 285, 320.
- Francis, F. *I* 8.
- Francis, F. E. *II* 274, 275, 397.
- Franck, H. H. *I* 495.
- Frank, E. *I* 756.
- Franke, A. *I* 201, 402; *II* 557, 558.
- Franke, N. W. *I* 242.
- Franke, W. *I* 142, 144, 149, 150, 180, 481, 484, 486, 490, 491, 507, 508, 510, 511, 512, 513, 516, 520, 527, 528, 536, 537, 538, 591; *II* 19.
- Frankenburger, W. *II* 616.
- Frankenstein, W. *I* 497.
- Frankfurter, G. B. *II* 380, 412, 417.
- Frankland, P. F. *I* 193, 202.
- Franklin, M. Cl. *II* 446.
- Franzen, H. *I* 814.
- Frash *II* 221.
- Frazer, J. C. W. *I* 586, 674; *II* 600, 601.
- Fred, E. B. *I* 202.
- Fredenhagen, H. *I* 40, 207, 812.
- Fredenhagen, K. *II* 228, 232.
- Frederick, D. S. *I* 476.
- Freiensehner, H. *I* 274.
- Freimann, M. G. *I* 246.
- French, M. H. *I* 149.
- French, R. B. *I* 538.
- Frenkel, B. J. *I* 603.
- Frerichs, G. *I* 301.
- Fresenius, R. *II* 606.
- Freudenberg, K. *I* 88, 97, 106, 107, 144, 153, 210, 212, 213, 219, 275, 512, 764; *II* 253, 295, 296, 297, 300, 304, 309, 312, 314, 315, 316, 318, 322, 327, 331.
- Freund, E. *II* 69, 395, 471.
- Freund, Martin *II* 435, 459, 484.
- Freund, Michael *I* 396.
- Freundler, P. *I* 683; *II* 137.
- Freundlich, H. *I* 218, 306, 542, 546; *II* 140.
- Frewing, J. J. *II* 218, 219.
- Frey, C. *I* 230.
- Frey, C. N. *I* 149.
- Frey, F. E. *I* 339, 340, 341, 362, 386, 475, 613, 616.
- Frey, H. *II* 421.
- Frey, K. *I* 391, 434, 540, 542.
- Frey, K. W. *I* 278.
- Frey, R. *I* 302.
- Frey, W. *II* 221.
- Friedberg, A. *II* 354.
- Friedel, Ch. *I* 34, 96; *II* 199, 200, 220, 279, 283,

- 294, 355, 357, 379, 381,
400, 402, 421, 422, 425,
473, 476, 477, 479, 480,
483, 486, 489, 490, 495,
520.
- Friedenberger, G. *I* 225.
Friederici, E. *I* 217.
Friedl, F. *II* 271.
Friedlaender, P. *I* 86, 96,
285, 792, 793; *II* 252,
240, 270, 392, 562.
Friedmann, B. S. *I* 381; *II*
106, 110.
Friedmann, D. *II* 528.
Friedmann, W. *II* 105.
Friedrich, A. *II* 594, 598,
607.
Friedmann, R. H. *II* 56.
Fries, F. A. *II* 120.
Fries, K. *I* 20, 92, 226,
275, 276, 533; *II* 62,
401.
Fries, G. *II* 413.
Friess, J. *I* 648, 697.
Friessner, A. *II* 449.
Friswell, R. J. *I* 291.
Fritsch, P. *II* 227, 603.
Fritz, S. *II* 351.
Fritzsche, E. *I* 225, 277,
358, 368, 371, 375, 444;
II 405, 408, 435, 491.
Fritzweiler, H. *II* 15, 20.
Fröbel, E. *I* 22.
Fröhlich, E. *II* 307.
Fröhlich, O. *II* 393.
Frolich, P. K. *I* 332, 354,
373, 471, 740, 742; *II*
94, 358.
Fromherz, H. *II* 218.
Fromm, E. *I* 225, 404; *II*
280, 282.
Fronning, J. F. *II* 88, 104.
Frost, A. W. *I* 243.
Frost, W. *I* 349, 434.
Frühaufl, A. *II* 195.
Frühwald, E. *II* 486.
Fry *I* 621.
Fry, H. Shipley *I* 784.
Frye, D. A. *II* 145.
Fuchs, O. *II* 629.
Fuchs, W. *II* 351, 548.
Fujinura, K. *I* 744.
Fujio, Chiko *I* 407.
Fujita, Y. *I* 248.
Fukunaga, S. *I* 260.
Fulde, A. *II* 418.
Fuller, G. Pr. *II* 80.
Fulton, J. W. *II* 600, 601.
Funakubo, E. *I* 752.
Fundyler, B. M. *I* 462.
Funk, C. *II* 594.
Furukawa, S. *I* 222, 281.
Furcht, M. *I* 29.
Furzey, D. G. *II* 610.
- Fuson, R. C. *I* 266, 267,
281, 603, 765, 770; *II*
355, 368, 380, 428, 433,
461.
Fussteig, R. *I* 388.
- Gabriel, S. *I* 275, 289, 297,
298; *II* 232, 259, 280,
334, 444, 477, 485.
Gachard, R. *I* 248.
Gad, G. *II* 321, 484.
Gadamer, J. *I* 198.
Gänicke, K. *I* 497, 498.
Gärtner, H. *II* 465.
Gaertner, K. *II* 395, 398.
Gätzi, K. *II* 63.
Gaffron, H. *I* 152.
Gajendragad, N. G. *II* 167.
Gal, H. *II* 233.
Galinowsky, F. *I* 610.
Gallas, G. *I* 249.
Gallay, W. *I* 311, 312, 422,
425, 426, 427.
Galle, E. *II* 629
Galle, K. *II* 476.
Galley, R. A. E. *I* 763.
Galloway, A. E. *I* 741.
Galter, E. *II* 121.
Gandillon, J. *II* 264.
Gane, R. *I* 17.
Gantz, G. M. *II* 219.
Gapon, E. N. *I* 420.
Gaponenkow, T. K. *I* 248.
Garbsch, P. *I* 434.
Gard, E. W. *I* 386; *II* 635.
Gardner jr., H. D. *II* 442.
Gardner, J. A. *I* 210; *II* 349,
437.
Gardner, J. B. *I* 148.
Gardonyi, M. *II* 66.
Garner, F. H. *II* 188.
Garrard, S. F. *I* 379.
Garvey jr., B. S. *II* 238.
Gasiorowsky, K. *II* 263,
503.
Gassmann, A. *II* 63.
Gassmann, A. G. *I* 40.
Gassmann, Ch. *II* 270.
Gattermann, L. *I* 105, 273,
694, 783; *II* 190, 226,
227, 229, 230, 232, 242,
248, 249, 253, 254, 268,
269, 270, 271, 274, 275,
278, 283, 284, 285, 286,
292, 297, 303, 315, 317,
319, 321, 327, 330, 331,
341, 351, 384, 398, 440,
479, 480, 481, 487, 489,
503, 504, 520, 595, 599.
Gaubert, P. *II* 31.
Gaudechon, H. *II* 19.
Gaudion, G. *I* 684, 728, 736;
II 173, 194, 195, 196.
Gaule, A. *I* 730; *II* 192.
- Gault, H. *II* 367, 369, 371,
374, 375, 376, 440, 449.
Gaus, F. L. *II* 106.
Gautier, J. *II* 602.
Gautier, M. *I* 202; *II* 237.
Gauvin, D. *I* 433, 434, 437,
438, 446, 447.
Gavat, I. G. *I* 234.
Gaverdowskaja, M. *I* 607,
692; *II* 498.
Gawlick, H. *II* 403.
Gawrychowa, M. *I* 592.
Gay, P. F. *II* 180, 218.
Gay-Lussac, A. J. *II* 587.
Gayer, F. H. *I* 365, 367,
378.
Geake, F. H. *I* 8; *II* 259.
Geave, J. L. *I* 29.
Gebauer, A. *I* 521.
Gebauer-Fülnegg, E. *II* 283.
Gee, F. H. *II* 19.
Gee, G. *I* 153, 157, 320, 322,
323, 391, 392, 393, 412,
414.
Geib, K. H. *I* 21, 23, 36, 40,
812.
Geiger, E. *I* 459, 470, 473.
Geilmann, W. *I* 618.
Geipert, R. *II* 408.
Geisler, C. *I* 270; *II* 334.
Geitel, A. C. *II* 327.
Geitner, P. *II* 232.
Gelissen, H. *I* 324.
Genieser, Ad. *II* 378.
Gentner, R. *II* 342.
Genvresse, P. *I* 248.
Georg, A. *II* 248.
George, A. B. *I* 619; *II* 184.
Gérard, L. *II* 49, 74.
Gerber, H. *II* 78.
Gerecke, A. *I* 756.
Gerhardt (Bonn) *II* 338.
Gerhardt, Ch. *I* 442.
Gerisch, E. *I* 186.
Gerlach *I* 156.
Germann, L. A. *II* 367.
Gerngroß, O. *I* 776; *II* 504.
Gershon, S. *I* 619.
Gerstner, F. *I* 188; *II* 390.
Gerum, J. *I* 728, 729, 735.
Gerwe, E. G. *I* 516, 518.
Gething, H. H. *I* 595.
Geuther, A. *II* 305, 307,
393, 446, 449.
Ghosh, J. C. *I* 593; *II* 163.
Giacalone, A. *II* 468, 604.
Gibbs, H. D. *II* 647.
Gibson, Ch. St. *II* 105.
Gibson, D. F. *II* 598.
Gibson, D. T. *I* 295.
Gidaly *I* 648.
Gie, G. J. *II* 528.
Giebe, G. *II* 305.
Giesel, F. *II* 321.
Gilbert, E. E. *I* 451.

- Gilbert, F. L. *I* 226.
 Gilbert, J. W. *I* 272.
 Gilbert, W. I. *I* 97, 212, 273.
 Gilfillan, F. A. *II* 160, 161, 162, 281.
 Gill jr., J. D. *I* 28, 257.
 Gillam, A. E. *I* 220, 236.
 Gillespie, L. J. *I* 775.
 Gillet, A. *I* 214, 229.
 Gilliland, E. R. *I* 366.
 Gillis, C. L. *I* 27, 66.
 Gilman, H. *I* 134, 135; *II* 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 279, 284, 355.
 Gilmann, H. *II* 211.
 Gimpelewitsch, H. *II* 125.
 Ginsburg, R. *I* 100; *II* 140.
 Giraitis, A. P. *II* 502.
 Giran, H. *I* 361.
 Girard, A. *I* 276; *II* 481.
 Gittins, J. M. *I* 216.
 Gizinski, B. F. G. *I* 449.
 Gladischew, I. T. *II* 144.
 Gladishev, A. *II* 139, 140.
 Gladstone, M. *II* 25.
 Gladstone Shaw, T. P. *II* 100.
 Glaessner, A. *I* 501.
 Glantzstein, Lupu *II* 229.
 Glasebrook, A. L. *I* 241, 242, 245, 381; *II* 475.
 Glaser, C. *II* 367.
 Glasoe, P. K. *II* 266, 329.
 Glass, J. V. S. *II* 44, 180, 181.
 Glattfeld, J. W. E. *I* 599, 619.
 Glavis, F. J. *I* 163, 474, 475, 476, 477, 478.
 Glebko, A. *II* 81.
 Glenz, K. *I* 729.
 Gleu, K. *I* 181, 592.
 Glinka, N. *I* 815.
 Glinskich, S. A. *I* 710.
 Glover, W. H. *II* 382.
 Glupe, S. *II* 463.
 Gluschnew, N. F. *I* 240.
 Glusman, L. D. *I* 450.
 Gluud, W. *II* 66, 79, 118.
 Gmelin, P. *II* 627.
 Gnehm, R. *II* 238.
 Goard, A. K. *I* 522.
 Godchot, M. *I* 683, 688, 698, 699, 714; *II* 203, 335, 512.
 Godon, F. de *II* 179, 194, 213, 293, 435, 547.
 Gödde, O. *I* 176, 178, 181, 184.
 Göhring, R. *I* 209.
 Görbitz, C. *I* 13.
 Goerdeler, J. *II* 312.
 Goerk, H. *II* 162.
 Gößmann, A. *I* 216.
 Götz, Th. *I* 493, 503.
 Gogte, G. R. *II* 354.
 Gohring, C. F. *II* 562.
 Gokkale, S. K. *I* 230.
 Golberg, L. *I* 755.
 Gold, H. *II* 143.
 Goldberg, A. A. *I* 232, 238.
 Goldberg, Irma *II* 260, 471.
 Goldberg, M. W. *II* 63, 126, 416.
 Goldberger, F. *II* 201.
 Goldschmidt, Guido *II* 384.
 Goldschmidt, H. *I* 13, 39, 40, 55, 62, 221, 222, 291; *II* 214.
 Goldschmidt, Heinrich *II* 317.
 Goldschmidt, M. *I* 296.
 Goldschmidt, St. *I* 144, 153, 280, 491, 512, 591, 593; *II* 236, 595.
 Goldschmitt, F. *II* 326, 327, 328.
 Goldstein, H. *II* 483.
 Goldwasser, S. *I* 229, 243, 611, 612; *II* 169.
 Golendjew, W. P. *I* 637.
 Golod, M. *II* 125.
 Gomberg, M. *I* 250; *II* 133, 134, 192, 211, 322, 477, 503.
 González, A. *I* 752.
 Goodeve, J. W. *I* 312.
 Goodloe, P. *II* 600, 601.
 Goodwin, T. H. *II* 320.
 Goodyear, Ch. *II* 569, 570.
 Gopalan, M. D. Raja *II* 373.
 Gordon, J. J. *I* 48, 53.
 Gorgeu, A. *I* 96.
 Gorjainow, B. *I* 355, 360, 364.
 Gorin, J. A. *II* 506.
 Goris, J. E. *II* 159.
 Gorke, H. *I* 293.
 Gorr, G. *II* 386.
 Gorsky, A. *I* 684.
 Gosh, J. G. *I* 619.
 Gorsline, E. E. *II* 132.
 Goswami, H. Ch. *II* 602.
 Goswami, R. *II* 487.
 Goth, E. *I* 205.
 Gottlieb, J. *I* 215, 219.
 Gottlob, K. *II* 570, 571, 573, 581.
 Gotts, R. A. *I* 227.
 Goubeau, J. *II* 228.
 Gough, G. A. C. *I* 52.
 Gould jr., R. G. *II* 365.
 Gourlay, W. M. *II* 429.
 Gouza, J. J. *II* 380.
 Grabbe, H. *I* 458.
 Grabowsky, N. *II* 279.
 Gracia-Banus, A. *I* 807.
 Graebe, C. *I* 777, 793; *II* 262, 282, 297, 302, 384, 423, 444, 504.
 Graham, D. P. *I* 591.
 Graham, Th. *I* 624.
 Granger, F. S. *II* 527, 529, 531.
 Grant, G. H. *I* 31.
 Grasshof, H. *I* 759, 769.
 Grassi, L. *I* 630.
 Grassner, Fr. *II* 585, 589, 596, 598.
 Gratschewa, Je. P. *II* 163.
 Gratzianski, N. N. *I* 95.
 Graves, G. D. *II* 630.
 Gray, A. E. *I* 159.
 Gray, C. H. *II* 578, 580.
 Gray, H. *I* 391; *II* 380.
 Gredy, V. *I* 681.
 Green, A. G. *I* 291, 591, 598; *II* 105.
 Green, S. G. *I* 735, 736.
 Green, St. J. *I* 561, 571, 574, 638, 639; *II* 137.
 Greenbank, G. R. *I* 149, 170.
 Greenberg, J. *I* 458.
 Greene, R. D. *I* 207, 208.
 Greiff, Ph. *I* 792.
 Grenness, T. *II* 574.
 Greup, J. *I* 597.
 Gribanowa, D. *II* 136.
 Griepentrog, H. *II* 413.
 Griess, P. *II* 190, 503.
 Griffin, H. C. *II* 129.
 Griffith, C. F. *II* 368.
 Griffith, R. H. *I* 676, 748.
 Griffiths, D. C. *I* 13.
 Griffiths, H. N. *I* 215, 472.
 Grigel, P. *II* 261, 343.
 Grignard, V. *I* 26, 245, 265, 440, 729; *II* 49, 135, 136, 364, 369, 373, 374.
 Grigorieff *II* 154, 158.
 Grimoux, E. *II* 247, 249, 359.
 Grimm, H. *I* 111, 112, 121, 126, 331, 412.
 Grimm, H. G. *II* 10, 141.
 Grimshaw, D. C. *I* 163; *II* 28.
 Grindel, H. *I* 764.
 Grob, W. *II* 15, 20, 58, 59, 60, 62, 108.
 Groebel, P. *II* 349.
 Groggins, P. H. *II* 260, 421, 480, 486.
 Groll, H. P. A. *II* 234.
 Grombach, A. *I* 806.
 Groocock, C. M. *I* 58, 59.
 Groot, J. *I* 207, 211.
 Groot, M. de *I* 684.
 Gross, A. *I* 767.
 Gross, H. *I* 308.
 Gross, Ph. *I* 8, 27; *II* 191.
 Gross, R. E. *II* 253.

- Grosse, A. v. *I* 98, 104, 241, 356, 360, 362, 384, 385, 386, 551, 613; *II* 22, 348, 351, 352, 401, 494, 634.
- Groth, B. S. *II* 557.
- Grove, C. *I* 23.
- Groves, Ch. E. *II* 241.
- Grube, G. *II* 69.
- Grucarevic, S. *II* 492.
- Grün, Ad. *I* 495; *II* 330, 511.
- Grünert, H. *II* 288.
- Grünstein, N. *II* 57, 369.
- Grüssner, A. *II* 211.
- Grüter, R. *II* 331.
- Grüttner, G. *II* 230.
- Grumz, M. *I* 312.
- Grundmann, Chr. *I* 184, 673; *II* 432, 440, 452, 457, 458.
- Gruse, W. A. *I* 204, 368.
- Guareschi, J. *II* 443.
- Guénez, E. *II* 238.
- Günther, E. *I* 224.
- Günther, H. K. *II* 247.
- Günther, O. *I* 809; *II* 229, 249, 391.
- Guerbet, M. *I* 621, 800.
- Guérin, G. *I* 402.
- Guérlain, J. P. *I* 251.
- Guerrero, T. *II* 434.
- Guest, H. H. *I* 241.
- Guggenheim, E. A. *I* 3, 8, 12, 211.
- Guha, P. C. *II* 448.
- Guillemonat, A. *I* 595.
- Gulati, K. Ch. *I* 276.
- Guljajewa, A. I. *I* 763.
- Gundermann, K. *II* 235.
- Gunning, J. W. *II* 607.
- Gurewitsch, A. *II* 491.
- Gurwitsch, L. *I* 248, 397.
- Gussewa, A. R. *II* 130, 383.
- Gustavson, G. *I* 95, 235, 255, 256; *II* 23, 473.
- Gustus, E. L. *II* 239.
- Guthzeit, M. *I* 455; *II* 347.
- Gutmann, J. *I* 263.
- Guy, J. B. *I* 163; *II* 28.
- Guyard, A. *I* 598.
- Guye, Ph. A. *I* 202; *II* 444.
- Guyer, A. *I* 339, 390.
- Guyot, A. *I* 776; *II* 265, 285, 286, 604.
- Gysel, H. *II* 598.
- Gzemski, F. C. *II* 130.
- Haag, J. *I* 410.
- Haaland, H. *I* 40.
- Haarhoff, H. *II* 318.
- Haas, G. *I* 300.
- Haas, J. *II* 55.
- Haas, P. *II* 592.
- Haase, E. *I* 275.
- Haber, F. *I* 144, 166, 487, 492, 493, 503, 811.
- Hachokidse, A. M. *I* 814.
- Hachtel, Fr. *II* 117, 119.
- Hadmann, G. *II* 218.
- Haeckel, S. *II* 78, 429.
- Haefele, W. R. *II* 26, 28.
- Häffner, F. *I* 111, 112, 121.
- Häusser, H. *II* 560, 568.
- Häussermann, C. *II* 247.
- Haeussermann, J. *II* 304.
- Haffner, A. E. *I* 552, 582.
- Hagedorn, A. *II* 312.
- Hagemann, A. *II* 634.
- Hagen, D. v. *II* 382.
- Hager, J. *II* 378.
- Hagiwara, M. *I* 687, 696.
- Hahn, E. *I* 698.
- Hahn, G. *I* 457; *II* 380.
- Haitinger, L. *II* 269.
- Halban, H. v. *I* 6, 220; *II* 139, 140, 141, 259.
- Halbig, P. *II* 65, 450.
- Halden, W., s. a. Csányi, W.
- Hale, W. J. *II* 275.
- Halford, J. O. *I* 13.
- Halford, R. S. *I* 29, 279.
- Hall, F. C. *I* 358.
- Hall, G. V. *I* 45.
- Hallensleben, R. *II* 132.
- Haller, A. *I* 799; *II* 206, 330, 401.
- Hallie, G. *I* 165.
- Hamann, K. *I* 450; *II* 390.
- Hamburger, A. *II* 534, 539.
- Hamer, F. M. *II* 467.
- Hamill, W. H. *I* 45.
- Hammarsten, H. *II* 369, 372.
- Hammett, L. P. *I* 10, 27, 29, 264; *II* 140.
- Hamnick, D. L. *I* 431, 448.
- Hammond, P. D. *II* 279.
- Hamonet, J. *II* 491.
- Handtke, K. *I* 187.
- Hanisch, G. *I* 769.
- Hann, A. C. O. *I* 46, 225, 265.
- Hanna, M. J. *II* 610.
- Hannerz, E. *I* 201.
- Hannewijk, J. *I* 472.
- Hannon, J. *I* 165; *II* 227, 233.
- Hannum, C. W. *I* 160, 161; *II* 25, 33.
- Hansel, A. *II* 380.
- Hansley, V. L. *II* 452.
- Hanson *II* 246.
- Hanson, N. W. *II* 13.
- Hanssen, R. *I* 276; *II* 481.
- Hantzsch, A. *I* 13, 19, 27, 183, 222, 223, 224, 258, 266, 281, 283, 285, 289, 290, 293, 400, 401, 409, 787; *II* 67, 189, 190, 266, 300, 382, 440, 446, 460.
- Hanus, F. *II* 416, 524, 525, 528, 531.
- Happe, G. *II* 362, 378.
- Hara, T. *II* 163, 177.
- Harand, J. *II* 599.
- Haraszi, J. *I* 443.
- Harcourt, A. Vernon *I* 604.
- Harden, W. C. *II* 525.
- Harder, H. *I* 459, 473.
- Hardt, H. C. *I* 667.
- Hardy, D. V. N. *I* 742, 743, 744; *II* 394, 649.
- Hardy, E. M. *I* 234, 239.
- Hargreaves, G. W. *II* 490.
- Harker, G. *I* 680.
- Harkness, J. B. *I* 460.
- Harkness, R. W. *II* 195.
- Harman, R. A. *I* 53.
- Harms, H. *II* 252.
- Harned, H. S. *I* 23, 279, 280; *II* 326.
- Harnisch, A. M. *II* 537, 538.
- Harrel, H. L. *II* 609.
- Harries, C. *I* 116, 222, 238, 394, 417, 420, 421, 457, 464, 474, 684; *II* 427, 512.
- Harris, C. *II* 172.
- Harris, C. P. *I* 630.
- Harris, E. E. *II* 412, 417.
- Harris, E. J. *I* 147.
- Harris, P. L. *I* 163; *II* 31.
- Harris, Stanton A. *II* 442.
- Harrison, D. C. *I* 517, 518, 520, 530.
- Harrison, J. P. *II* 90.
- Harteck, P. *II* 19.
- Hartel, F. *I* 667.
- Hartley, G. S. *I* 226.
- Hartman, R. J. *I* 40; *II* 328.
- Hartmann, A. *II* 354.
- Hartmann, C. *I* 273; *II* 303.
- Hartmann, H. *II* 428, 442.
- Hartmann, W. *I* 722, 752.
- Hartogs, J. C. *I* 289.
- Hartridge, H. *I* 6.
- Hartshorn, E. B. *II* 105.
- Hartung, K. *I* 222.
- Hartung, W. H. *I* 729.
- Hasler, A. W. *I* 264.
- Haslewood, G. A. D. *II* 410, 416.
- Hass, H. B. *II* 648.
- Hasse, K. *II* 208, 211, 493 bis 516.
- Hassler, F. *I* 558, 563, 564, 565, 572.
- Hatcher, W. H. *I* 339, 400.
- Hatt, D. *I* 153, 634, 660, 684, 687, 688, 695, 701, 707, 722, 726.
- Hauptmann, H. *I* 463; *II* 366.

- Hausen, J. *II* 308.
 Hauser, Ch. R. *II* 439, 446, 449, 453, 454.
 Hausmann, J. *II* 285.
 Haussknecht, O. *I* 216.
 Haussknecht, W. *II* 190.
 Havekoss, H. *I* 64.
 Hawk, Ch. O. *II* 162, 592.
 Hawkens, J. E. *I* 568.
 Hawkins, J. A. *II* 141.
 Haworth, R. D. *I* 443; *II* 422, 485.
 Haworth, W. N. *I* 207, 212; *II* 297, 298, 300, 306, 311, 314, 326, 334, 442.
 Hayashi, M. *II* 487.
 Hearne, G. *II* 234.
 Heck, Lloyd L. *II* 134.
 Heckel, W. *I* 605, 617, 800.
 Hedelius, A. *I* 45, 59.
 Hedlund, I. *I* 198.
 Heene, R. *II* 595.
 Heffter *II* 607.
 Hefter, G. *I* 508.
 Hegedüs, B. *II* 448.
 Heiberg, Th. *I* 591.
 Heid, J. L. *I* 264.
 Heidelberger, M. *I* 693.
 Heider, K. *II* 478.
 Heilbron, J. M. *I* 225, 253; *II* 145, 146, 422.
 Heilmann, S. *II* 189.
 Heim, F. *I* 208, 223.
 Hein, Fr. *I* 604; *II* 128.
 Heinemann, A. *I* 155; *II* 359.
 Heinrich, P. *II* 429.
 Heintz, W. *II* 171.
 Heinze, R. *I* 388; *II* 634.
 Heise, K. *I* 147.
 Heisenberg, E. *II* 19.
 Heiser, L. *I* 602.
 Heisig, G. B. *I* 373, 408, 422, 458.
 Helbig, D. *II* 20.
 Helfenstein, A. *I* 220.
 Helfer, L. *I* 723.
 Helferich, B. *I* 292; *II* 288, 297, 302, 308, 312, 313, 331, 383, 385, 391.
 Hell, C. *I* 202; *II* 232.
 Heller, A. *II* 16.
 Heller, G. *I* 100, 105, 277; *II* 486.
 Hellriegel, W. *I* 499.
 Hellrung, F. *I* 174, 178.
 Helmolt, H. v. *I* 288.
 Hembert, F. *I* 585.
 Hemilian, W. *II* 288, 408.
 Hemmelmayr, F. v. *II* 214, 534.
 Hempel, A. *II* 53.
 Hemptinne, A. v. *II* 140.
 Henderson, G. G. *II* 374.
 Henderson, W. E. *I* 96.
 Hendricks, B. C. *II* 295.
 Hene, E. *II* 109, 499.
 Henke, C. O. *I* 734, 735, 736.
 Henle, F. *I* 230; *II* 226, 429.
 Henne, A. L. *I* 311, 419, 420, 425, 438; *II* 239.
 Hennichs, S. *I* 547.
 Hennig, H. *II* 588, 600.
 Hennion, G. F. *I* 93; *II* 27, 28, 62, 75, 86, 87, 88, 90, 103, 104, 406.
 Henri, V. *I* 173.
 Henrich, F. *I* 271.
 Henriques, R. *I* 294.
 Henry *I* 585.
 Henry, L. *II* 297, 377.
 Henry, P. *II* 336.
 Hensel, A. *I* 455.
 Hentrich, W. *II* 429.
 Hentschel, W. *II* 382.
 Henze, M. *I* 267.
 Hepp, E. *I* 289, 789; *II* 262.
 Hepp, P. *II* 271.
 Hepworth, H. *II* 131.
 Herbert, J. B. M. *I* 51.
 Herbst, H. *I* 220, 221.
 Herbst, M. *II* 68.
 Heritage, G. L. *II* 355.
 Hermans, P. H. *I* 157, 159, 210, 324.
 Herna, T. O. *I* 61.
 Herold, W. *II* 141, 142.
 Herrmann, W. O. *II* 85, 103, 361.
 Herschdörfer, S. *II* 182, 185, 339.
 Herschmann, P. *II* 200.
 Hershberg, E. B. *II* 411, 415, 422, 423, 457, 464.
 Hertel, E. *I* 73.
 Herz, W. *II* 230.
 Herzfelder, A. D. *II* 226.
 Herzig, J. *II* 244, 296, 595.
 Herzog, R. O. *I* 196.
 Herzog, W. *II* 636.
 Heslinga, J. *II* 591, 596, 597, 599, 601.
 Hess, Edg. *II* 337.
 Hess, F. G. *I* 515.
 Hess, K. *I* 194; *II* 315, 320, 366.
 Hesse, A. *II* 74, 135.
 Hesse, G. *I* 26, 68—105; *II* 364.
 Hesse, H. *I* 296.
 Hesse, O. *I* 211.
 Hesselink, R. *I* 385.
 Hessels, W. J. *I* 357, 389.
 Hessenland, M. *I* 509.
 Hessler, J. C. *II* 448.
 Heston, B. O. *II* 610.
 Hettche, O. *II* 280, 283.
 Heuck, C. *I* 156.
 Heuer, W. *I* 307, 314, 439.
 Heumann, A. *I* 792.
 Heuser, E. *II* 211.
 Heuser, J. *II* 167.
 Heuser, R. v. *II* 109.
 Hewett, C. L. *II* 409.
 Hey, D. H. *I* 276; *II* 422.
 Heycock, Ch. Th. *II* 20.
 Heyer, G. *I* 599.
 Heyl, G. *II* 254.
 Heyl, F. W. *II* 277.
 Heymann, Th. *I* 298.
 Heyn, M. *I* 813.
 Heyne, G. *I* 77, 95, 102.
 Heyse, M. *II* 77, 414.
 Hibben, J. H. *I* 312.
 Hibbert, H. *I* 253, 293, 310; *II* 172, 301.
 Hibbit, D. C. *I* 247; *II* 427.
 Hickenbottom, W. J. *I* 285, 286; *II* 313, 407.
 Hickmans, E. M. *I* 55.
 Hicks, E. M. *II* 229.
 Hicks, W. L. *I* 300.
 Higginbotham, L. *II* 364.
 Higley, L. A. *II* 449, 451.
 Hilbert, A. *II* 269.
 Hildebrand, J. H. *I* 80.
 Hildebrandt, H. *II* 380.
 Hilditch, F. I. C. *II* 52.
 Hilditch, T. P. *I* 150, 207, 215, 272, 472, 628, 629, 632, 633, 738, 739, 815; *II* 52, 144, 640.
 Hilferding, K. *I* 600.
 Hill, A. J. *I* 241; *II* 263.
 Hill, A. V. *I* 531.
 Hill, D. G. *I* 647.
 Hill, D. W. *I* 208.
 Hill, E. S. *I* 537.
 Hill, H. B. *II* 308.
 Hill, H. S. *I* 293.
 Hill, J. W. *I* 468; *II* 544, 545.
 Hill, P. *II* 418, 422.
 Hill, R. *I* 415, 416, 470.
 Hill, S. G. *I* 148, 676, 748.
 Hillemann, H. *II* 398, 453.
 Hilliger, E. *I* 300.
 Hilly, G. *I* 672, 681, 752.
 Hilpert, R. S. *I* 449; *II* 18.
 Hilpert, S. *I* 285; *II* 595.
 Hilpert, W. S. *I* 225.
 Hinckley jr., J. A. *I* 160, 161; *II* 25.
 Hindermann, E. *I* 290.
 Hines, C. W. *II* 266.
 Hinkel, L. E. *II* 399, 488.
 Hinshelwood, C. N. *I* 31, 40, 53, 55, 144; *II* 139, 140, 180, 181, 182, 185, 217, 218, 219, 328.
 Hinton, H. D. *I* 93, 273; *II* 74, 83.
 Hinz, G. *I* 70; *II* 143, 299.
 Hiraidzumi, T. *II* 208.

- Hirsch, H. *II* 391.
Hirsch, J. *II* 385.
Hirsch, P. *II* 559.
Hirschmann, H. *II* 63.
Hirst, E. L. *I* 212; *II* 471.
Hirst, J. P. H. *I* 8, 402.
Hirzel, H. *II* 191.
Hitchcock, D. J. *II* 610.
Hitz, F. *I* 148.
Hixon, R. M. *I* 701.
Hjelt, E. *II* 98.
Hock, H. *I* 143, 148, 154; *II* 179.
Hock, L. *I* 394, 497, 498.
Hodel, E. *I* 729.
Hodgkinson, W. R. *II* 450.
Hodgson, H. H. *I* 266; *II* 276.
Höfer, E. *II* 18.
Hoehn, W. M. *I* 769.
Hölscher, F. *II* 595, 599.
Hölscher, H. A. *II* 465.
Hölscher, K. *I* 182.
Hölzer, A. *II* 247.
Hoen, R. E. *I* 599.
Hoepner, C. *II* 399.
Hörbye *II* 382, 383, 384.
Hoering, P. *II* 247, 249.
Hörmann, O. *II* 321.
Hoesch, K. *II* 473.
Hösli, H. *II* 416.
Hoff, J. H. van't *I* 193; *II* 51.
Hoffer, M. *I* 184, 217; *II* 641.
Hoffmann, A. *II* 78, 354.
Hoffmann, Wi. *II* 401.
Hoffmeister, W. *II* 302.
Hofmann, A. *I* 288.
Hofmann, A. W. *I* 20, 28, 285, 287, 298, 410, 546; 268, 285, 329.
Hofmann, E. *I* 131.
Hofmann, F. *I* 360, 394, 414, 432; *II* 74, 351, 352, 353, 570, 571.
Hofmann, K. *II* 366.
Hofmann, K. A. *I* 99, 522, 532, 544, 597, 598, 599, 600; *II* 55, 178.
Hofmann, K. W. *I* 407.
Hofmann, P. *I* 99; *II* 143.
Hofmann, R. *I* 278.
Hofmann, U. R. *I* 522.
Hofsäss, M. *II* 221.
Hofstede *I* 153.
Hohenegger, Chr. *I* 681; *II* 638.
Hohlweg, W. *II* 366.
Hohmann, C. *II* 91.
Holde, D. *I* 215; *II* 342.
Holdermann, K. *II* 595.
Holland, W. E. *I* 603.
Hollandt, F. *II* 323.
Holleman, A. F. *I* 193, 196, 206, 289; *II* 226, 234, 257, 273, 286.
Hollings, H. *I* 676.
Hollrung *II* 607.
Holluta, J. *I* 604.
Holm, G. E. *I* 149, 170.
Holmberg, B. *I* 51, 197, 201; *II* 113.
Holmes, E. L. *II* 368, 526, 529.
Holschneider, F. W. *I* 210.
Holt *I* 155.
Holtz, J. *I* 134.
Holtz, P. *I* 515, 539.
Holtzwardt, R. *II* 399.
Holz, W. *II* 190.
Holzmann, H. *I* 303.
Holzrichter, H. *I* 753.
Homer, A. *II* 495.
Homeyer, A. H. *I* 161.
Homolka, B. *II* 383, 385.
Hoog, H. *I* 241, 243, 245, 246, 367; *II* 494.
Hooper, P. L. *II* 107.
Hoover, G. I. *II* 160.
Hope, E. *II* 230, 356.
Hopf, W. *I* 254.
Hopff, H. *I* 95, 102, 103, 245, 265; *II* 354, 392, 393, 400, 402, 470 bis 492, 473, 474, 479, 480, 487, 644.
Hopkins, F. G. *I* 519, 520.
Hoppe, J. *II* 81.
Hopwood, F. L. *I* 455.
Horeau, A. *I* 810.
Horeischy, K. *I* 159, 316, 317, 339, 341, 342, 435.
Horio, M. *I* 149.
Horiuchi, R. *I* 260, 269.
Horiuti, J. *I* 51, 635.
Horn, O. *II* 101, 351.
Horn, W. R. *II* 159.
Hornel, J. C. *I* 23, 279.
Horner jr., J. W. *II* 391.
Hornhardt, H. *I* 272.
Hornung, Th. *I* 591.
Horowitz, M. *II* 421.
Horsley, G. F. *II* 44, 46, 47, 59, 60, 118.
Horst, H. D. von der *II* 60.
Horst, I. ter *I* 278.
Hosaeus, H. *II* 527.
Hoskins, Ch. R. *I* 45, 58.
Hottel, H. C. *I* 355.
Hottenroth, V. *II* 275.
Houben, J. *I* 209, 257, 636, 723, 727; *II* 132, 135, 216, 230, 231, 238, 241, 245, 247, 248, 254, 255, 259, 262, 266, 270, 271, 272, 275, 276, 277, 281, 291, 292, 295, 297, 299, 301, 305, 308, 319, 320, 321, 322, 323, 326, 328, 334, 335, 336, 348, 371, 396, 399, 456, 458, 461, 593, 597.
Houdry, E. *II* 634.
Hougen, H. *I* 13.
Houpillart, J. *II* 422.
Houtz, R. C. *I* 317, 394, 422, 425, 432, 436, 448, 452, 453, 455.
Houwink, R. *I* 349; *II* 522, 530, 643.
Howald, A. M. *II* 264.
Howard, J. C. *I* 285.
Howard jr., H. C. *II* 209.
Howes, D. A. *I* 387.
Howie, G. *I* 285.
Howis, C. C. *I* 282.
Howson, C. W. H. *II* 577.
Hoyt, W. V. *II* 275.
Hromatka, O. *II* 415.
Hrubesch, H. *II* 124.
Hsieh, R. Y. *II* 406.
Hsü, Shing Kong *I* 43, 196, 199, 235.
Huan *II* 356.
Huber, H. *I* 277.
Huber, M. *I* 271.
Huber, W. *II* 465.
Hu-Chia-Hsi *II* 135.
Hudson jr., B. E. *II* 449.
Hudson, C. S. *I* 8, 211, 212; *II* 314, 320, 321.
Hudson, F. L. *I* 216, 219, 220.
Hübner, H. *II* 276, 285, 390.
Hückel, E. *I* 15, 31; *II* 12.
Hückel, W. *I* 20, 51, 53, 64, 73, 75, 96, 113, 114, 115, 131, 193, 194, 202, 205, 209, 255, 265, 616, 756, 757, 767; *II* 243, 323, 446.
Hüfner, G. *II* 247.
Hügel, R. *II* 355.
Hünig, S. *I* 186.
Hüttig, G. F. *II* 162, 164.
Hufferd, R. M. *II* 136.
Huffmann, J. R. *II* 162.
Hugel, G. *I* 648, 697.
Hugershoff, A. *I* 288, 302.
Hugetz, A. M. *I* 55, 56, 64.
Hugh, W. E. *I* 236, 237, 238.
Hughes, E. D. *I* 16, 25, 29, 31, 39, 40, 50, 52, 53, 201.
Huhn, W. *I* 244.
Hultzsck, K. *I* 184.
Hummel, H. G. *II* 614 bis 649.

- Humphrey, J. *I* 97, 372, 380, 384, 395, 397, 433, 442, 443, 451, 465; *II* 38, 40, 41, 115.
- Hunnius, H. *I* 182.
- Hunt, A. Fr. *II* 139.
- Hunt, M. *I* 475.
- Hunter, H. *I* 52.
- Hunter, W. H. *I* 354, 357, 375, 378, 408; *II* 238.
- Hunziker, F. *I* 769; *II* 63.
- Hupke, F. W. *I* 613, 616.
- Huppmann, G. *II* 392.
- Hurd, C. D. *I* 112, 272, 273, 373, 458; *II* 80, 219, 514.
- Hurd, C. de Witt *II* 324, 354.
- Hurd, L. C. *II* 610.
- Hurukawa, Z. *I* 406.
- Huscher, M. E. *II* 23, 32.
- Husemann, E. *I* 156, 307, 308, 316, 318, 319, 321, 322, 323, 326, 327, 329, 434, 435, 439, 440.
- Husted, D. R. *I* 212.
- Huston, R. C. *II* 406, 408.
- Hutschenreuter, R. *I* 175, 177, 178, 180; *II* 214.
- Hyman, J. *I* 498.
- Ide, W. S. *I* 267.
- Iddles, H. A. *I* 274.
- Ignatovitsch, N. A. *I* 710.
- Ikeda, T. *II* 208.
- Iki, S. *I* 407.
- Ikonnikow, B. *I* 620.
- Illarionow, W. W. *II* 609, 612.
- Imhausen, A. *II* 637.
- Immendorff, H. *II* 69, 476.
- Ing, H. R. *II* 253, 259.
- Ingham, H. *I* 278.
- Ingleson, I. 361.
- Ingold, Ch. K. *I* 16, 17, 18, 20, 22, 25, 28, 29, 31, 33, 34, 39, 40, 42, 43, 48, 51, 52, 53, 54, 57, 58, 59, 60, 62, 63, 75, 86, 195, 196, 199, 211, 235, 238, 287, 368, 373, 382, 386, 414, 431, 599; *II* 8, 13, 27, 326, 328, 347, 349, 356, 363.
- Ingold (Usherwood), Mrs. E. H. *I* 33, 39, 332, 339; *II* 399.
- Inhoffen, H. H. *II* 366.
- Innes, A. G. *II* 605.
- Inoue, H. *I* 282; *II* 162, 176, 179, 196.
- Inoue, I. *I* 312, 313.
- Ioffe, I. S. *II* 286.
- Ionescu, C. N. *I* 245; *II* 470.
- Ipatieff, V. N. *I* 98, 104, 229, 241, 244, 245, 249, 261, 333, 351, 355, 356, 358, 359, 360, 362, 363, 364, 365, 366, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 377, 379, 381, 382, 384, 385, 386, 388, 613, 617, 624, 687, 698, 699, 700, 701, 703, 723; *II* 21, 25, 41, 48, 59, 62, 72, 73, 94, 106, 110, 152, 154, 156, 158, 159, 167, 181, 209, 347, 348, 351, 352, 353, 401, 435, 508, 509, 634, 635.
- Iri, S. *I* 208, 267.
- Irrgang, K. *I* 184.
- Irvine, J. C. *I* 212; *II* 296, 309, 330, 381.
- Irving, Fr. *II* 145, 146.
- Irwin, C. F. *II* 28.
- Isacescu, D. A. *I* 79; *II* 470, 474, 479, 487, 494.
- Isbell, R. N. *I* 38.
- Isbert, A. *II* 449.
- Isham, R. M. *II* 73.
- Ishida, S. *I* 729.
- Ishimura, K. *II* 162, 196.
- Ismailski, W. A. *II* 258.
- Isomura, Y. *II* 229.
- Issaguljanz, W. I. *I* 251; *II* 130, 383.
- Issler, G. *II* 420.
- Itallie, Th. B. van *I* 220.
- Itenberg, A. *II* 524.
- Iwanoff, D. *I* 750; *II* 331.
- Ives, D. J. G. *I* 20, 196, 232.
- Iwannikow, T. *I* 619.
- Iwanoff, I. *I* 262; *II* 372, 454.
- Iwanoff, N. N. *II* 385.
- Iwanow, K. *I* 147.
- Iwanow, K. N. *II* 162.
- Iwanowa, J. I. *I* 129.
- Jablonski, L. *I* 222.
- Jacchia, A. *II* 263.
- Jackson, A. *I* 58, 59.
- Jackson, C. B. *I* 674.
- Jackson, C. Loring *II* 268, 278.
- Jackson, E. R. B. *I* 276.
- Jackson, H. *I* 591; *II* 389.
- Jackson, J. *I* 212.
- Jackson, K. E. *I* 248.
- Jackson, R. F. *I* 27, 66.
- Jackson, R. W. *I* 94; *II* 261, 502.
- Jacob, C. *I* 404.
- Jacob, P. *I* 8, 211.
- Jacob, W. *I* 88.
- Jacobs, Ch. B. *II* 20.
- Jacobsen, O. *I* 401; *II* 436, 476.
- Jacobson, P. *I* 287, 288, 785; *II* 253.
- Jacobson, R. A. *I* 460, 461; *II* 36, 78, 89, 384, 520.
- Jacque, L. *II* 19.
- Jaeckel, B. *II* 504.
- Jahn, H. *II* 508, 513.
- Jakeš, M. *I* 762, 763.
- Jakob, L. *I* 131, 330, 331, 412, 413, 417, 424.
- Jakob, M. *II* 615.
- Jakob, W. *II* 318.
- Jakolew, W. *I* 699, 700.
- Jakubowicz, B. *I* 759.
- Jakubtschik, A. *I* 763.
- James, D. I. *I* 197.
- James, F. L. *I* 259.
- James, T. H. *I* 527, 528.
- James, Th. C. *I* 217; *II* 13.
- Jameson, A. Y. *I* 555.
- Jamieson, G. S. *I* 302.
- Jamison, M. M. *I* 203.
- Janczak, St. *II* 499.
- Jander, G. *I* 2.
- Jankowski, Z. *I* 592.
- Jannasch, P. *II* 468.
- Jansen *II* 221.
- Jansen, J. E. *I* 204.
- Janßen, R. *I* 83.
- Jantzen, E. *I* 495; *II* 193, 637.
- Jány, J. *II* 609.
- Japp, F. R. *I* 211, 237; *II* 373, 374, 391.
- Jappu, J. G. *I* 405.
- Japs, A. B. *II* 33.
- Jaquet, D. *I* 639.
- Jarczynski, R. *I* 511.
- Jaroslawzew, A. *II* 228.
- Jasuda, M. *I* 557.
- Jatkar, S. K. K. *I* 472; *II* 167.
- Jatzkewitz, H. *II* 463.
- Jaubert, G. F. *II* 426, 487.
- Jawein, L. *I* 384.
- Jawnel, N. *II* 532.
- Jayne, H. W. *II* 375.
- Jeanrenaud, A. *II* 266.
- Jefremowa, J. M. *I* 405.
- Jegerow, J. *I* 234.
- Jegerowa, W. *I* 240.
- Jenkins, H. O. *I* 53.
- Jenkins, S. S. *I* 267, 762.
- Jensen, B. J. *II* 608, 609.
- Jerchel, D. *I* 513; *II* 140.
- Jermolenko, I. A. *II* 80.
- Jerschow, B. P. *II* 509.
- Jerusalem, E. *II* 235.
- Job, A. *I* 522; *II* 136.
- Jochheim, E. *II* 60, 61.
- Jocicz, J. *II* 378.
- Jodlbauer, M. *II* 607.
- Jörder, H. *I* 309.
- Jörg, H. *II* 395.
- Jörgensen, S. M. *I* 228.
- Johannissian, A. *II* 308.
- Johansen, E. M. *II* 105.

- Johansson, H. J. *I* 27; *II* 334.
 John, E. L. *St. II* 136.
 John, F. *II* 483.
 John, N. B. *St. II* 129, 136.
 Johnson, T. B. *I* 294, 297, 300, 301, 302; *II* 263.
 Johnson, G. O. *II* 129, 134, 136.
 Johnson, J. D. A. *I* 233.
 Johnson, J. M. *I* 279.
 Johnson, P. R. *I* 458, 459.
 Johnson, R. *II* 433.
 Johnson, S. *I* 291.
 Johnston, W. R. *I* 149.
 Jolles, A. *I* 207.
 Jonas, R. *II* 504.
 Jones, G. A. *I* 729.
 Jones, G. G. *II* 15.
 Jones, H. C. *II* 580.
 Jones, H. L. *II* 134.
 Jones, H. O. *I* 197, 591.
 Jones, L. W. *I* 284.
 Jones, M. *I* 25.
 Jones, N. C. *II* 20.
 Jones, R. G. *I* 134, 135.
 Jones, R. L. *I* 247.
 Jones, R. O. *I* 592.
 Jones, S. O. *II* 105, 106, 111.
 Jones, W. E. *I* 253.
 Jones, W. J. *I* 279; *II* 356.
 Jonescu, C. N. *I* 79, 182.
 Jonescu, M. V. *II* 350, 391.
 Jons *II* 236.
 Joost, E. *I* 594.
 Jordan, A. *II* 395, 398.
 Jordan, G. *I* 729.
 Jordan, H. *II* 74, 353, 471.
 Jordan, O. *I* 222, 223.
 Joris, G. G. *I* 362.
 Joris, G. G. *I* 666, 680.
 Jorissen, W. P. *I* 143, 502.
 Josephson, K. *II* 332.
 Joshua, W. Ph. *II* 45, 46, 648.
 Jost, H. *I* 457.
 Jost, W. *I* 146, 147.
 Jostes, F. *I* 371; *II* 634.
 Joubert, J. M. *I* 333, 371, 373, 380; *II* 38, 41.
 Jourdan, Fr. *II* 195.
 Jovanović, L. *II* 501.
 Joyner, R. A. *II* 215.
 Juchnovski, G. L. *I* 706, 707.
 Jünger, A. *II* 297.
 Jüngling, K. *II* 631.
 Jüttemann, R. *I* 174, 175, 178, 180; *II* 214.
 Ju-Hwa Chu, E. *II* 201.
 Julian, P. L. *I* 267.
 Juliard, A. *I* 611.
 Juliusberger, F. *I* 201.
 Junell, R. *I* 7, 19, 266.
 Jung, K. Ph. *I* 399.
 Jungers, J. C. *I* 362, 408.
 Jungfleisch, E. *I* 206; *II* 17, 232.
 Jungius, C. L. *I* 212.
 Jurisch, J. *I* 151.
 Jurjew, J. K. *I* 610; *II* 252, 255, 265, 281.
 Just, G. *I* 635.
 Juvala, A. *I* 61.
 Kaack, R. *II* 465.
 Kadowaki, H. *II* 534, 535, 536, 539.
 Kälberer, W. *I* 630; *II* 165.
 Kämmerer, H. *II* 82, 396.
 Kämmerer, H. (Dissertation Freiburg, 1941) *I* 157.
 Kämmerer, P. *I* 222.
 Kästner, D. *I* 92, 275, 277; *II* 143, 271, 286, 304, 318.
 Kaffer, H. *I* 606.
 Kagan, M. J. *I* 504, 596; *II* 515, 516.
 Kaganowa, E. M. *II* 45, 47, 163.
 Kagehira, J. *I* 766.
 Kahle *II* 19.
 Kahn, E. J. *II* 239.
 Kailan, A. *I* 40, 219, 285, 666, 667.
 Kainrath, P. *II* 303.
 Kainer, F. (s. Kirczil, F.).
 Kaiser, K. *I* 555, 557.
 Kallen, J. *II* 356.
 Kallenberg, S. *I* 199.
 Kambli, E. *II* 63, 365, 366.
 Kamenskaja, S. *I* 318, 322, 323, 324, 391.
 Kamerling, S. E. *I* 511.
 Kametaka, T. *I* 246, 693.
 Kaminsky, P. I. *II* 49.
 Kamm, O. *II* 169, 171.
 Kamp, J. van de *II* 409.
 Kamuscher, H. *II* 634.
 Kandiah, A. *I* 235, 239.
 Kane, H. L. *II* 405, 476.
 Kane, Th. *II* 23, 24, 95.
 Kaneko, H. *I* 528.
 Kantola, K. K. *II* 307.
 Kanuscher, G. D. *I* 611, 612.
 Kapfhammer, J. *II* 127.
 Kaplan, J. P. *I* 242.
 Kappeler, M. *II* 408.
 Kappen, H. *II* 69.
 Kappelmeier, C. P. A. *I* 153.
 Kapur, P. L. *I* 313.
 Kar, B. C. *I* 593.
 Karelowa, L. Je. *I* 230, 464.
 Karezag, L. *I* 591, 592.
 Karlsson, K. G. *I* 60.
 Karlsson, L. *II* 140.
 Karnatz, F. A. *II* 243.
 Karo, W. *II* 45.
 Karrer, P. *I* 220, 525, 526; *II* 262, 315, 398, 473, 489.
 Karrer, W. *I* 227.
 Karshew, W. J. *I* 611.
 Kasanski, B. A. *I* 240, 407, 432, 608, 609, 613; *II* 510.
 Kaschtanow, L. I. *I* 589.
 Kashima, K. *I* 282; *II* 162, 181.
 Kass, J. P. *I* 216.
 Kassebart, R. *I* 456.
 Kassler, R. *I* 648.
 Kastle, J. H. *I* 23, 272.
 Katagiri, H. *I* 202.
 Kato, O. *II* 102.
 Katuragi, H. *I* 591.
 Katz, M. *I* 314, 417, 442, 447, 448, 449, 464, 465.
 Katz, J. *I* 561.
 Kauffmann, H. *I* 806, 807.
 Kaufler, F. *II* 50, 262, 278, 296, 450, 476.
 Kaufman, R. J. *I* 640.
 Kaufman, W. E. *I* 712, 723.
 Kaufmann, A. *I* 271, 543, 764; *II* 340.
 Kaufmann, A. A. *I* 595.
 Kaufmann, H. *I* 316, 776, 787.
 Kaufmann, L. *I* 595.
 Kaufmann, H. P. *I* 21, 149, 153, 406, 410.
 Kaur, G. *I* 313.
 Kautsky, H. *I* 152.
 Kay, M. G. *I* 339, 400.
 Kearby, K. K. *II* 159, 169, 264.
 Kearns, M. L. *I* 602.
 Keever, Ross *II* 368, 369.
 Keffler, L. J. P. *I* 164.
 Kegel, O. *II* 471.
 Kehlen, H. *I* 158.
 Kehrmann, F. *I* 807.
 Keim, R. *II* 238, 239.
 Kekulé, A. v. *I* 218, 219, 237, 255, 291, 400, 682; *II* 228, 612.
 Kelber, C. *I* 213, 495, 634, 640, 641, 653, 662, 663, 667, 671, 681, 689, 752; *II* 395, 612.
 Kelkar, V. V. *I* 145.
 Kell, R. W. *I* 325.
 Keller, K. *I* 450; *II* 118.
 Kellett, E. G. *I* 402.
 Kelley *I* 739, 740.
 Kellie, A. E. *I* 525.
 Kelly, M. I. *I* 59.
 Kempf, R. *I* 596; *II* 456, 461.
 Kempf, Th. *II* 243.
 Kempt, W. *II* 79.

- Kendall, E. C. *I* 519, 769.
 Kendrew, J. C. *I* 42.
 Kennedy, E. R. *II* 56.
 Kenner, J. *I* 40, 165; *II* 227, 233, 283, 299.
 Kent, B. A. *I* 295.
 Kenyon, J. *I* 16, 52, 198, 226, 260, 264, 294.
 Kenyon, W. O. *II* 320.
 Kepowaloff, W. *II* 144.
 Keppler, H. *II* 312.
 Kerb, E. *I* 253.
 Kerez, C. *II* 187.
 Kerlogue, R. H. *I* 232.
 Kermack, W. O. *I* 16, 34.
 Kern, J. W. *I* 153, 764.
 Kern, W. *I* 342, 452, 453.
 Kerp, W. *I* 799.
 Kerr, R. A. *II* 141.
 Kerschbaum, M. *II* 334.
 Kershaw, A. *I* 266.
 Kersting, W. *II* 157.
 Kessarew, W. W. *I* 574.
 Kesting, W. *II* 391.
 Keunecke, E. *II* 620.
 Key, A. *I* 45.
 Keyes, D. B. *II* 44, 107, 153, 164, 197.
 Keyssner, E. *II* 124.
 Kharasch, M. S. *I* 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 168, 213, 311, 425, 516, 517; *II* 25, 26, 27, 28, 29, 31, 33, 35, 113, 114, 233, 237, 287, 543.
 Khotinsky, E. *II* 275.
 Kia-Khwe Jeu *I* 339, 340, 393.
 Kidd, H. V. *I* 287, 291.
 Kiefer, A. *I* 234, 271; *II* 98, 99.
 Kiessling, W. *I* 296.
 Kiliani, H. *I* 259, 601, 778; *II* 390.
 Killian, D. B. *II* 75, 86, 87, 90, 103.
 Kilpatrick, M. *I* 1, 13, 14, 24, 25, 27, 38, 66; *II* 130.
 Kilpatrick, M. L. *I* 13, 14.
 Kilpi, S. *I* 24; *II* 67.
 Kimball, R. H. *I* 204, 265.
 Kimont *II* 382.
 Kimura, S. *I* 208.
 Kimura, Tsunkyuki *II* 467.
 Kincaid, J. F. *I* 272.
 Kindler, K. *I* 55; *II* 109, 328.
 Kindscher, E. *II* 570, 574.
 King, C. G. *I* 525.
 King, C. V. *I* 7, 8; *II* 191.
 King, E. G. *I* 476.
 King, E. J. *II* 355.
 King, H. *I* 194; *II* 298.
 King, Ruth *II* 278.
 King, V. L. *I* 153, 685, 689.
 Kingman, F. E. T. *I* 676, 677.
 Kinne, G. *II* 280.
 Kinney, C. R. *II* 365, 381.
 Kino, K. *I* 408.
 Kipping, F. B. *I* 200.
 Kipping, F. S. *I* 196; *II* 132.
 Kippe, O. *II* 441.
 Kiprianow, G. I. *I* 567, 603.
 Kirby, J. E. *I* 339; *II* 30, 35, 36, 129.
 Kirby, R. H. *II* 133, 134.
 Kircheisen, Th. *I* 371.
 Kirchhoff, G. *II* 108.
 Kirchhoff, R. *II* 375.
 Kirjuschow, P. J. *I* 240.
 Kirk, P. L. *II* 591.
 Kirner, W. R. *II* 594, 595, 596, 600, 601.
 Kirpal, A. *I* 258, 293; *II* 271.
 Kirrmann, A. *I* 18.
 Kirschbaum, G. *I* 694, 698.
 Kisber, J. *I* 561.
 Kisch, B. *I* 536.
 Kishner, N. *I* 370; *II* 193, 194.
 Kiss, D. *II* 66.
 Kissel, J. *II* 277.
 Kistiakowsky, G. B. *I* 111, 112, 164, 244, 460, 616, 647, 690; *II* 19.
 Kitahara, K. *I* 202.
 Kittel, H. *II* 200.
 Kizner, N. N. *I* 778.
 Kjeldahl, J. *I* 601; *II* 605, 606, 607, 608.
 Kjellin, C. *I* 221.
 Klaassens, K. H. *II* 530.
 Klages, A. *I* 229, 237, 440, 441; *II* 189, 228.
 Klages, F. *II* 66, 222—343, 241, 289, 295, 298, 311, 313, 314, 322, 323.
 Klami, A. *II* 381.
 Klar, M. *II* 647.
 Klar, R. *I* 45, 630.
 Klason, P. (Claësson, P.) *I* 227, 516; *II* 280, 281.
 Klatte *I* 155.
 Klaus, A. *I* 777.
 Klavehn, W. *II* 555.
 Klazinga, W. M. *I* 370.
 Klebanski, A. L. *I* 429; *II* 36, 90, 104, 358.
 Kleeberg, F. *I* 280; *II* 531.
 Kleedorfer, Andrea *I* 231.
 Kleemann, S. *I* 778.
 Klees, L. *II* 449.
 Kleiger, S. C. *I* 161, 162; *II* 26, 27.
 Klein, A. *I* 170.
 Klein, F. *I* 410.
 Klein, L. *I* 222, 283.
 Klein, O. *II* 18.
 Klein, W. *II* 302.
 Kleiner, H. *I* 127, 134, 331; *II* 128.
 Klemenc, A. *II* 270, 273, 302.
 Klemm, W. *I* 595.
 Klempt, W. *II* 66.
 Kliegl, A. *II* 408.
 Klimentow, W. *I* 317, 320, 429; *II* 516.
 Klimont, J. *I* 215.
 Kline, G. M. *I* 372, 380, 383.
 Klingel, J. *I* 289.
 Klingemann, F. *I* 777.
 Klinger, H. *I* 404, 783, 784, 788.
 Klingstedt, F. W. *II* 605.
 Klipstein, K. H. *I* 101.
 Kljukwin, N. *I* 362.
 Knaffl-Lenz, E. *I* 182.
 Knapp, B. *I* 763.
 Knehe, E. *II* 315.
 Knettel, G. M. *I* 339.
 Knietseh, R. *II* 615.
 Knipscheer, H. M. *I* 284.
 Knoblauch, O. *I* 62.
 Knobloch, R. *II* 53.
 Knoefler, O. *II* 362.
 Knoevenagel, E. *I* 183, 184, 605, 617, 800; *II* 114, 263, 267, 279, 283, 304, 309, 349, 356, 363, 383, 429, 435, 440, 441, 504.
 Knoop, F. *I* 144, 814.
 Knorr, A. *I* 294.
 Knorr, L. *I* 265, 288, 297; 265, 312, 313, 328.
 Kobayashi, K. *I* 397.
 Kobe, K. A. *I* 738.
 Kobel, M. *I* 523.
 Koblew, W. A. *II* 260.
 Kobljanski, G. G. *I* 128, 129, 331, 332, 375, 377, 414, 416.
 Kobylskaja, M. W. *I* 242, 612.
 Koch, A. *I* 389; *II* 643.
 Koch, H. *II* 634.
 Koch, J. *II* 78.
 Koch, J. A. *I* 105; *II* 284, 487, 520.
 Koch, W. *I* 408; *II* 350, 376, 438.
 Kochakian, C. D. *I* 509.
 Kodama, S. *I* 744.
 Koebner, M. *II* 521, 523, 524, 526, 527.
 Kögl, F. *II* 460.
 Koehler, A. *II* 335, 449.
 Köhler, Z. *I* 694.
 Köhres, G. *I* 755, 765.
 Koelichen, K. *II* 372.

- Koelsch, C. F. *I* 236, 275; *II* 444.
 König, W. *II* 466, 467.
 Koenigs, W. *I* 210, 268, 380, 433; *II* 280, 312, 313, 328, 353, 354, 362, 370, 371.
 Körber, H. *I* 275, 297.
 Körber, W. *II* 605.
 Körner, G. *II* 273, 278, 468.
 Köster, A. *I* 224.
 Köster, H. *I* 292.
 Köthner, P. *II* 54.
 Kötz, A. *II* 347, 401.
 Kogerman, P. N. *I* 424.
 Kohler, E. P. *I* 134, 204, 223; *II* 193, 348, 349, 354, 355, 360, 449.
 Kohlschütter, H. W. 158, 339, 453.
 Kohn, L. *II* 367, 460.
 Kohn, M. *II* 171, 557, 558.
 Kohn, S. *II* 201.
 Koizumi, M. *I* 34, 450.
 Kok, A. J. de *I* 378.
 Kolbe, H. *I* 624; *II* 278, 279, 288, 381.
 Kolka, A. J. *I* 104.
 Kollarits *II* 421.
 Kollek, L. *I* 463; *II* 120, 366.
 Komarewsky, V. I. *I* 245, 359, 374, 377, 379, 384, 385; *II* 348.
 Komatsu, S. *I* 204, 687, 696, 729; *II* 14.
 Kommarewsky, W. *I* 607, 691; *II* 163.
 Komnenos, T. *II* 51.
 Komppa, G. *I* 249; *II* 381, 443, 591.
 Kon, G. A. R. *I* 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 271; *II* 98, 356, 410.
 Kon, St. *II* 594.
 Konaka, Yoshimi *I* 362.
 Kondakow, I. *I* 96, 373, 374, 424, 458; *II* 92, 93, 170, 174.
 Kondo, H. *II* 430.
 Konowalow, D. *II* 91.
 Konowalow, M. *II* 230, 269.
 Konowalowa, W. *II* 144.
 Konrad, E. *II* 643.
 Kootz, H. *I* 437.
 Kopetschni, E. *I* 596.
 Kopfer, F. *II* 593, 597.
 Kopp, J. *I* 47; *II* 227.
 Korczyński, A. *II* 190, 471, 503.
 Korn, F. *I* 453.
 Korolew, A. *II* 318.
 Korpi *I* 386.
 Kortschmarek, W. M. *I* 417, 418.
 Kortüm, G. *I* 579.
 Koschelew, A. F. *I* 246.
 Koslow, N. S. *I* 99; *II* 36, 65, 125, 359, 556, 565.
 Kossel, A. *II* 253.
 Kossel, W. *I* 15, 16, 74.
 Kosslow, S. J. *II* 160.
 Kostanecki, St. v. *I* 270; *II* 381, 424, 434.
 Kostsova *I* 372.
 Kotake, M. *II* 131.
 Koton, M. M. *I* 618.
 Kotowski, A. *I* 646.
 Kotrelew, W. *II* 532.
 Kotschergin, E. *I* 267.
 Kotscheschkow, K. A. *II* 268.
 Kou-Tschi-Tschang *I* 221.
 Kovache, A. *I* 776.
 Krabbe, W. *II* 123, 124, 546—568.
 Kraemer, G. *I* 431, 446, 449; *II* 354.
 Kränzlein, G. *I* 97, 104, 264, 349, 387, 389, 416, 471; *II* 354, 400, 402, 473, 496, 643.
 Kränzlein, P. *II* 400, 402.
 Krafft, F. *I* 26, 241, 778; *II* 292, 317, 339.
 Kraft, L. *I* 603.
 Kraft, M. J. *II* 18.
 Kraini, P. J. *II* 159, 161, 169.
 Krainick, H. G. *II* 604.
 Krakau *I* 436, 439.
 Krallis, M. *I* 234.
 Kramer, R. L. *II* 160, 161, 281.
 Krascheninnikowa, W. M. *I* 649.
 Krasnitz, A. *II* 607, 609, 610.
 Krasnobajewa, P. N. *I* 413.
 Krasse, N. W. *II* 393.
 Krassuski, K. *I* 261.
 Kraszewski, W. *II* 371.
 Kratz, G. D. *II* 575, 581.
 Krauch, C. *I* 79; *II* 629, 632.
 Kraus, A. C. *II* 184.
 Kraus, J. *I* 536.
 Krause, A. *I* 592, 602.
 Krause, A. C. *II* 514.
 Krause, E. *II* 230.
 Krause, G. *I* 646.
 Krause, W. P. *I* 417, 418; *II* 506.
 Krauss, C. *II* 68.
 Krauss, F. *I* 8; *II* 191.
 Krauz, C. *I* 602, 776.
 Krawczyk *II* 330.
 Krawetz, W. E. *I* 128, 413.
 Krawkow, W. A. *II* 91.
 Křezil, F. (Kainer, F.) *II* 346, 393, 511.
 Krebs *I* 518, 521, 523.
 Kremer *I* 595.
 Kremers, E. *II* 49.
 Kremers, F. *II* 203, 204.
 Kremp, Fr. *II* 79.
 Kreschkow, A. P. *II* 227, 249.
 Krestovnikow, A. *II* 140.
 Kretschko, N. P. *II* 65.
 Kreutzmann, W. *II* 403.
 Krevelen, D. W. van *I* 357, 389.
 Kreysler, E. *I* 237.
 Kriebler, V. K. *I* 206; *II* 67.
 Krishnamurthy, C. *II* 448.
 Kritchevsky, J. *II* 26, 28.
 Kritchevsky, W. *II* 380.
 Kriwobabko, J. *II* 140.
 Krjutschkow *I* 129.
 Kroecker, E. H. *II* 349.
 Kröcker, F. *II* 598.
 Kroeger, J. W. *II* 101.
 Kröger, M. *I* 550, 551, 553, 583, 587; *II* 583.
 Kröhne, H. *I* 145.
 Kröhnke, F. *II* 362, 379, 398.
 Kroecker, E. H. *II* 455.
 Kroepelin, H. *II* 140.
 Krolikowski, M. *I* 218.
 Kroll, H. *I* 600.
 Krollpfeiffer, F. *I* 276; *II* 473.
 Kron, A. *II* 449, 453, 455.
 Kroning, E. *II* 143.
 Kronstein *II* 226, 231.
 Kropp, W. *I* 197.
 Krückeberg, F. *I* 225.
 Krüger, Deodata *II* 320.
 Krüger, F. *II* 279.
 Krüger, J. *II* 69.
 Krüger, M. *II* 607.
 Krüger, P. *I* 253.
 Kubli *II* 272.
 Kruzic, T. P. *I* 150.
 Krumholz *I* 532.
 Kubota, O. *II* 299.
 Kubota, T. *I* 313.
 Kudrjachewa, N. *II* 511.
 Kuchlin *I* 591.
 Kübler, H. *II* 398.
 Kühn, F. *I* 185.
 Kuen, M. M. *I* 548.
 Kuentzel *I* 365.
 Kuenzy, Fr. *II* 63.
 Küppers *II* 235.
 Küspert, O. *I* 225.
 Küster, F. W. *II* 603.
 Kuffner, F. *I* 272.
 Kuhara, M. *I* 282, 300.
 Kuhbier *I* 502, 524.
 Kuhlberg, L. M. *I* 592; *II* 229.
 Kuhlmann, F. *I* 26, 732.
 Kuhn, R. *I* 8, 41, 51, 97, 106, 107, 108, 143, 181,

- 184, 201, 203, 208, 211, 212, 213, 217, 219, 220, 292, 296, 500, 505, 508, 512, 514, 762; *II* 4, 261, 366, 396, 432, 439, 440, 452, 457, 458, 461, 555, 567, 641.
- Kuhn, W. *I* 189, 214.
 Kuhnhenh, W. *II* 234.
 Kulisch, V. *II* 562.
 Kulkarni, A. *II* 272.
 Kultashew, N. *II* 511.
 Kumetat, K. *I* 64.
 Kummer, U. v. *I* 221, 222.
 Kummerer, L. *I* 285.
 Kunz, J. *I* 264, 290.
 Kunze, K. *II* 371.
 Kupfer, O. *II* 500.
 Kuraš, M. *I* 191.
 Kurata, M. *I* 204.
 Kurbatow *II* 231.
 Kuriaki, P. K. *I* 262.
 Kurokawa, M. *I* 614.
 Kurtenacker, A. *II* 592.
 Kuryndin, K. S. *II* 352.
 Kurtz, P. *II* 80.
 Kusama, T. *I* 553, 575.
 Kusin, A. *I* 184, 185; *II* 367, 384, 385, 386, 387.
 Kusnetzowa, G. I. *I* 452.
 Kutscher, Fr. *II* 127.
 Kutscherow, L. *I* 240.
 Kutscheroff, M. G. *I* 339, 390; *II* 54, 55, 58, 62.
 Kutz, W. M. *I* 38.
 Kuvaja, A.-M. *II* 381.
 Kuwata, T. *I* 249, 260, 269, 379, 464; *II* 102.
 Kwal, B. *II* 632.
 Kwartler, Ch. E. *II* 377.
 Kyogoku, K. *I* 759.
 Kyriakides, L. P. *I* 262, 422; *II* 158, 172, 173, 174, 175, 176, 370, 372.
 Kyrides, E. P. *II* 243, 244.
- Labbé, H. *I* 268; *II* 114.
 Lachman, A. *I* 259, 282, 285, 784; *II* 383, 384.
 Lacourt, A. *II* 177, 543, 594, 598, 600, 601.
 Ladenburg, A. *I* 198; *II* 362, 378.
 Ladisch, R. *I* 586.
 Lämmerhirt, E. *I* 270.
 Lagerew, A. *I* 750.
 Lagermark *II* 367.
 Lagodzinski, K. *II* 486.
 Laidler, K. J. *I* 53; *II* 139.
 Laire, G. de *II* 267.
 Lakomkim, I. G. *II* 510.
 Lamel, H. *II* 643.
 La Mer, V. K. *I* 6, 8, 12, 13, 19, 24, 45, 53, 54, 279, 527.
- Lampe, V. *I* 270; *II* 293.
 Lander, G. D. *I* 296.
 Landolt, A. *I* 151.
 Landriset, A. *II* 384.
 Landsberg, L. *II* 190.
 Landsberger, M. *I* 546.
 Landsteiner, K. *I* 289; *II* 247, 389.
 Lang, A. *II* 460.
 Lang, J. *I* 584.
 Lange, E. *II* 240.
 Lange, H. *II* 101.
 Lange, W. (W. Borsche u. W. Lange) *II* 283, 284, 288.
 Lange, W. (W. Traube u. W. Lange) *II* 52.
 Lange, W. (G. Wittig u. W. Lange) *I* 144, 170, 503.
 Langenbeck, W. *I* 142, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 184, 185, 186, 187, 189, 525, 533, 535, 536; *II* 5, 50, 70, 80, 81, 214, 329, 385, 581, 622.
 Langenkamp, B. *II* 465.
 Langlais, P. *II* 199.
 Langlois, D. P. *II* 381.
 Langmuir, I. *I* 542, 629, 630.
 Langreck, F. B. *II* 68.
 Langrish, D. *I* 431, 448.
 Lankelma, H. P. *II* 41.
 Lanser, R. *II* 361.
 Lantz, R. *II* 271, 286.
 Laptew, N. G. *II* 263.
 Lapuk, M. G. *I* 416, 470.
 Lapworth, A. *I* 34, 46, 225, 265; *II* 227, 306, 356, 364, 383, 390, 461.
 Lardon, A. *I* 760.
 Larson, A. T. *II* 393.
 Lasarewskaja, A. W. *I* 128, 416.
 Larsson, E. *I* 13.
 Latiers, G. *I* 214.
 Latzko, W. *I* 232.
 Laubenheimer, A. *II* 256, 396.
 Laucius, J. F. *I* 368.
 Lauer, K. *II* 270, 286, 287.
 Lauer, W. M. *I* 272; *II* 595.
 Laughlin, K. C. *I* 243, 381.
 Launer, H. F. *I* 604.
 Laurent, A. *I* 215.
 Laurie, L. L. *I* 46.
 Laurin, J. *I* 59.
 Lauro, M. F. *II* 608, 609.
 Lautemann, E. *I* 777; *II* 381.
 Lautenschläger, L. *I* 317, 394, 396, 422, 425, 431, 435, 464.
- Lautenschläger (Dissertation Karlsruhe 1913) *I* 155.
 Lauterbacher, A. *II* 340.
 Lauth *I* 598; *II* 247.
 Lavoisier, A. L. *II* 586, 591.
 Lawrence, W. T. *II* 282.
 Lawrinowitsch, G. *II* 200.
 Laws, E. G. *I* 225.
 Lawson, W. *I* 755.
 Lazenec, J. *II* 64, 88.
 Lazier, W. A. *I* 613, 673, 680, 710; *II* 22, 94, 161, 164, 262.
 Lazzareschi, C. *II* 397.
 Lea, C. H. *I* 149.
 Lear, C. *I* 270.
 Lebeau, P. *II* 117.
 Lebedew, S. W. *I* 240, 331, 332, 367, 369, 371, 372, 375, 377, 379, 380, 381, 383, 414, 416, 421, 422, 425, 426, 440, 444, 458, 464, 749, 763; *II* 506, 643.
 Lebedewa, A. I. *I* 260.
 Le Bel, J. A. *I* 202.
 Le Bihan, H. *II* 371.
 Le Blanc, M. *I* 165, 618; *II* 583, 647.
 Lecher, H. *II* 492.
 Lechner, M. *I* 282.
 Leckie, A. H. *I* 458.
 Le Clerc, J. A. *I* 149.
 Leder, L. *I* 259.
 Lederer, E. *I* 220.
 Lederer, H. *I* 276.
 Lederer, L. *II* 362, 379, 416, 521.
 Lederle, E. *I* 139.
 Ledoga, S. A. *II* 117.
 Lee, S. *I* 311, 312.
 Lee, J. van der *II* 316.
 Leendertse, J. J. *I* 356, 370, 373, 378, 384, 385, 389, 390; *II* 21.
 Leermakers, J. A. *I* 166.
 Le Fèvre, C. G. *I* 458.
 Le Fèvre, R. J. W. *I* 225, 226, 458.
 Legard, A. R. *I* 40.
 Legg, D. A. *I* 559.
 Lehmann, E. *II* 401.
 Lehmann, F. *I* 282.
 Lehmann, G. *I* 277, 358, 368, 371, 375, 444; *II* 20, 405, 408, 435, 491.
 Lehmann, G. (München) *I* 491, 591.
 Lehmann, M. *I* 787.
 Lehner *II* 471.
 Leicester, H. M. *I* 311, 438.
 Leimu, R. *I* 37.
 Leininger, P. M. *I* 24, 27, 66; *II* 309.

- Leipert, T. *II* 598.
 Leitch, G. C. *II* 297, 311.
 Lekach, M. J. *I* 131, 416.
 Lemmel, L. *I* 113.
 Lenher, S. *I* 144, 147;
 II 19, 21.
 Lenhold, W. A. *II* 286.
 Lensen, E. *I* 27.
 Leonardi, G. *I* 281.
 Leontowitsch, W. *I* 261.
 Lepéz, C. *II* 597.
 Lerch, H. *I* 596.
 Leroux, H. *I* 695, 708.
 Leroy, A. J. *I* 257.
 Lespieau, M. *II* 175.
 Lespieau, R. *I* 599.
 Lesser, R. *II* 274, 321, 484.
 Lessig, E. T. *II* 24.
 Lesslie, M. S. *I* 203.
 Letch, R. A. *I* 235.
 Leton, E. *I* 231, 232.
 Letort, M. *II* 218.
 Lettré, H. *II* 312, 567.
 Leuchs, H. *I* 196, 199.
 Leuckart, R. *I* 95; *II* 82,
 283, 398.
 Leupold, H. *I* 254, 255, 256.
 Leutner, R. *I* 65.
 Leváillant, R. *II* 339.
 Levaltier, H. *II* 607.
 Levene, P. A. *I* 208, 815;
 II 310, 592.
 Levenson, H. S. *I* 53.
 Levesque, C. L. *I* 310, 311,
 397, 451, 452, 453.
 Levi, G. R. *II* 160, 281.
 Levine, A. A. *II* 13.
 Lévigne, S. R. V. H. *I* 12.
 Levy, A. *I* 211.
 Levy, A. A. *I* 295, 298.
 Lévy, J. *I* 261, 262, 263;
 II 198.
 Levy, L. L. *II* 49.
 Levy, S. *II* 391.
 Lewina, R. J. *I* 229, 230,
 240, 464, 692; *II* 366.
 Lewis, B. *I* 147, 148.
 Lewis, C. M. *I* 595.
 Lewis, G. N. *I* 2, 15, 213.
 Lewis, J. C. *II* 240.
 Lewis, J. R. *I* 415, 416.
 Lewis, W. K. *I* 740, 742;
 II 581.
 Lewis, W. L. *I* 207, 208;
 II 138.
 Lewis, W. P. G. *II* 139.
 Lewschuk, M. J. *I* 249.
 Ley, H. *I* 228.
 Libermann, D. *I* 243.
 Lichoscherstow *II* 235, 236.
 Liddle, L. M. *II* 246.
 Lidhom, J. H. *I* 69.
 Lidow, A. P. *I* 215.
 Lidwell, O. M. *I* 12, 48, 195,
 280, 400, 604.
 Lieb, H. *II* 604.
 Lieben, A. *II* 70, 201, 367.
 Liebermann, C. *I* 216, 217;
 II 18, 78, 253, 293, 302,
 303, 319, 321, 354, 391,
 424, 484, 488, 489.
 Liebig, H. v. *II* 256.
 Liebig, J. v. *I* 186, 484, 504,
 620, 809, 813; *II* 70,
 227, 382, 587, 588, 589,
 590.
 Liebmann, Ad. *II* 406.
 Liebmann, H. *II* 23.
 Liesche, O. *I* 225; *II* 173.
 Liévin, O. *I* 502.
 Lifschitz, I. A. *I* 128, 331,
 416.
 Lifschitz, J. *I* 290.
 Light, L. *II* 648.
 Lightbown, J. E. *I* 471.
 Lightfoot *I* 598.
 Ligtenberg, H. L. *I* 389.
 Limanowski, W. *I* 596.
 Limpach, L. *I* 285.
 Limpach, O. *I* 301, 303.
 Limpricht, H. *II* 520.
 Lind, R. *I* 387.
 Lind, S. C. *I* 408, 409;
 II 19.
 Lindemann, H. *I* 221, 271.
 Linden, T. van der *I* 289;
 II 14.
 Lindenbaum, E. *I* 602;
 II 319.
 Lindenfeld, K. *II* 592.
 Lindinger, F. *II* 156, 164,
 171.
 Lindner, J. *I* 601; *II* 378,
 584—613, 588, 591, 600,
 601.
 Lindwall, H. G. *II* 373, 377.
 Link, J. *I* 258, 264.
 Linke, R. *I* 71.
 Linn, C. B. *II* 22.
 Linnemann, Ed. *II* 201,
 292.
 Linstead, R. P. *I* 40, 161,
 219, 231, 232, 233, 234,
 235, 237, 238, 239, 247,
 270, 271, 320, 441, 447,
 609; *II* 27, 31, 98, 99,
 144, 145, 146, 427, 442,
 458.
 Liotta, S. *I* 12.
 Lipkin, D. *I* 213.
 Lipp, A. *II* 362.
 Lipp, M. *I* 759.
 Lipp, P. *II* 300, 362, 364,
 378, 379.
 Lippmann, F. *II* 358, 538.
 Lippold, A. *I* 402, 455.
 Lipschitz, W. *II* 323.
 Lischwitz, S. *I* 611.
 Littmann, O. *II* 310.
 Liu, Y. P. *II* 39.
 Liwanowa, O. *II* 24.
 Liwshitz, S. J. *I* 242.
 Ljubomilow, W. I. *I* 249.
 Ljunggren, G. *I* 55; *II* 214.
 Lober, F. *II* 234.
 Lobry de Bruyn, C. A.
 I 31, 207; *II* 271, 388.
 Lock, G. *I* 40, 621, 791, 810.
 Löckemann, G. *I* 225; *II*
 173.
 Locquin, R. *I* 260.
 Loder, D. J. *I* 207; *II* 47.
 Löb, W. *I* 287.
 Löbering, J. *I* 23, 24, 67,
 399, 400; *II* 309.
 Loerpabel, W. *II* 178.
 Lösekann *II* 615.
 Loevenich, J. *II* 78.
 Loew, O. *I* 218, 532, 660,
 709; *II* 387, 389.
 Löw, W. *I* 809; *II* 249.
 Loewe, L. *I* 214; *II* 76, 446.
 Löwenberg, K. *II* 63, 309,
 365, 428.
 Löwenthal, J. *I* 27.
 Logemann, W. *I* 515, 517;
 II 366.
 Lohfert, H. *I* 257.
 Lohmann, K. *I* 208; *II* 389.
 Loisy, E. de *II* 117.
 Lommel, W. *II* 118.
 Long, Ch. W. *I* 207.
 Long, F. A. *I* 279.
 Long, Fr. St. *II* 139.
 Lookeren-Campagne, W.
 van *I* 684.
 Loon, J. P. van *I* 287.
 Loon, M. van *II* 234.
 Loose, A. *II* 190, 499, 500.
 Looss, A. *II* 393.
 Loquin, R. *II* 460.
 Lorentz *II* 572.
 Lorenz, L. *II* 122.
 Loritsch, J. A. *II* 126.
 Lossen, W. *I* 20, 28, 225,
 284; *II* 268.
 Lossew, I. P. *II* 524, 532.
 Lotter, P. *II* 63.
 Lotzkar, H. *I* 217.
 Louis, E. *II* 407.
 Louise, E. *II* 483.
 Lousinian, M. B. *II* 211.
 Lovell, W. G. *I* 241, 242,
 245; *II* 475.
 Lovén, J. M. *I* 516; *II* 360.
 Lowe, A. R. *II* 144, 146.
 Lowe, F. H. *I* 24, 37.
 Lowry, T. M. *I* 2, 3, 8, 10,
 20, 22, 39, 41, 42, 44,
 53, 54, 74, 204, 211,
 226, 227.
 Lowson, M. *I* 54.
 Lowy, A. *I* 368; *II* 264, 405,
 476.
 Loydl, F. *II* 51.

- Lubersky, G. D. *I* 504, 596; *II* 515.
 Lubimowa *I* 151.
 Lucarini, C. *I* 690.
 Lucas, H. J. *I* 32, 164, 255, 551, 555, 558; *II* 39, 50, 56.
 Lucas, R. *II* 585, 589, 598.
 Luce *II* 513.
 Lucelliez, F. *II* 231.
 Ludewig, H. *I* 267.
 Lüdy, E. *II* 534.
 Lüthy, M. *I* 399.
 Lüttringhaus, A. *I* 274; *II* 301, 303.
 Luff, A. P. *I* 668.
 Luis, E. M. *I* 267.
 Lundin, H. *II* 425, 609.
 Ludenço, A.-V. *I* 465.
 Luschinsky, W. v. *I* 314.
 Luserna, E. de *II* 167.
 Lush, E. J. *I* 669, 695; *II* 636.
 Luterbacher, A. *II* 340.
 Luther, M. *II* 59.
 Luttringer, A. *I* 234, 270.
 Lutz, R. E. *II* 557.
 Lutzmann, H. *I* 217, 218.
 Lux, H. *II* 446, 448.
 Luxmoore, Ch. M. *I* 221.
 Lwow, W. N. *I* 131, 416, 417, 471.
 Lydén, R. *II* 304.
 Lyman, C. M. *I* 525, 526.
 Lyons, R. E. *I* 259, 520, 784, 785.
 Maaß, O. *II* 25, 167.
 McAfee *II* 220.
 Macallum, A. D. *II* 389.
 McAteer, J. H. *I* 242.
 McBurney, C. H. *I* 603.
 Macbeth, A. K. *II* 107.
 McBride, R. S. *II* 69.
 McCalla, A. G. *II* 591.
 Macciotta, E. *I* 290.
 McClément, C. S. *I* 295.
 McColm, E. M. *I* 391.
 McCombie, H. *II* 139, 140.
 McConnan, J. *I* 300.
 McCorkle, M. *II* 355.
 McCracken, R. *II* 131.
 MacCubbin, R. J. *I* 373.
 McCusker, P. A. *II* 87.
 McElvain, S. M. *I* 458, 459; *II* 349, 414, 446, 448, 449, 450, 451, 452, 454, 455, 456, 457, 460, 461, 462.
 McFarland, D. F. *I* 302.
 McGreal, M. E. *II* 406, 416, 418.
 McGregor, A. *I* 195.
 McHugh, G. P. *I* 222.
 Machemer, H. *II* 298.
 McIlwain, H. *II* 430.
 McIntosh, D. *II* 144.
 McKeever, C. H. *I* 266, 765.
 McKenna, J. F. *II* 352, 405, 406, 426.
 McKenzie, A. *I* 23, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 203, 206; *II* 355.
 McKenzie, B. F. *I* 769.
 McKie, Ph. V. *I* 602; *II* 270.
 McLean, J. H. *I* 164.
 MacLennan, G. W. G. *I* 231, 232, 234, 239.
 McLeod, A. F. *I* 187; *II* 367.
 Mac Loughlin, C. S. *II* 490.
 McMaster, L. *II* 68, 543.
 McMath, A. M. *I* 196, 200.
 McMillan, A. *I* 271.
 MacMullen, C. W. *II* 391.
 McNab, J. G. *I* 160, 161, 164; *II* 25, 33, 35.
 McNab, M. C. *II* 25, 31, 33, 35.
 McNally, J. G. *II* 67.
 McNulty, B. J. *I* 29.
 McQuillen, A. *I* 406.
 McQuillin, F. J. *II* 348, 438.
 Macrae, Th. F. *I* 530, 543.
 Madelung, W. *I* 103; *II* 202, 332.
 Madis, V. *I* 600.
 Märcker, C. *I* 515.
 Magel, Th. T. *I* 213.
 Mager, E. *II* 252.
 Magidson, O. *I* 591.
 Magima, R. *II* 560.
 Magnaghi, P. *I* 288.
 Magnani, A. *II* 457, 461.
 Magnus-Lexy, A. *II* 543.
 Maguire, J. A. *II* 55.
 Mahla, F. *I* 279.
 Mahr, C. *I* 600.
 Mai, C. *I* 380, 409, 433.
 Maier, A. *II* 16.
 Maier, J. *I* 791.
 Maier-Bode, H. *I* 170; *II* 231, 251, 260.
 Maier-Hüser, H. *I* 93, 94.
 Mailhe, A. *I* 255, 256, 362, 370, 406, 557, 618, 691, 708, 728, 731, 732; *II* 68, 108, 152, 154, 155, 158, 159, 160, 161, 162, 165, 170, 177, 178, 179, 183, 184, 185, 187, 188, 194, 195, 196, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 216, 217, 264, 281, 293, 294, 318, 435, 507, 508, 509, 510, 511, 513, 514, 515, 516, 547, 551, 552, 568.
 Maimeri, C. *II* 117.
 Mainz, H. *II* 384.
 Maiser, G. L. *I* 221.
 Maitland, W. *I* 237.
 Majewski, F. M. *II* 40, 44.
 Major, J. *II* 649.
 Makajewa, S. *I* 245.
 Makaroff-Semliansky, J. J. *II* 249, 293.
 Makowka, O. *I* 544.
 Maksorow *II* 532.
 Malinowsky, W. *II* 66.
 Malishew, B. W. *I* 356, 361, 368, 371, 379, 384; *II* 351, 352.
 Malisoff, W. M. *I* 515.
 Mallox, W. *I* 551.
 Malmgren, S. M. *II* 130.
 Mamlock, L. *II* 258.
 Mamoli, L. *I* 769.
 Mamontowa, O. *I* 412, 413.
 Manasse, O. *II* 362, 379, 416, 521.
 Manchot, W. *I* 491, 591; *II* 20, 55.
 Mandelstam, L. M. *II* 636.
 Manegold, E. *II* 532.
 Maneskaja, S. *I* 157.
 Mangini, A. *II* 539.
 Manicke, P. *II* 261, 343.
 Mann, Fr. G. *II* 105, 137, 143.
 Mann, J. Th. W. *I* 219, 233.
 Mann, W. *II* 282.
 Mannich, C. *I* 187, 618; *II* 139, 350, 369, 376, 397, 438.
 Manning, A. B. *I* 55.
 Mansfeld, J. *II* 496.
 Mansfield, J. V. *I* 162, 166, 213; *II* 26.
 Manske, R. H. F. *II* 253, 259, 482, 502.
 Manta, J. *II* 368.
 Manteuffel, R. *II* 446, 451, 457, 461.
 Manz, G. *I* 250.
 Maquenne, L. *II* 51, 320.
 Marcelet, Y. *II* 610.
 Marchal, G. *II* 499.
 Marchand *II* 590.
 Marchetti, G. *II* 462.
 Marckwald, W. *I* 301, 302, 595.
 Marcusson, J. *II* 354.
 Marek, J. *II* 589.
 Marek, L. F. *II* 40, 44.
 Margolis, E. I. *I* 210, 608.
 Margolis, E. T. *I* 162, 164; *II* 25, 29.
 Margosches, B. M. *II* 607.
 Marignac, Ch. *II* 339.
 Marion, L. *I* 311, 434, 437, 438.
 Mark, H. *I* 154, 349; *II* 165.
 Markownikoff, W. *I* 160; *II* 26, 106, 110, 111, 240, 269, 270.
 Marks, B. M. *II* 209.

- Marks, E. M. *I* 515.
 Marks, W. E. *II* 600.
 Marle, C. M. van *II* 367.
 Maron, S. H. *I* 8, 19.
 Marschall, A. *II* 641.
 Marschner, R. F. *II* 163.
 Marsden, A. *I* 645.
 Marshall, A. L. *I* 153.
 Marshall, J. *I* 276, 277;
 II 227, 228.
 Marshall, W. *II* 78.
 Marshall jr., E. K. *II* 90.
 Marshner *I* 367.
 Martin, E. L. *II* 357.
 Martin, G. *I* 631.
 Martineau *I* 559.
 Martius, C. *I* 21, 522; *II* 76,
 227.
 Martius, C. A. *I* 285.
 Martynoff, M. *I* 223.
 Martz, E. *II* 302.
 Maruschin, M. *I* 620.
 Marvel, C. S. *I* 162, 163,
 244, 310, 311, 324, 325,
 390, 391, 397, 439, 441,
 448, 451, 452, 453, 454,
 474, 475, 476, 477, 478;
 II 113, 131, 169, 171,
 242, 366, 480.
 Marx, K. *II* 319, 322.
 Marx, W. *II* 181.
 Masárek, A. *II* 523.
 Maschin, A. *I* 314.
 Mason, H. L. *I* 520, 769.
 Mason, H. S. *I* 595.
 Mason, J. *I* 387.
 Mason, R. B. *I* 13.
 Mason Faulconer, W. B. *II*
 595.
 Masson, A. *I* 26.
 Masterman, S. *I* 29, 39, 40,
 53, 201.
 Masumoto, B. *II* 208.
 Matavulj, P. *II* 191.
 Matenko, J. *I* 592.
 Mathes, W. *II* 234, 251, 649.
 Matheson, H. W. *II* 100,
 102, 509.
 Mathews, A. P. *I* 516, 517,
 520.
 Mathews, J. H. *I* 279.
 Matievic, A. *I* 55, 60, 63.
 Matignon, C. *I* 369; *II* 394,
 499.
 Matlack, E. S. *II* 211.
 Matsui, A. *I* 557.
 Matsuoka, K. *I* 522.
 Mattei, G. *II* 173.
 Matter, O. *II* 15, 247.
 Matter, W. J. *II* 494.
 Matthes, A. *I* 306.
 Matthews, F. E. *I* 116;
 II 14, 51, 229.
 Mattill, H. A. *I* 149, 538.
- Matussewitsch, N. *I* *II* 188.
 Matuszeski, J. F. *I* 381.
 Matyuschkina, A. A. *I* 331,
 444.
 Matzdorff, A. *II* 362, 378.
 Mauss, W. *I* 92, 275; *II* 481.
 Mauthner, F. *I* 177, 272,
 276, 277; *II* 269, 281,
 471.
 Mavin, C. R. *I* 443.
 Mawson, C. A. *I* 525, 526.
 Maximoff A. T. *II* 571, 578.
 Maxted, E. B. *I* 554, 561,
 564, 565, 568, 571, 573,
 577, 605, 622—748, 628,
 632, 635, 636, 637, 638,
 641, 642, 643, 644, 645,
 654, 658, 670, 671, 687,
 688, 717, 718; *II* 4.
 May, C. J. *I* 238.
 May, E. M. *I* 162; *II* 114.
 Mayen, H. *II* 109.
 Mayer, André *I* 547; *II* 287.
 Mayer, Chr. *II* 397.
 Mayer, E. W. *I* 760; *II* 96.
 Mayer, Friedrich *II* 288.
 Mayer, Fritz *I* 250, 257;
 II 355, 398, 482.
 Mayer, K. *I* 215.
 Mayer, K. E. *I* 161; *II* 27.
 Mayima, R. *II* 126, 131.
 Mayo, F. R. *I* 160, 161, 162,
 163, 165, 166, 213, 311;
 II 25, 26, 27, 28, 29, 31,
 113, 114, 302, 543.
 Mayr, C. *I* 521.
 Mayr, E. *I* 235.
 Mazzara, C. *II* 236.
 Mchitarjan, W. G. *II* 338.
 Mears, W. H. *I* 460.
 Médard, L. *II* 267.
 Medwedew, S. *I* 124, 125,
 129, 147, 157, 317, 318,
 320, 322, 323, 324, 331,
 338, 391, 412, 413, 427,
 429, 545, 599; *II* 248.
 Meerburg, W. *II* 316.
 Meerwein, H. *I* 16, 20, 26,
 28, 34, 70, 71, 72, 75,
 76, 78, 80, 81, 82, 84,
 85, 88, 90, 91, 93, 94, 97,
 99, 104, 106, 107, 108,
 112, 200, 208, 210, 219,
 249, 257, 264, 277, 281,
 288, 291, 296, 349, 596,
 801, 803, 804, 805, 811,
 812; *II* 8, 10, 30, 37,
 38, 39, 49, 72, 74, 76,
 92, 93, 96, 101, 143, 174,
 200, 201, 202, 203, 204,
 205, 207, 216, 293, 299,
 304, 318, 320, 348, 364,
 402, 424, 435, 436, 441,
 465, 499, 501, 502, 504,
 505.
- Megson, N. J. L. *I* 452; *II*
 368, 521, 523, 524, 525,
 526, 527, 529, 532.
 Mehner, H. *II* 454.
 Mehra, R. K. *II* 556.
 Mehta, S. M. *II* 384.
 Meier, W. *II* 467.
 Meincke, E. R. *II* 456, 462.
 Meisel, F. *II* 442.
 Meisenheimer, J. *I* 208, 221,
 222, 223, 224, 227, 258,
 264, 276, 278, 281, 288,
 457, 786, 787, 793; *II*
 257, 273, 278, 356, 391,
 481.
 Meiser, W. *I* 777; *II* 202.
 Meisl, E. *I* 215.
 Meissel, N. *II* 491.
 Meissner, G. *I* 206.
 Meister, M. *I* 97, 213, 411,
 445, 456.
 Meister, R. *I* 143, 152, 501.
 Meitzner, E. *I* 288.
 Meixner, A. *II* 598.
 Melamid *II* 221.
 Melbye, R. S. *I* 40; *II* 317.
 Meldahl, H. F. *II* 63, 64.
 Meldrum, N. U. *I* 519; *II*
 375, 441.
 Mellander, A. *I* 198.
 Mellington, P. E. *II* 161.
 Melms, F. *I* 287; *II* 449.
 Melville, H. W. *I* 158, 339,
 414, 454.
 Memmler, K. *II* 569, 570,
 574.
 Menke, J. B. *II* 270, 272, 277.
 Menozzi, A. *I* 197.
 Menschutkin, B. *I* 95.
 Menschutkin, D. *II* 91.
 Menschutkin, N. *II* 10, 139,
 140, 141, 259.
 Menten, Maud L. *I* 172,
 173, 174.
 Mentzel, C. *II* 433.
 Menzies, R. C. *II* 297, 311,
 319.
 Merck, E. *II* 226, 430.
 Mereshkowsky, B. K. *I* 244,
 683.
 Merkel, H. *I* 152.
 Merkel, P. *II* 420.
 Merklin *II* 615.
 Merksamer, E. *II* 465.
 Mertelsmann, M. *II* 285,
 286, 287.
 Mertens, E. *II* 533.
 Merz, V. *II* 260, 263, 421,
 492.
 Merzbacher, S. *II* 561.
 Meschtscherjakow, A. P. *I*
 229, 242.
 Meslans *II* 238.
 Messel, R. *II* 114.
 Messinger, J. *II* 235, 603.

- Messman, H. C. *II* 610.
 Meßmer, E. *II* 321.
 Messner, W. *II* 63, 366.
 Metha, Thakorbhai Naranji
II 349.
 Methner, Th. *II* 378.
 Metzger, H. *I* 157.
 Metzner, H. *II* 463.
 Meulen, H. ter *II* 591, 595,
 596, 597, 599, 600, 601,
 602.
 Meunier, A. C. *II* 92, 317.
 Meunier, J. *II* 230.
 Meunier, L. *I* 392.
 Meyenberg, A. *II* 326.
 Meyer, A. *I* 287.
 Meyer, E. v. *I* 409; *II* 399,
 449, 451.
 Meyer, H. *I* 215, 286, 288,
 293, 297, 602; *II* 227,
 235, 237, 241, 244, 245,
 252, 286, 301, 327, 336,
 349, 405, 406, 408, 487,
 500, 594, 595, 596, 612.
 Meyer, J. *I* 24, 56, 62, 286,
 759, 769; *II* 67, 229, 253.
 Meyer, Karl *I* 143, 500, 505,
 507, 508, 512, 514.
 Meyer, K. (Mülheim) *I* 670.
 Meyer, K. H. *I* 154, 261,
 265, 266, 291, 349; *II*
 250, 254, 255, 303, 364,
 446, 535, 550.
 Meyer, P. J. *I* 459.
 Meyer, R. *II* 319, 322, 477.
 Meyer, V. *I* 223, 224; *II*
 230, 231, 249, 254, 277,
 288, 327, 483.
 Meyer, W. A. *I* 663, 702,
 703, 735.
 Meyer-Delius, M. *I* 753,
 758, 764, 767, 768.
 Meyerhof, O. *I* 267, 296,
 522, 537, 538; *II* 389.
 Mevis, A. *II* 122.
 Mezger, R. *I* 698, 700.
 Mezzadrolì, G. *II* 388.
 Michael, A. *I* 131, 161, 163,
 164, 197, 206, 215, 218,
 219, 254, 255, 256, 265,
 351; *II* 21, 27, 28, 37,
 40, 41, 80, 88, 238, 241,
 313, 334, 346, 347, 349,
 350, 360, 361, 375, 395,
 397, 398, 499.
 Michael, A. (Jena) *I* 436.
 Michael, Arthur *II* 441.
 Michaelis, A. *II* 490.
 Michaelis, K. O. A. *I* 237.
 Michaelis, L. *I* 10, 172, 173,
 174, 207, 490, 521; *II*
 186, 279.
 Michailow, A. K. *I* 703.
 Michailow, B. M. *II* 348,
 516.
 Michalis, G. *II* 283.
 Micheel, F. *II* 304, 310, 314,
 315, 318, 321, 389.
 Michel, Fr. *II* 391.
 Michel, R. *II* 351, 352.
 Michiels, L. *II* 515.
 Middleton, W. W. *II* 632.
 Midgley jr., Th. *I* 311, 419,
 420, 425, 438.
 Mieg, W. *II* 496.
 Miescher, K. *I* 778.
 Migault, W. *II* 605.
 Mignonac, G. *I* 408, 736;
II 554.
 Miháilescu, M. A. *II* 131.
 Mikhailova, M. H. *I* 154.
 Miklaschewsky, S. *II* 49.
 Milabededzki *I* 378.
 Milas, N. A. *I* 143, 316, 339,
 341, 435, 484, 485, 566,
 593, 594, 595, 599, 600.
 Milbauer, J. *II* 604, 607,
 609, 610, 611.
 Millar, W. S. *II* 191.
 Miller, R. J. *I* 53.
 Miller, N. H. J. *II* 391.
 Miller, W. v. *I* 271; *II* 419,
 540, 562.
 Miller, W. T. *II* 228.
 Millet, H. *I* 280.
 Millidge, A. F. *I* 609.
 Milligan, C. H. *I* 800; *II*
 318, 351, 476.
 Millikan, G. A. *I* 6.
 Mills, A. K. *I* 195.
 Mills, W. H. *I* 226, 227, 483.
 Milone, M. *I* 224.
 Miloslawski, S. J. *II* 18.
 Milt, C. M. de *II* 354.
 Minaeff, M. *I* 188.
 Minatoya, S. *I* 160.
 Minckler, H. O. *I* 274.
 Minguin, J. *I* 799.
 Minoru Imoto *II* 92, 96, 97.
 Miolati, A. *I* 223, 301.
 Mirtl, K. H. *I* 64, 65.
 Mitchell, A. E. *I* 153.
 Mitchell, J. A. *II* 552.
 Mitchell, S. *II* 436.
 Mitchell, Th. *I* 237, 238.
 Mitchell, W. *II* 82.
 Mitscherlich, A. *I* 25.
 Mittasch, A. *I* 2, 176, 550;
II 5, 615, 620, 630.
 Mitter, H. K. *II* 246.
 Mitter, P. C. *II* 487.
 Mitzkewitsch, D. *I* 99; *II*
 125.
 Mizushima, S. *I* 312, 313.
 Miyazaki, S. *II* 207.
 Mjöen, J. A. *I* 454.
 Mochida, T. *I* 248.
 Möhlau, R. *II* 504.
 Möller, F. *I* 272, 296.
 Möller, K. *II* 415, 464.
 Möller, W. *II* 361, 463.
 Moelwyn-Hughes, E. A. *I*
 27, 29, 42, 45; *II* 139,
 140.
 Moeser, L. *I* 602.
 Möslinger *II* 241.
 Moffat, A. *II* 461.
 Mohr, E. *I* 194, 208, 284.
 Mohry, F. *I* 148.
 Moir, J. *I* 211.
 Moissan, H. *I* 407; *II* 238.
 Moissejewa, Ch. *II* 140.
 Moldawski, B. L. *I* 242,
 611, 612; *II* 634.
 Moldenhauer, W. *I* 584.
 Molstad, M. C. *I* 741.
 Mombour, A. *II* 398.
 Mond, L. *I* 659.
 Mondain-Monval, P. *I* 147.
 Monheim, J. *I* 252.
 Monnier, A. *II* 69.
 Monnier, D. *I* 313.
 Monroe, L. A. *I* 366.
 Mont, H. du *II* 344, 361
 bis 389, 364.
 Montañés, J. M. *I* 249.
 Montfort, F. *I* 200, 208.
 Montgomery, C. W. *I* 242.
 Montgomery, E. *I* 212; *II*
 488.
 Monthulé, C. *II* 605.
 Monti, L. *I* 596.
 Monzingo, R. *I* 704.
 Moog, L. *II* 297.
 Mook, H. W. *I* 194, 198.
 Moon, C. H. *I* 628, 632,
 635.
 Moon, N. S. *I* 311, 439, 441.
 Mooney, R. B. *II* 15.
 Moor, W. G. *I* 414.
 Moore, Ch. W. *I* 472, 591.
 Moore, F. H. *I* 266.
 Moore, H. K. *I* 632, 633.
 Morehead, F. F. *II* 227.
 Morel, F. G. *II* 69.
 Morell, J. C. *I* 551; *II* 494.
 Morell, W. B. *II* 23.
 Morelli, R. S. *II* 397.
 Morey, G. H. *II* 324.
 Morgan, G. T. *I* 361, 452,
 742, 743, 744; *II* 262,
 263, 368, 381, 423, 424,
 449, 457, 480, 521, 527.
 Morgan, V. G. *I* 48, 49.
 Morgen, A. *II* 607.
 Morino, I. *I* 312, 313.
 Morrell, J. C. *I* 243, 244,
 369, 370, 388, 513.
 Morrell, R. S. *I* 153, 154,
 591, 207.
 Morris, Colin J. O. R. *II*
 261.
 Morris, H. E. *II* 163.
 Morris, V. N. *I* 678, 679,
 681.

- Morrison, G. O. *II* 100.
 Morsch, K. *II* 121.
 Morton, A. A. *II* 435.
 Morton, D. A. *I* 442.
 Morton, H. A. *II* 575.
 Morton, R. *II* 217.
 Morvay, A. *II* 609.
 Moschkin, P. A. *I* 564.
 Moser, F. H. *II* 201.
 Moser, L. *II* 156, 164, 171.
 Moses, W. *I* 662.
 Mosettig, E. *I* 276, 700;
II 409, 486, 501, 502.
 Mottern, H. O. *I* 798.
 Mouchel-La-Fosse *II* 114.
 Moulds, L. de V. *I* 314, 457.
 Mouneyrat, A. *I* 255, 256;
II 230.
 Moureu, Ch. *I* 144, 168, 339;
 349, 390, 407, 431, 439;
II 64, 88, 366, 367, 469
 Moureu, H. *I* 369.
 Mowat, E. L. R. *I* 163;
II 31.
 Mpetse, S. K. *II* 481.
 Mrazek, D. *I* 62, 63.
 Mroziński, W. *II* 190.
 Muchin, G. E. *II* 140.
 Mühlinghaus *II* 237, 238.
 Mühschlegel *II* 255.
 Müllenheim, S. v. *II* 457,
 460.
 Müller, A. *I* 267.
 Müller, Erich *I* 815; *II* 178,
 209.
 Müller, Eugen *I* 20, 41, 92,
 349, 413; *II* 8, 403.
 Müller, E. (Warschau) *II*
 478.
 Müller, E. J. *I* 282.
 Müller, Franz *II* 230, 231.
 Müller, Friedrich *II* 178,
 209.
 Müller, F. (Basel) *I* 402,
 765.
 Müller, G.-O. *I* 152.
 Müller, H. *I* 591, 810; *II*
 127.
 Müller, H. Ed. *II* 236.
 Müller, J. *II* 594, 599.
 Müller, J. A. *II* 216.
 Müller, K. L. *I* 374, 388.
 Müller, P. *II* 263.
 Müller, Paul (Prag) *II* 435.
 Müller, Ph. *II* 355.
 Müller, R. *II* 420.
 Müller, W. *I* 667.
 Mueller-Cunradi, M. *I* 374.
 Muers, M. M. *I* 223, 224.
 Mützenhändler, S. P. *I* 368.
 Mugdan, M. *II* 17, 18, 54,
 85, 103.
 Muhr, G. *I* 45.
 Muhry, G. *I* 55, 62, 63.
 Muir, R. J. K. *II* 380, 412.
 Mukerjee, B. K. *II* 229.
 Mukherji, A. *II* 465.
 Mulcey, P. A. *I* 249.
 Mulder, C. H. K. *I* 40.
 Mumm, O. *I* 272, 296; *II* 55.
 Mund, W. *I* 408.
 Munderloh, H. *II* 366.
 Munro, L. A. *II* 159.
 Murahashi, S. *I* 594.
 Murat, M. *I* 685, 688, 712,
 722, 731, 800.
 Murayama, J. *I* 248.
 Murphree, E. V. *I* 471.
 Murray, A. R. *I* 213.
 Murray, H. C. *II* 370.
 Murray, J. V. *II* 68.
 Murray jr. T. F. *II* 320.
 Murschhauser, H. *I* 207.
 Musher, D. S. *I* 150.
 Muskat, I. E. *I* 763.
 Musser, D. M. *I* 696, 708.
 Myddleton, W. W. *I* 744,
 747.
 Myers, C. N. *II* 90.
 Mylo, B. *II* 173.
 Myrbäck, K. *I* 45, 171.
 Naab, H. *I* 202, 209, 767.
 Naber, A. D. *II* 177.
 Nachtwey, P. *II* 107.
 Náđai, G. *II* 323.
 Nadkarni, D. R. *II* 384,
 433.
 Nabe, F. *I* 409.
 Naegeli, C. *II* 82, 122, 123.
 Nägeli, E. *II* 271.
 Naegell, H. *I* 259.
 Nagai, N. *I* 209.
 Nagasawa, F. *II* 430.
 Nagel, R. H. *II* 421, 480.
 Nagel, W. *I* 183; *II* 434.
 Nakai, R. *I* 811.
 Nakamura, Mitsuo *I* 150.
 Nalder, M. E. *II* 610.
 Nametkin, S. *I* 363, 370,
 372, 376, 377, 382, 386,
 395; *II* 283, 285.
 Nanu, I. *I* 283.
 Napieralski, P. *II* 415.
 Narbutt, J. *II* 317.
 Nargund, K. S. *I* 231, 235,
 238, 239.
 Narracott, E. S. *II* 356, 410.
 Nasarow, I. N. *II* 65, 88,
 90, 104.
 Nasarowa, S. N. *II* 406, 408,
 387, 744.
 Nash, A. W. *I* 356, 358, 381,
 387, 744.
 Nash, C. W. *I* 243.
 Natelson, S. *I* 273, 274, 435;
II 351.
 Nathan, W. S. *I* 46, 48, 50,
 53, 235.
 Natta, F. J. van *I* 468.
 Natta, G. *I* 386, 388; *II* 281.
 Natterer, K. *I* 401; *II* 309.
 Nauen, E. *II* 296.
 Naumann, A. *I* 602.
 Naumann, F. K. *II* 627.
 Naunton *II* 581.
 Navitt, D. M. *I* 320.
 Neal, A. M. *II* 574.
 Neber, P. W. *I* 222, 282,
 289.
 Nedelmann, H. *I* 579; *II*
 548, 550.
 Neeley, A. W. *I* 357, 358,
 372, 389.
 Nef, J. U. *I* 207, 259; *II* 50,
 62, 153, 172, 173, 266,
 292, 293, 295, 296, 367,
 383, 469.
 Negelein, E. *I* 541, 546.
 Neiman, M. B. *I* 154.
 Neiser, F. *II* 435.
 Nekrassow, A. S. *II* 138.
 Nekrassow, W. W. *II* 138.
 Nelles, J. *II* 412.
 Nelson, J. M. *I* 211.
 Nelson, R. E. *I* 299.
 Nelson, W. E. *I* 24, 54.
 Nelson, W. L. *II* 448, 451.
 Némec, A. *II* 604.
 Nemzow, M. S. *I* 371, 395.
 Nemzowa, S. N. *I* 129, 416.
 Nencki, M. *I* 87, 277; *II* 424,
 426, 491.
 Nenitzescu, C. D. *I* 79, 95,
 96, 102, 103, 104, 234,
 241, 242, 245; *II* 357,
 466, 470, 473, 474, 479,
 487, 494, 502.
 Neovius, W. *II* 486.
 Nerdel, F. *II* 201.
 Neogi, P. *I* 218, 219, 737;
II 278.
 Nernst, W. *I* 619, 689, 690;
II 91.
 Nesmejanow, A. N. *II* 239.
 Nespital, W. *I* 71, 95.
 Nesty, G. A. *II* 366.
 Neu, R. *I* 143, 501.
 Neubauer, C. *I* 235.
 Neuberg, C. *I* 253, 523, 591,
 778; *II* 385, 386, 389.
 Neuberg, J. St. *I* 599.
 Neuberg, L. *II* 173.
 Neumann, A. *I* 275, 297;
II 444.
 Neumann, B. *II* 57, 116,
 119.
 Neumann, H. *II* 483.
 Neumann, L. *I* 407.
 Neumann, M. B. *I* 147.
 Neumann, W. *II* 140.
 Neunhoeffler, O. *I* 605 bis
 621, 756, 771—779, 773,
 776, 780—815, 786; *II*
 201, 478, 507, 508, 512.
 Neustädter, V. *I* 402; *II* 367

- Neuwirth, A. *I* 148, 498.
 Nevell, T. P. *I* 201.
 Neville, A. *I* 226.
 Newitt, D. M. *I* 40, 145, 441, 447, 552, 582, 739; *II* 162.
 Newling, W. B. S. *I* 53.
 Newman, L. W. J. *II* 29.
 Newman, M. S. *II* 423.
 Newth, G. S. *II* 172.
 Newton, H. P. *II* 480.
 Ney, F. *I* 221.
 Nicholson, A. L. *I* 2, 13.
 Nicloux, M. *II* 604.
 Nicodemus, O. *II* 101, 126, 420, 476, 638.
 Nicolai, F. *II* 108, 112.
 Nicolet, B. H. *II* 107, 112, 354.
 Nidecker, H. *I* 599.
 Niedenzu, K. *I* 214.
 Niederist, G. *II* 247.
 Niederl, J. B. *I* 273, 274; *II* 354, 406, 416, 418, 448, 533, 591, 595.
 Niederl, V. *II* 418, 591.
 Niemann, R. *II* 311, 313.
 Nierenstein, M. *II* 259, 299, 381.
 Nietzsche, R. *II* 271.
 Nieuwenburg, C. J. van *II* 601.
 Nieuwland, J. A. *I* 91, 93, 99, 273, 384, 385, 405, 460, 461, 602; *II* 35, 36, 55, 57, 58, 74, 75, 82, 83, 85, 86, 87, 90, 92, 93, 95, 101, 103, 104, 318, 328, 351, 352, 353, 360, 406, 407, 567, 642.
 Nightingale, D. *I* 250.
 Nightingale, D. A. *II* 219.
 Nikitin, J. K. *II* 428.
 Nikolai, J. R. *II* 231.
 Nikolajew, L. A. *II* 233.
 Nikolajewa, A. F. *I* 242, 245, 246.
 Nikolski, M. S. *I* 559.
 Nimerowsky, Marie *II* 260.
 Nirdlinger, S. *I* 24, 301.
 Nisbet, H. B. *II* 438.
 Nisowkina, T. V. *I* 242, 371, 395.
 Nissen, B. N. *II* 178, 514.
 Nitschmann, R. *II* 630.
 Nixon, A. C. *I* 31, 37.
 Niyogy, S. C. *II* 261.
 Noack, K. *I* 152.
 Noble, E. G. *I* 233, 234, 237, 239; *II* 144.
 Nodder, C. R. *I* 226.
 Nölting, E. *I* 285, 287; *II* 252, 273, 274.
 Noerdlinger, H. *II* 339.
 Nörr, W. *I* 409, 410; *II* 489.
 Noll, Cl. J. *II* 67.
 Noller, C. R. *I* 100, 101, 102; *II* 68, 298, 480.
 Nord, F. F. *I* 171, 173, 178, 481, 811.
 Normann, W. *II* 635, 636, 637.
 Norris, A. D. *I* 26; *II* 305.
 Norris, J. F. *I* 95, 229, 250, 333, 371, 373, 380; *II* 20, 38, 41, 169, 240, 241, 405, 465.
 Norris, R. O. *II* 90.
 Norris, W. St. G. P. *I* 239.
 Norrish, R. G. W. *I* 147, 155, 156, 318, 319, 321, 323, 327, 399, 400, 436, 455, 552; *II* 15, 139.
 North-Christensen *II* 571.
 Norton, H. M. *II* 328.
 Norton, J. A. *I* 161, 162; *II* 26, 28.
 Norton, L. M. *II* 238.
 Norton *I* 349.
 Nossenko, O. *I* 807.
 Noth, H. *II* 326.
 Nouvel, O. *II* 533.
 Noyes, W. A. *I* 6, 254.
 Nozaki, K. *I* 258.
 Nussbaumer, T. *I* 149.
 Nussberger, G. *I* 224, 225.
 Nutting, H. S. *II* 23, 32, 581.
 Nyak *II* 442.
 Nyman, G. A. *I* 249.
 Oakdale, N. O. *II* 605.
 Oberfell, G. G. *I* 362, 386.
 Obermeyer, J. *II* 280.
 Obermiller, J. *II* 287.
 Oberwegner, M. E. *II* 202, 332.
 Obriadina, E. M. *I* 451.
 Ochs, C. *I* 458.
 Ochwat, P. *II* 487.
 O'Connor, M. J. *II* 468.
 O'Connor, S. F. *II* 27.
 Oddo, B. *I* 450; *II* 284.
 Oddo, G. *I* 281, 378; *II* 266.
 Odell, A. F. *I* 602; *II* 266.
 Odell, W. W. *II* 45.
 Oechslin, J. *I* 400, 401.
 Ölander, A. *I* 8, 24, 45; *II* 209.
 Oenslager, G. *II* 571, 572, 573.
 Oesterlin, M. *II* 268, 320.
 Oesterreich, K. *II* 539.
 Östreicher, A. *I* 603, 604.
 Ogata, Terutaro *II* 467.
 Ogawa, M. *I* 407.
 Ogg, R. A. *I* 29, 193, 201.
 Ogonowsky *II* 21.
 Ohle, H. *II* 332.
 Ohlinger, H. *I* 278.
 Ohmasa, Masataka *II* 609, 610.
 Olcott, H. S. *I* 149, 538.
 Oldershaw, Charl. F. *II* 48.
 Oleschtschuk, O. N. *I* 589.
 Olifsson, L. *II* 125.
 Oliveri-Mandalà, E. *I* 214; *II* 68.
 Olivier, S. C. J. *I* 31, 37, 78, 105, 182; *II* 66, 67, 230, 253, 326, 329, 342.
 Ollendorf *I* 591.
 Ollero, A. *I* 37.
 Olson, A. R. *I* 29, 53, 216, 219, 220, 279.
 Olsson, H. *I* 54, 55, 56, 57; *II* 328.
 Ōno, K. *I* 261, 591; *II* 126, 207, 560.
 Ono, M. *I* 752.
 Onoda, T. *II* 19.
 Oordt, G. van *II* 130.
 Oosterhof, D. *I* 472.
 Oparina, M. P. *II* 563.
 Oppfermann, E. *I* 301.
 Oppenauer, R. V. *I* 803.
 Oppenheimer, C. *I* 536.
 Oppenheimer, H. *II* 382.
 Orchow, A. *I* 251; *II* 201, 202.
 Orlow, N. A. *I* 710, 811; *II* 568.
 Orlow, S. M. *I* 331, 372.
 Ormandy, W. R. *I* 367, 376; *II* 41.
 Orndorff, W. R. *I* 401, 442.
 OrNSTein, G. *II* 18.
 Orotschko, D. I. *II* 563.
 Orr, W. J. C. *I* 24.
 Orth, Ph. *I* 159, 533.
 Orthner, L. *I* 186, 275; *II* 54, 174, 204, 591, 599, 601.
 Orton, K. J. P. *I* 25, 279, 280, 289, 602; *II* 236.
 Osaka, Y. *I* 211.
 Osborg, S. *I* 449.
 Osborn, R. A. *II* 607, 609, 610, 611.
 Oslan, L. *I* 55.
 Ossetrowa, E. D. *II* 401, 462.
 Ossipowa, V. *II* 130.
 Ost, H. *II* 315, 320, 327.
 Ostermeyer *II* 252.
 Ostromysslenski, I. 159, 287, 339, 419, 421, 474; *II* 32, 431, 506, 572, 575.
 Ostwald, Wa. *II* 570.
 Ostwald, Wi. *I* 75, 79; *II* 253, 615.
 Ostwald, Wo. *II* 570.
 Oswald, A. *II* 235.

- Ott, C. N. *II* 186, 514.
Ott, E. *I* 92, 104, 219, 258, 259, 277, 752, 754, 762; *II* 98, 106, 296, 334, 339, 375, 441.
Ott, M. *II* 245.
Ottens, B. *I* 225; *II* 88.
Otto, M. *I* 360, 374, 383; *II* 634.
Otto, R. *II* 280, 283, 490.
Oumnov, A. *I* 262, 266.
Oupéroff, V. *I* 452; *II* 373, 420, 435.
Over, K. *I* 472.
Overton, B. *I* 225.
Overwien, E. *I* 291.
Owen, J. *II* 500.
Oxley, H. F. *II* 120.
Oyamada, T. *I* 591.
- Paal, C. *I* 214, 624, 662, 663, 680, 681, 722, 723, 729, 735, 737, 752, 763; *II* 272, 638.
Paar, W. *I* 602.
Pace, E. *II* 358.
Pacevitz, H. A. *I* 448.
Packendorff, K. *I* 609, 708; *II* 354.
Pacsu, E. *I* 45; *II* 212, 255, 256, 331.
Padoa, M. *I* 701, 703, 712; *II* 217, 494.
Paetzold, H. *I* 259.
Page, A. *II* 230, 231.
Pahle, K. *I* 13.
Paik, A. J. *II* 44, 119, 153, 164.
Pailer, M. *I* 591.
Paillard, H. *I* 148; *II* 294.
Pajeau, R. *II* 230, 231.
Palfray, L. *I* 656, 725; *II* 255.
Pallauf, F. *I* 509.
Palmaer, W. *I* 27.
Palmer *I* 680.
Palomaa, M. H. *I* 37, 61, 62, 66; *II* 307.
Pandya, K. C. *II* 441, 556, 559.
Pannwitz, P. *I* 776.
Pannwitz, W. *II* 39, 72, 92, 93.
Panormow, A. *II* 323.
Paolini, J. de *I* 224.
Papaconstantinou, B. *II* 96.
Parks, W. G. *I* 561, 570, 571, 574.
Parnas, J. K. *II* 606.
Parone, E. *II* 360.
Parsons, L. G. B. *I* 232.
Partale, W. *II* 500.
Partridge, S. M. *I* 16, 260, 264.
Pascal, P. *I* 523; *II* 510.
- Paschke, F. *I* 220.
Paschke, P. *II* 507, 508, 512.
Passing, H. *I* 299.
Passler, W. *I* 267.
Pastanogoff, W. *I* 188; *II* 215.
Patart, G. *I* 739, 740.
Paternò, E. *I* 401; *II* 20.
Paterson, B. M. *II* 296.
Patnode, W. *I* 312.
Paton, Fr. J. *I* 107.
Petry, E. *I* 597.
Patschankowa, R. *II* 125.
Patterson, B. Mary *II* 309.
Patterson, J. A. *I* 559.
Patterson, Th. St. *I* 222.
Patzig, E. *II* 257, 273, 278.
Pauer, F. *II* 308.
Paul, M. A. *I* 27.
Paul, R. *I* 283, 669, 672, 681, 752.
Paul, S. *I* 150.
Pauling, L. *I* 18.
Pauly, H. *I* 225; *II* 235.
Pauncz, St. *I* 591.
Pawlow, D. *II* 435.
Pawlow, G. *I* 702.
Pawlow, N. *I* 606, 607, 690.
Peachey, S. J. *II* 571, 574, 575.
Peacock, D. H. *II* 139.
Péan de Saint Gilles, L. *I* 186; *II* 70.
Pearce, J. N. *I* 27; *II* 186, 318, 514.
Pearce, M. S. B. *I* 592.
Pease, R. N. *I* 147, 148, 630, 647, 668, 678, 680, 686; *II* 152, 153, 156, 181, 293.
Peat, S. *II* 315, 332.
Pechmann, H. v. *I* 810; *II* 256, 299, 319, 346, 374, 437.
Pedersen, K. *I* 2, 7, 8, 11.
Pedersen, K. J. *I* 5, 9, 19, 42, 49, 50.
Pédigot, E. *I* 259.
Pegna, R. *I* 284.
Peignier, P. *I* 759.
Peiker, A. L. *II* 67.
Peletier de Rosambo, Claude Le *II* 449.
Pellizzari, G. *I* 302.
Pelouze, E. *II* 339.
Pelz, W. *I* 773, 776.
Pemeller, G. *I* 386.
Penfield, S. L. *II* 375.
Pepper, K. W. *I* 452; *II* 368.
Percival, J. O. *I* 279.
Perkin, A. G. *II* 299, 329.
Perkin, F. M. *II* 382, 452.
Perkin jr., W. H. *I* 204, 205, 239, 254; *II* 455.
- Perkin sen., W. H. *I* 217, 219; *II* 363, 364, 439, 513, 591.
Perkins, G. A. *II* 32, 35, 138.
Perkins, P. P. *II* 153, 167.
Perlman, D. *II* 409.
Pernot, R. *I* 261.
Perren, E. A. *II* 347, 349.
Perrier, G. *I* 76, 77, 87; *II* 473.
Perrott, Ch. H. *I* 302.
Perry, H. O. *I* 250.
Perry, J. H. *I* 408, 409.
Perutz, C. *II* 423.
Peskoff, N. v. *I* 24; *II* 67.
Pessin, L. M. *I* 249.
Peters, F. N. *I* 656, 657.
Peters, K. *I* 407.
Peters, O. *II* 383, 385.
Peters, P. *I* 359.
Peters jr., F. N. *I* 150.
Petersen, J. *II* 465.
Petersen, M. *II* 600.
Peterson, F. C. *II* 331.
Peterson, J. Merriam *II* 132, 134, 137.
Peterson, W. H. *I* 202.
Peterson, W. R. *I* 320, 402, 466.
Petkow, N. *I* 268.
Petrenko - Kritschenko, P. *II* 249.
Petri, H. *I* 254.
Petrie, P. S. *II* 32.
Petriew, H. *I* 288.
Petrow, A. D. *I* 229, 242, 243, 407; *II* 436.
Petrow, G. S. *II* 532, 538.
Petzold, A. *I* 703.
Petzoldt, W. *II* 532.
Peytral, E. *II* 216.
Pfänder, A. *II* 636.
Pfaff, A. *I* 457.
Pfaff, F. *I* 55.
Pfaff, J. K. *I* 611.
Pfaffendorf, W. *I* 275.
Pfankuch, E. *I* 209, 257, 729, 731; *II* 396.
Pfannenstiel, A. *II* 213.
Pfannstiel, K. *I* 181, 592.
Pfau, A. *I* 636, 723, 727.
Pfau, St. *I* 610; *II* 443.
Pfauth, M. J. *I* 472.
Pfeiffer, P. *I* 39, 73, 77, 82, 83, 84, 88, 95, 203, 215, 218, 463, 592, 795; *II* 303, 361, 429.
Pfeil, E. *II* 143.
Pfeuffer, L. *I* 83, 163, 167; *II* 13.
Pfluger, H. L. *II* 140.
Philipow, O. *I* 723.
Philippi, E. *II* 121.
Philippovich, A. von *II* 54.

- Philipp, C. *II* 505.
 Philipps, H. *II* 482.
 Phillips, H. *I* 16, 52, 226, 260, 264, 294; *II* 325.
 Phillips, J. T. *I* 455.
 Phillips, N. E. *I* 241, 242; *II* 475.
 Piaid, O. F. *II* 531.
 Piccard, J. *II* 471.
 Pichler, H. *I* 747; *II* 632.
 Pickard, R. H. *I* 225.
 Pickens, J. D. *I* 373.
 Pickles, S. S. *I* 239.
 Picon, M. *II* 258.
 Pictet, A. *I* 202, 288, 597; *II* 275, 311.
 Pièce, G. *I* 7.
 Pieper, G. *I* 145.
 Pieper, O. *II* 229.
 Pier, M. *II* 629, 630, 634.
 Pierce, I. E. *II* 22.
 Pierros, Spiros *I* 591.
 Pietrzok, H. *I* 73.
 Pietsch, E. *I* 646.
 Piette, G. *II* 117, 119.
 Pignet, A. *I* 281, 282.
 Pilch, K. *I* 316.
 Pillow, A. *II* 390.
 Piloty, O. *I* 207, 432; *II* 396, 559.
 Pim, F. B. *I* 375.
 Pinck, L. A. *II* 277.
 Pine, W. B. *II* 73.
 Pines, H. *I* 229, 245, 333, 358, 363, 365, 366, 369, 371, 373, 374, 377, 381, 384, 385; *II* 21, 25, 73, 110, 351, 352, 353.
 Pinkney, P. S. *II* 366.
 Pinner, A. *I* 301, 410; *II* 78, 337.
 Piotrowski, K. B. *I* 414.
 Piotrowski, W. v. *II* 24.
 Piper, C. S. *II* 609.
 Pipik, O. G. *I* 475; *II* 113.
 Pirie, N. W. *I* 515, 519, 591, 592.
 Pischtschimuka, P. S. *I* 589.
 Pitkethly, R. C. *I* 423, 424; *II* 494.
 Plakidina, W. A. *II* 516.
 Plant, J. H. G. *I* 676.
 Plant, S. G. P. *I* 288; *II* 40.
 Plaschke, E. *I* 618; *II* 647.
 Plate, A. F. *I* 608, 609.
 Plate, K.-H. *II* 204.
 Platonow, M. S. *I* 649; *II* 164, 178, 516.
 Plattner, P. L. *I* 610; *II* 443.
 Plauson, H. *II* 84.
 Plaut, H. *II* 18.
 Plaut, S. G. *II* 116.
 Plazek, E. *II* 273.
 Pleasant, M. E. *I* 785.
 Plentl, A. A. *II* 448.
 Plimmer, H. *II* 418, 422, 449.
 Plissoff *I* 147.
 Pljusnin, W. G. *II* 197.
 Plöchl, J. *I* 182; *II* 540.
 Plotnikow, W. A. *I* 72, 95; *II* 21, 162, 163, 547.
 Plotnikowa, A. F. *I* 249.
 Plummer, R. W. *II* 79.
 Poccianti, P. *I* 223.
 Podbielniak, W. J. *I* 356.
 Poe, Ch. F. *II* 610.
 Pöckel, I. *I* 257; *II* 204.
 Pohl, W. *I* 289.
 Pohland, R. *II* 68.
 Polański, A. *I* 592.
 Polanyi, M. *I* 51, 193, 201, 627.
 Poleck, Th. *II* 55.
 Polenske, R. *II* 193.
 Poljakowa, C. *II* 130.
 Poljakowa, O. I. *I* 246.
 Pollak, F. *II* 230, 522.
 Pollak, J. *II* 245, 262.
 Pollack, M. A. *I* 272, 273.
 Poller, K. *I* 92, 264, 277.
 Pollock, H. *I* 599.
 Polzer, E. *II* 123.
 Polzin, E. *II* 123.
 Pomeranz, C. *I* 811, 812; *II* 278, 296, 383.
 Pomme, G. *II* 360.
 Pongratz, A. *I* 288, 549 bis 587, 551, 552, 553, 574, 575, 576, 577, 579; *II* 483, 647.
 Ponndorf, W. *I* 93, 805, 806, 811.
 Ponomarew, J. *I* 409, 410.
 Ponti, U. *I* 712; *II* 217.
 Ponzio, G. *II* 269.
 Ponzio, G. *I* 223, 224, 225.
 Pope, W. J. *I* 226; *II* 20, 105.
 Pope, W. S. *II* 137.
 Popow, B. W. *II* 258.
 Popow, M. *I* 221.
 Porges *II* 220.
 Porrit, B. D. *I* 158.
 Porter, C. R. *II* 326, 449, 457.
 Porter, C. W. *I* 279, 280.
 Posner, Th. *II* 109, 110, 111, 349, 456, 461.
 Posnjak *I* 306, 435, 437.
 Pospischill, K. Th. *I* 205.
 Post, H. W. *II* 256, 466.
 Postowski, I. J. *II* 18, 197, 425.
 Po Tha *II* 139.
 Potolowski, L. *I* 389.
 Potts, W. M. *I* 98, 161; *II* 25, 27.
 Pouret, Ch. *II* 230.
 Povenz *I* 143.
 Powell, G. G. *II* 370, 433.
 Powers, D. H. *II* 581.
 Powis, F. *I* 45.
 Prätorius, A. *I* 29.
 Praetorius, P. *I* 453.
 Pratesi, L. *I* 399; *II* 540.
 Pratulongo, U. *I* 8.
 Pratt, D. D. *II* 263, 381, 468, 480.
 Pratt, L. *II* 452.
 Prause, G. *I* 211.
 Pregl, Fr. *II* 327, 587, 588, 589, 590, 591, 594, 597, 598, 599.
 Preis, H. *I* 169, 520.
 Preisler, D. *I* 603.
 Preisler, P. *I* 603.
 Preiß, H. *I* 456.
 Prell, E. *II* 392, 496.
 Preobrashenski, N. A. *I* 591; *II* 458.
 Preston, G. H. *I* 286.
 Prévost, Ch. *I* 18, 258, 260; *II* 175.
 Prey, V. *II* 302.
 Price, C. C. *I* 83, 84, 90, 97, 98, 162, 213, 219, 325, 411, 445, 600; *II* 31, 176.
 Price, D. *II* 356, 410.
 Price, J. R. *II* 107.
 Price, Th. S. *I* 193, 202; *II* 137.
 Prichard, W. W. *II* 391.
 Pridorogin, W. L. *II* 509.
 Priebes, B. *II* 429.
 Prileshajew, N. *I* 373.
 Pringsheim, H. *I* 211.
 Prins, H. J. *I* 79, 80, 84, 86, 87, 88, 91, 95, 101, 269; *II* 212, 351, 357, 358.
 Prisley, F. *II* 167.
 Pritzsche, A. *II* 498.
 Probst, H. *II* 202, 205.
 Prochowick, V. *II* 321.
 Procter, R. A. *I* 742, 744.
 Proffe, Stig *II* 332.
 Prokin, S. *II* 249.
 Prokopetz, E. I. *I* 766.
 Proost, W. *II* 135.
 Prosad, N. *II* 236.
 Prunier, L. *II* 359.
 Pryde, D. R. *I* 280.
 Przemetzki, V. *II* 357.
 Pschorr, R. *I* 439; *II* 273, 439, 504.
 Puknat, U. *II* 78.
 Pummerer, R. *I* 158, 159, 168, 416, 457, 466; *II* 392, 496.
 Purdie, Th. *II* 78, 296, 319.
 Purdum, R. B. *I* 686.
 Purrmann, L. *I* 210.

- Purves, C. B. *II* 314.
 Pusch, J. *II* 107.
 Puterbaugh, M. P. *I* 272.
 Putnok, N. v. *I* 612.
 Putochin, N. *II* 253, 259.
 Putschkow, P. W. *I* 242, 245, 246.
 Puxedu, E. *I* 442.
 Puyal, J. *II* 159.
 Pyman, F. L. *I* 276, 277.
- Qua, N. C. *II* 480.
 Quanquin, B. *I* 147.
 Quayle, O. R. *II* 328.
 Quehl, K. *I* 203.
 Quelet, R. *I* 439; *II* 417.
 Quick, A. J. *II* 260.
 Quoos, F. *I* 600.
- Rabald, E. *II* 102.
 Rabcewicz-Zubkowski, I. *II* 244.
 Rabe, P. *I* 194, 210, 268, 269, 271; *II* 193, 440.
 Rabek, T. *I* 449.
 Rabinowitsch, F. J. *I* 451.
 Radosewič, R. *I* 764.
 Radszat, Br. *I* 265.
 Radziszewski, Br. *II* 68.
 Raff, R. *I* 339, 393, 448, 454.
 Rahn, F. *II* 269.
 Raiford, L. C. *II* 277, 296.
 Raineau, A. *I* 739, 740, 744.
 Rains, H. C. *I* 295.
 Raisin, C. G. *I* 34.
 Raith, E. *I* 57.
 Ram, Atma *I* 400; *II* 388.
 Ramage, A. S. *II* 220.
 Ramart, P. *II* 206.
 Ramart-Lucas, P. *I* 251, 255.
 Rambaud, R. *I* 232, 234, 268.
 Ramberg, L. *I* 198, 201.
 Ramsay, W. *I* 659.
 Ramsden, E. *II* 27.
 Randall, D. I. *I* 277, 281; *II* 405, 421, 492.
 Ranaldo, J. *I* 703.
 Raney, M. *I* 653, 669; *II* 622.
 Rank, B. *I* 603.
 Rank, V. *I* 24, 67.
 Rankoff, G. *I* 215, 216; *II* 339.
 Ransom, J. H. *I* 299.
 Rappaport, Fr. *II* 592.
 Rarick, M. J. *II* 296.
 Raschig, F. *II* 234.
 Rasenack *I* 782.
 Rasiński, F. *II* 322.
 Rassow, B. *I* 287.
 Rassweiler, G. M. *I* 147.
- Rasumow, W. K. *II* 547.
 Rath, F. *I* 761.
 Rathke, B. *I* 302.
 Rathmann, F. H. *I* 244.
 Rätikin, L. *I* 699, 700.
 Rau, H. *I* 545.
 Rauchalles, G. *II* 311.
 Raudnitz, H. *II* 425.
 Rauscher, H. *I* 289.
 Rautenberg, E. *II* 609.
 Ravenna, C. *I* 197.
 Ray, A. D. *I* 247, 249.
 Rây, Pr. Ch. *II* 144, 239, 277, 278, 286.
 Raymond, E. *I* 505, 548, 596.
 Raynaud, H. *II* 231, 235.
 Read, A. T. *I* 162.
 Read, D. R. *I* 29; *II* 248.
 Read, J. *I* 196, 200.
 Read, R. R. *II* 167.
 Reag *I* 585.
 Rebmann, A. *II* 473.
 Reboul, M. *I* 408; *II* 22, 32.
 Recklinghausen, M. v. *II* 18.
 Reddelien, G. *II* 269, 435.
 Redmon, B. C. *I* 604.
 Redtenbacher, J. *II* 173.
 Reed, F. P. *I* 298.
 Reetz, T. *I* 591.
 Reeve, H. A. *II* 182.
 Regiljant, R. J. *II* 320.
 Regnault, H. V. *II* 280, 285.
 Rehorst, K. *II* 333, 500.
 Reich, H. *I* 274.
 Reich, R. *II* 136.
 Reich, S. *I* 217.
 Reichardt, C. H. *I* 40.
 Reichel, H. *II* 54.
 Reichel, L. *II* 591, 599, 601.
 Reicher, L. Th. *I* 55.
 Reichert, B. *I* 214; *II* 349.
 Reichert, J. S. *II* 82, 83, 360.
 Reichstein, T. *I* 277, 760, 769; *II* 63, 211, 442.
 Reid, A. *I* 529, 530; *II* 436.
 Reid, E. Emmet *I* 800; *II* 105, 106, 111, 160, 161, 167, 252, 255, 264, 281, 288, 318, 351, 462, 525, 552.
 Reid, F. *I* 24.
 Reid, H. G. *II* 15.
 Reiff, F. *I* 71, 89.
 Reiff, O. M. *I* 548.
 Reihlen, H. *II* 592, 595.
 Reilly, J. *I* 285; *II* 296, 407.
 Reilly, J. A. *II* 360.
 Reilly, J. H. *II* 23.
 Reiman, C. K. *I* 45.
 Reimer, C. L. *I* 204, 216.
 Reimer, M. *II* 592.
 Reimer *II* 470.
- Reinbach, H. *II* 236.
 Reindel, F. *I* 466, 750; *II* 476.
 Reinders, W. *I* 528.
 Reinemund, K. *II* 567.
 Reinfurth, E. *II* 386.
 Reinhardt, J. *I* 302, 303.
 Reinkober, K. *II* 55.
 Reisman, J. *I* 248.
 Reissert, A. *I* 787; *II* 215, 335.
 Reissinger, S. *II* 392.
 Reiter, E. *II* 271.
 Reitter, H. *II* 337.
 Reitz, O. *I* 1, 7, 19, 21, 23, 35, 45, 47; *II* 227.
 Remis, J. K. *II* 43.
 Remmert, P. *II* 131.
 Remsen, I. *II* 300.
 Renaud, P. *I* 394.
 Renaudie, M. *I* 362, 370; *II* 108, 165, 568.
 Renfrow jr., W. B. *II* 446.
 Rennie, E. H. *I* 668.
 Renoll, M. W. *II* 239.
 Renn, K. *II* 595.
 Renshaw, R. R. *II* 138, 144.
 Reppe, W. *II* 75, 84, 85, 86, 101, 108, 112, 121, 124.
 Reuter, L. *I* 241.
 Reuter, R. *I* 229; *II* 106, 169.
 Reverdin, F. *II* 273, 278.
 Reverey, G. *I* 205.
 Reychler, A. *I* 237; *II* 71, 133, 136.
 Reyerson, L. H. *I* 678, 679, 681, 738; *II* 233.
 Reynolds, D. D. *II* 312, 386.
 Reynoso, A. *I* 26.
 Rheinboldt, H. *I* 190; *II* 283.
 Rheiner, A. *I* 431.
 Rheinheimer, W. *I* 495.
 Rhiem, H. C. *I* 189; *II* 581.
 Rhodius, R. *I* 800.
 Rice, F. O. *I* 458; *II* 278.
 Rice, G. P. *II* 354.
 Rice, O. K. *I* 305.
 Richard, A. H. *II* 199.
 Richard, J. *II* 362.
 Richards, E. M. *I* 41.
 Richards, L. *I* 258.
 Richards, M. B. *II* 140.
 Richardson, E. L. *II* 317.
 Richardson, G. M. *I* 521.
 Richardson, G. O. *II* 105.
 Richlin, I. *II* 543.
 Richter, D. *I* 492, 503, 505, 543, 596.
 Richter, E. *I* 21.

- Richter, F. *I* 236, 761.
 Richter, G. A. *I* 632, 633.
 Richtzenhain, H. *I* 168.
 Rickert, H. F. *I* 414.
 Riddell, W. A. *I* 100, 101, 102.
 Riddle, E. H. *I* 390, 454.
 Rideal, E. K. *I* 153; 157, 227, 320, 322, 323, 391, 392, 393, 522, 527, 542, 546, 630, 710, 711; *II* 160, 229.
 Ridi, M. S. *el I* 236.
 Riebsomer, J. L. *II* 381.
 Rieche, A. *I* 136—170, 139, 142, 143, 144, 147, 148, 151, 152, 155, 170, 484, 486, 501, 502, 512, 552; *II* 179, 486.
 Riedel, J. D. *II* 172.
 Riegelbauer, G. *I* 457.
 Riehm, H. *II* 609.
 Rienäcker, G. *II* 178.
 Riesch, L. C. *I* 24.
 Riesenfeld, F. *II* 522.
 Rietschoten, W. A. van *I* 222.
 Rietz, E. *I* 599.
 Rietz, K. *I* 215.
 Riiber, C. N. *I* 8, 234.
 Riley, A. *II* 145.
 Riley, G. C. *II* 230.
 Riley, H. L. *I* 314, 457.
 Rimini, E. *II* 449.
 Ringer, O. *I* 65.
 Rinkes, I. J. *II* 211.
 Risi, J. *I* 433, 434, 437, 438, 446, 447.
 Rising, A. *I* 260, 281.
 Risse, E. *II* 355.
 Ritter, H. *I* 702.
 Ritter, J. J. *I* 397.
 Ritter, K. *I* 597.
 Ritter, W. *I* 149.
 Ritzenthaler, B. *I* 339, 340, 341, 426, 474, 475, 478; *II* 113.
 Rivett, A. C. D. *I* 279, 280.
 Rjachina, E. *II* 510.
 Rjasanzew, W. N. *II* 65.
 Roberti, G. *I* 432.
 Roberts, D. C. *II* 451.
 Roberts, D. C. V. *I* 34, 221, 223.
 Roberts, H. M. *II* 140.
 Roberts, I. *I* 51; *II* 326.
 Roberts, K. C. *I* 297.
 Robertson, A. *I* 298; *II* 442.
 Robertson, G. J. *II* 332.
 Robinson, A. M. *II* 410, 416.
 Robinson, J. A. *II* 283, 285.
 Robinson, M. E. *I* 511.
 Robinson, P. H. *I* 227.
 Robinson, R. *I* 15, 16, 34, 38, 160, 755; *II* 8, 348, 350, 418, 437, 438, 440, 453, 468.
 Robison, R. *I* 208.
 Roblin, jr., R. O. *II* 409.
 Robson, W. *II* 434.
 Roche, J. W. *I* 8.
 Rochussen, F. *I* 252.
 Rodloff, I. *II* 398, 453.
 Rodman, G. *II* 125.
 Roe, A. S. *II* 80.
 Röder, G. *I* 238.
 Röhm, O. *II* 346.
 Röhrmann, F. *I* 197.
 Röhrs, W. *II* 643.
 Römer, R. *II* 142.
 Roesch, A. *II* 371, 375.
 Röse, B. *II* 337.
 Rössing, A. *II* 442.
 Rössler, G. *II* 141, 142.
 Roest, J. *I* 536.
 Rötger, H. *II* 68.
 Roger, R. *I* 195.
 Rogers *I* 723.
 Rogers, K. M. *I* 288.
 Rogers, jr. W. *I* 509.
 Roginski, S. Z. *I* 244.
 Roh, N. *II* 121.
 Rohde, G. *I* 271.
 Rohmer, M. *I* 286.
 Rohrmann, W. *I* 71; *II* 591.
 Roitmann, A. J. *I* 72.
 Roithner, E. *I* 466; *II* 300.
 Rokitjanski, I. W. *I* 128, 131, 416.
 Roland, I. R. *II* 456, 461, 462.
 Rolfe, A. C. *I* 40.
 Rollefson, G. K. *II* 19, 185.
 Rollet *I* 155.
 Roman, L. H. *II* 388.
 Romani, E. *I* 191; *II* 572, 573, 578, 579, 580.
 Romanow, W. M. *II* 90.
 Rombaut, L. E. *II* 567.
 Romburgh, G. van *I* 426.
 Romburgh, P. van *I* 426.
 Romeyn, H. *I* 647.
 Rommel, O. *I* 314.
 Rona, P. *I* 10, 207, 511, 512.
 Roon, J. D. van *I* 212, 293.
 Roos, A. *I* 26.
 Roos, G. *II* 13.
 Roos, J. *II* 317.
 Roper, E. E. *I* 316, 378.
 Rosanow, N. A. *I* 244, 245, 693.
 Rose, W. G. *I* 372, 380.
 Roseeu, A. *II* 276.
 Rosen, R. *I* 332, 354, 373, 374.
 Rosenau, Br. *II* 123.
 Rosenberg, A. *II* 142.
 Rosenblatt, E. W. *I* 775.
 Rosenblum, Ch. *I* 408.
 Rosendahl, F. *II* 631.
 Rosengart, M. I. *II* 516.
 Rosenhauer, E. *I* 291, 457.
 Rosenheim, A. *I* 294; *II* 288.
 Rosenkranz, E. *II* 162.
 Rosenmund, K. W. *I* 92, 264, 275, 276, 277, 729, 731; *II* 234, 252, 376, 554, 613.
 Rosenthal, S. M. *I* 519.
 Rosenthaler, L. *II* 390.
 Roser, W. *II* 415.
 Rosinger, H. *II* 367.
 Ross, J. *II* 349, 375.
 Ross jr., A. M. *II* 326.
 Rossel, A. *II* 382.
 Rossem, A. van *I* 159.
 Rossini, F. D. *I* 647.
 Rossinskaja, I. M. *II* 516.
 Rossolymo *I* 372; *II* 489.
 Rosstowski, Je. N. *II* 103.
 Rost, F. *I* 182.
 Rost, Th. *II* 103.
 Rotarski *I* 783, 784.
 Rotenberg, J. A. *I* 429.
 Rotermund, H. *I* 284.
 Roth, H. *II* 587, 598.
 Roth, K. *I* 187.
 Roth, P. *II* 321.
 Roth, R. T. *II* 378, 448.
 Roth, W. A. *I* 314.
 Rothe, O. *I* 194, 196, 265.
 Rothrock, H. S. *II* 77.
 Rothstein, E. *I* 1, 2, 4, 5, 20, 26, 27, 28, 33, 39, 40, 42, 53, 398; *II* 12, 67.
 Rotini, O. T. *II* 69, 70.
 Rotschy, A. *I* 202.
 Roughton, F. J. *I* 6.
 Roush, W. E. *II* 23.
 Rousset, L. *II* 480.
 Roustcheff, T. *II* 331.
 Routala, O. *I* 355, 379.
 Routschinsky *I* 449.
 Rouvé, A. *I* 752; *II* 333.
 Roux, L. *I* 257.
 Róžycki, A. *II* 491.
 Rubankowski, L. *I* 305.
 Rubidge, C. R. *II* 480.
 Rubin, O. *I* 591.
 Rubin, T. *II* 125.
 Rubinstein, A. M. *I* 608; *II* 163.
 Rubinstein, D. *I* 95.
 Rudberg, E. *I* 8, 45; *II* 253.
 Rudd, H. W. *II* 135.
 Rudenko, M. G. *I* 372, 386, 395.
 Rudisill, W. A. *II* 162.
 Rudkowsky, D. *I* 386.
 Rudolf, W. *II* 605.
 Rudolph, L. *I* 646, 667.
 Rudorfer, H. *I* 316.

- Rudy, H. *I* 181.
 Rückert, M. *I* 60.
 Rühlmann, M. *I* 778.
 Rülke, K. *I* 287.
 Ruf, H. *II* 10, 141.
 Ruff, O. *I* 84, 589, 591;
II 238, 239.
 Ruge, U. *I* 181, 533.
 Ruggli, P. *II* 429, 448.
 Ruhemann, J. *II* 112.
 Ruhemann, S. *II* 88, 89,
 360, 398.
 Ruhoff, J. R. *I* 647.
 Rule, H. G. *I* 195.
 Rumeau, G. *I* 265.
 Rundall, F. G. *II* 145.
 Rundle, R. E. *II* 295.
 Ruopp, W. *I* 222.
 Rupe, H. *I* 232, 261, 281,
 729, 765; *II* 63, 365,
 366.
 Rupp, E. *II* 228, 230, 246.
 Russanewitsch, N. F. *II*
 592.
 Russel, W. W. *II* 163, 600,
 601.
 Russell, J. *I* 355; *II* 320.
 Rust, F. F. *I* 156; *II*
 234.
 Rutherford, E. *I* 15.
 Ruthruff, R. F. *I* 365.
 Rutmann, A. P. *I* 450.
 Rutowski, B. N. *I* 249.
 Rutz, G. *I* 391.
 Ruys, J. D. *II* 16.
 Ruzicka, L. *I* 251, 759, 769;
II 63, 64, 365, 366, 416.
 Ryan, J. D. *I* 444.
 Ryan, J. F. *I* 352.
 Ryden, L. L. *I* 474, 475,
 476, 477, 478.
 Rydon, H. N. *I* 161, 270;
II 27, 29, 31, 99, 349,
 437.
 Saal, R. N. J. *I* 6.
 Sabalitschka, T. *I* 662.
 Sabatier, P. *I* 255, 267, 406,
 407, 557, 559, 605, 606,
 617, 618, 624, 651, 652,
 667, 668, 676, 678, 680,
 681, 682, 684, 685, 686,
 688, 689, 691, 695, 697,
 698, 699, 700, 701, 702,
 705, 706, 708, 709, 711,
 712, 713, 714, 715, 722,
 726, 728, 729, 731, 732,
 733, 734, 735, 736, 738,
 748, 800; *II* 152, 154,
 155, 158, 159, 160, 161,
 162, 170, 173, 177, 178,
 183, 184, 187, 188, 194,
 195, 196, 210, 213, 216,
 217, 219, 264, 281, 294,
 507, 508, 509, 510, 511,
 513, 514, 515, 516, 599,
 615, 630.
 Sabetay, S. *I* 725; *II* 306.
 Sacharowa, A. I. *I* 240, 460;
II 29, 36.
 Sachmowski *I* 378.
 Sachs, F. *I* 285, 287; *II* 135,
 257, 268, 554.
 Sachs, G. *II* 245.
 Sachs, L. *II* 135.
 Sachse, H. *II* 18.
 Sadasivan, V. *II* 612.
 Sääf, G. v. *I* 274; *II* 301,
 303.
 Sändig, K. *I* 349.
 Sängerswald, R. *II* 275.
 Saeper, E. *I* 601.
 Sagumeni, A. *I* 799.
 Sah, P. P. T. *II* 317, 337,
 385, 465.
 Saint-Maxen, A. *I* 527.
 Saiyed, J. Z. *II* 433.
 Sakom, D. *II* 57.
 Sakuma, S. *I* 517, 518.
 Sakurada, I. *I* 311, 312.
 Salas, I. de *I* 20.
 Salatko, Petrischtsche *II*
 21.
 Salesskaja, T. J. *I* 252.
 Salkind, J. S. *I* 257, 443,
 462, 574; *II* 104.
 Salkowski, E. *II* 127, 303.
 Salley, D. J. *I* 502.
 Salmi, E. J. *II* 328.
 Salmon-Legagneur, F. *I*
 255.
 Salomon, G. *II* 140.
 Salonen, A. *I* 66.
 Salway, A. H. *I* 196, 496,
 506.
 Salzmann, O. *II* 369.
 Samaras, N. N. T. *I* 23.
 Samec, M. *II* 201.
 Sampey, J. R. *II* 229.
 Sanda, H. *I* 259.
 Sandens, F. J. *II* 44.
 Sander, W. *I* 185.
 Sandmeyer, T. *I* 94; *II* 189,
 190, 502, 503.
 Sands, L. *II* 194.
 Sandstedt, R. M. *II* 609.
 Sandulesco, G. *I* 276; *II*
 481.
 Sapiro, R. H. *I* 40, 320, 441,
 447.
 Sapper, E. *II* 615.
 Saretzkaja, I. I. *II* 65.
 Sarkar, P. B. *II* 602.
 Sarlay, F. *II* 381.
 Sarow, W. *I* 294.
 Sartori, M. *II* 19.
 Sasaki, N. *I* 6.
 Satchell, R. D. *I* 231.
 Sattler, E. *II* 371.
 Sauer, J. *I* 675, 725.
 Sauerbier, R. *I* 187; *II* 50.
 Sauermilz, Fritz *I* 231.
 Saunders, H. F. *II* 16.
 Sauter, E. *I* 540.
 Savard, J. *I* 265.
 Savariau *II* 378.
 Sawlewicz, J. *I* 769.
 Saytzeff, A. *I* 215, 216.
 Saytzeff, C. *I* 215, 216.
 Saytzeff, M. *I* 215, 216,
 624; *II* 172.
 Scagliarini, G. *I* 703.
 Scarborough, H. A. *II* 139,
 140.
 Schaad, R. E. *I* 229, 369,
 382; *II* 62.
 Schaarschmidt, A. *II* 277,
 473.
 Schachnow, C. *II* 504.
 Schaefer, A. *I* 278.
 Schäfer, J. *II* 203, 204, 205.
 Schäfer, O. *I* 121, 122, 127,
 134; *II* 128.
 Schaefer, W. *I* 455.
 Schales, O. *I* 457, 515, 526,
 592.
 Schaller, R. *I* 184.
 Schalnikow, A. J. *I* 116,
 413.
 Schantarowitsch, P. *I* 208.
 Schapiro, M. I. *II* 163.
 Schapiro, S. *I* 157.
 Scharf, E. *I* 255.
 Scharfenberg, O. *I* 252.
 Scharrer, K. *II* 609.
 Schatalow, W. P. *I* 129.
 Scheel *II* 333.
 Scheer, J. van der *II* 189.
 Scheffer, A. *I* 595.
 Scheibe, G. *II* 141, 142, 420.
 Scheiber, J. *I* 153, 349;
II 442.
 Scheiber, W. J. *I* 312.
 Scheibler, H. *II* 394, 446,
 460, 534, 539.
 Scheij *II* 316.
 Scheller, H. *I* 548.
 Schenck, O. *I* 724, 725.
 Schenck, R. T. E. *II* 26,
 114.
 Schenjakin, M. M. *II* 469.
 Schenk, R. *II* 458.
 Scherlin, S. M. *I* 402, 451.
 Schestakow, P. *II* 99, 335.
 Schetelig *II* 312.
 Scheuermann, A. *II* 59, 616.
 Scheufelen, A. *II* 230.
 Scheuing, G. *I* 814; *II* 460.
 Schewerdina, N. I. *II* 268.
 Schibsted, H. *II* 178.
 Schidrowitz, P. *II* 581.
 Schieffelin, W. J. *II* 263.
 Schieman, G. *II* 245.

- Schiff, H. *I* 186, 800; *II* 70, 397.
 Schiffler, H. *J. II* 627.
 Schifflner, R. *I* 250, 257.
 Schiffrer, A. *I* 65.
 Schiflett, C. H. *I* 408.
 Schikorr, G. *I* 218.
 Schiljajewa, L. W. *I* 414.
 Schill, F. *I* 99.
 Schiller, G. *II* 628.
 Schimmel, A. *I* 402.
 Schindelmeiser, J. R. *I* 248; *II* 92.
 Schirm, E. *I* 231.
 Schirmacher, W. *I* 230, 272.
 Schläpfer, P. *I* 314, 406.
 Schlatter, H. *II* 292.
 Schlenk, W. *I* 106, 107, 108, 109, 111, 116, 118, 122, 128, 129, 134, 213, 413, 415, 436, 445, 448, 449; *II* 66, 127, 128, 129, 133, 355, 398, 450, 453.
 Schlenk jr., W. *II* 129, 130, 133.
 Schlenker, E. *II* 483.
 Schlicht *II* 511.
 Schlichting, O. *II* 124.
 Schlittler, E. *II* 418.
 Schloss, A. *II* 53.
 Schlotterbeck, F. *II* 500.
 Schlubach, H.-H. *I* 212; *II* 311, 312, 321, 330.
 Schlutius, E. *II* 354.
 Schmalfuss, H. *I* 184, 186; *II* 384, 388.
 Schmerling, L. *I* 272; *II* 73, 351, 352, 353.
 Schmid, E. G. *II* 354.
 Schmid, G. *I* 314.
 Schmid, H. *I* 1—67, 2, 4; 5, 6, 45, 48, 54; *II* 200, 556.
 Schmid, H. (München) *I* 491.
 Schmid, L. *II* 299.
 Schmid, W. *II* 602.
 Schmidlin, J. *I* 807; *II* 219, 513.
 Schmidt *I* 552.
 Schmidt, A. *II* 375.
 Schmidt, A. W. *I* 148.
 Schmidt, E. *I* 209, 391; *II* 69, 138, 238, 275.
 Schmidt, Fr. *II* 190.
 Schmidt, G. *II* 489.
 Schmidt, H. *I* 252, 268, 287, 499, 608, 759, 782, 784; *II* 170, 176, 364.
 Schmidt, J. *I* 218, 698, 700; *II* 245.
 Schmidt, K. F. *II* 552, 555.
 Schmidt, K. H. *II* 123.
 Schmidt, L. *II* 92, 97.
 Schmidt, M. *II* 82.
 Schmidt, M. v. *II* 597.
 Schmidt, M. T. *II* 446, 454.
 Schmidt, O. *I* 627, 635, 637, 647, 648, 649, 679, 680, 725; *II* 120, 394, 637.
 Schmidt, O. Th. *I* 208; *II* 299.
 Schmidt, R. *I* 219, 238, 269, 801, 803, 812; *II* 364.
 Schmidt, R. E. *II* 255, 268.
 Schmidt, Th. *I* 254.
 Schmidt, W. *I* 772.
 Schmidt-Thomé, J. *II* 436.
 Schmitt, F. *I* 814.
 Schmitt, R. *II* 382.
 Schmitt, R. B. *II* 595.
 Schmitz, H. *I* 100, 406.
 Schmitz, H. P. *II* 450.
 Schmitz-Dumont, O. *I* 351, 354, 445, 450, 469; *II* 41, 347.
 Schmitz-Hillebrecht, E. *II* 313.
 Schnayder, J. *II* 483.
 Schneck, A. *I* 756, 765.
 Schneegans, A. *II* 375.
 Schneider, Chr. *II* 630.
 Schneider, E. *I* 592.
 Schneider, F. *II* 297.
 Schneider, G. *II* 118.
 Schneider, G. G. *II* 560, 568.
 Schneider, H. *II* 57.
 Schneider, K. *II* 636.
 Schneider, M. *I* 406.
 Schneider, O. *I* 597, 599, 600.
 Schneider, P. *I* 82.
 Schneider, W. *II* 256, 280, 302, 395, 398.
 Schneider, W. v. *I* 383.
 Schneiders, J. *I* 308, 309, 390.
 Schnell, B. *II* 302.
 Schmurr, W. *I* 92, 264, 275, 276, 277.
 Schobbert, H. *I* 595.
 Schober, H. *I* 551, 553.
 Schöberl, A. *I* 169, 479 bis 548, 514, 515, 516, 518, 519, 526, 529, 530, 531, 537, 591, 592.
 Schoeller, V. *I* 265.
 Schoeller, W. *II* 74, 353, 357.
 Schöllig *II* 386.
 Schöllkopf, K. *II* 74, 94, 120, 351, 353.
 Schön, K. *II* 486.
 Schönbein, C. F. *I* 484, 504, 589, 591.
 Schönberg, A. *II* 421.
 Schoenemann, K. *II* 66.
 Schöneward, A. *I* 545.
 Schönfeld, Ch. *I* 277, 358, 368, 371, 375, 444; *II* 405, 408, 435, 491.
 Schönfeld, H. *I* 508; *II* 636.
 Schoenheimer, S. *I* 759, 761.
 Schöpf, C. *II* 371, 377.
 Schoepfle, C. S. *I* 444.
 Scholl, R. *I* 95, 250, 282, 409, 410; *II* 200, 216, 302, 394, 423, 462, 474, 480, 483, 486, 489, 495, 496, 595.
 Scholtis, K. *I* 587.
 Scholtz, M. *I* 450; *II* 302, 434.
 Scholz, E. *II* 534.
 Scholz, H. *I* 22.
 Scholz, V. *I* 55, 62.
 Schoorel, G. F. *I* 687.
 Schoppmeyer, W. *I* 149.
 Schorygin, P. P. *I* 274, 561, 798; *II* 130, 249, 276, 293, 304, 380, 383, 471.
 Schosstak, F. T. *I* 567.
 Schosstakowski, M. F. *II* 84.
 Schott, C. *II* 229.
 Schotte, H. *II* 314.
 Schotten, C. *II* 321, 322, 323.
 Schoutissen, H. A. J. *II* 413.
 Schrader H. *II* 24, 52.
 Schrader, O. *I* 394.
 Schramm, J. *II* 477.
 Schrauth, W. *I* 496, 724, 725; *II* 637.
 Schreiber, G. *II* 247.
 Schreiber, W. *I* 462, 550, 551, 553, 583, 587.
 Schreiner, H. *I* 65.
 Schreiner, L. *II* 326.
 Schröder, W. *I* 524.
 Schröer, E. *I* 2.
 Schroeter, G. *I* 282, 283, 656, 696, 698, 699, 703, 716; *II* 231, 256, 266, 292, 293, 473, 646.
 Schröter, G. A. *II* 312, 330.
 Schröter, R. *I* 669, 752, 762; *II* 622.
 Schrötter, H. *I* 255.
 Schtscherbakow, M. K. *II* 537, 538.
 Schtschigol, M. B. *II* 613.
 Schtschukin, W. *I* 243.
 Schtschukina, M. N. *II* 458.
 Schubart, Ilse *II* 492.
 Schubert, M. *I* 521; *II* 413.
 Schubert, M. P. *II* 140, 279.
 Schülke, K. *I* 105; *II* 486.
 Schuette, H. A. *II* 317.
 Schütze, H. *I* 339, 390.
 Schütze, M. *II* 599, 602.
 Schützenberger, M. P. *II* 20.
 Schuilken, N. *I* *II* 264.
 Schuit, G. C. A. *I* 241, 243, 245, 246.
 Schulmann, G. *II* 209, 509.
 Schulthess, O. *I* 215.

- Schultis, C. *I* 404.
 Schultz, G. *I* 287, 782, 784, 788; *II* 270, 391.
 Schultze, E. *I* 593.
 Schultze, G. *II* 19.
 Schultze, G. R. *I* 154, 167, 374, 388, 431.
 Schultze, H. *I* 276.
 Schultze, M. O. *I* 525.
 Schultze, O. W. *I* 266.
 Schultze, P. *I* 86; *II* 250.
 Schultze (Dissertat. Bonn) *II* 482.
 Schulz, F. *I* 759.
 Schulz, G. V. *I* 121, 123, 124, 155, 156, 157, 306, 307, 308, 310, 316, 318, 319, 321, 322, 323, 325, 326, 327, 328, 329, 349, 350, 412, 434, 435.
 Schulz, H. *I* 276.
 Schulz, L. *I* 499.
 Schulze, C. *I* 211.
 Schulze, E. *I* 197, 621.
 Schulze, F. *II* 132, 134, 137.
 Schulze, H. *I* 214.
 Schulze, P. *I* 254.
 Schumacher, A. *II* 228.
 Schumacher, E. *I* 314.
 Schumacher, H.-J. *I* 2, 83, 100, 166, 167, 406; *II* 11, 12, 19, 21, 218, 229.
 Schumm, P. *I* 252, 545.
 Schuster, C. *I* 361, 630, 680.
 Schuster, K. *I* 261.
 Schuster, Ph. *II* 389.
 Schving, P. *II* 306.
 Schwab, G.-M. *I* 1, 2, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 19, 26, 27, 28, 33, 35, 39, 40, 42, 48, 53, 54, 78, 182, 540, 628, 629, 630, 631, 646, 651, 652, 667, 669, 670, 671, 672, 673; *II* 234.
 Schwabe, K. *II* 178.
 Schwalbe, C. *II* 274, 283.
 Schwalbach, A. *I* 158, 339, 393, 453.
 Schwanhäusser, A. *II* 449.
 Schwanhäusser, E. *I* 188.
 Schwarz, A. *I* 213, 634, 663, 680, 681, 689, 752.
 Schwarz, K. *I* 54.
 Schwarz, M. *II* 182.
 Schwarze, W. *I* 195.
 Schwarzer, G. *II* 496.
 Schwedler, H. *I* 604.
 Schweinheim, A. *II* 200, 201.
 Schweizer, O. *I* 399, 465, 466.
 Schweizer, A. *I* 25.
 Schweizer, E. *I* 237.
 Schweizer, O. *I* 331.
 Schwenk, E. *I* 591.
 Schwenk, E. *II* 287, 487.
 Schwogler, E. *J. II* 265, 610.
 Schwyzer, J. E. *I* 227.
 Scorah, L. V. D. *II* 389.
 Scott, A. D. *I* 16, 29, 31, 53, 201.
 Scott, N. D. *II* 129.
 Scott, W. *II* 571, 572, 573, 574, 575, 577, 580, 582.
 Sdzitoweczy, W. *I* 359; *II* 167.
 Searle, D. S. *II* 144.
 Sebelius, H. *I* 27.
 Sebrell, L. B. *II* 572, 574, 575, 577, 579, 580, 581, 582.
 Sedlacek, E. *I* 301.
 Seebach, F. *II* 302, 379, 522, 523, 524, 525, 527.
 Seelig, E. *II* 231, 331.
 Seemann, J. *I* 698, 703.
 Seer, Chr. *II* 302.
 Seher, H. *II* 123.
 Seib, A. *I* 145, 535.
 Seibert, H. *I* 595.
 Seil, G. E. *II* 66.
 Seitz, F. *I* 152, 153, 696, 762, 766.
 Seka, R. *II* 1—149, 488.
 Selby, W. M. *II* 132.
 Seligman, A. M. *II* 421.
 Selmanow, I. L. *I* 116, 413.
 Seltz, H. *I* 279, 280.
 Semenoff, N. *I* 147.
 Semmler, F. W. *I* 246, 252, 498; *II* 74, 96, 304.
 Sen, D. Ch. *I* 254.
 Sen, R. N. *II* 414, 419, 465.
 Senderens, J.-B. *I* 25, 267, 406, 407, 559, 605, 617, 624, 651, 652, 667, 668, 678, 680, 681, 682, 685, 686, 688, 689, 691, 695, 698, 700, 701, 702, 705, 706, 708, 709, 711, 713, 714, 715, 726, 728, 729, 731, 732, 733, 734, 736, 737, 738; *II* 152, 155, 159, 164, 165, 167, 169, 170, 171, 173, 176, 177, 178, 181, 183, 185, 186, 188, 208, 209, 210, 211, 213, 217, 219, 292, 293, 435, 507, 508, 509, 510, 511, 513, 514, 515, 599, 630, 646.
 Senff, M. *II* 326.
 Sengoku, T. *II* 558.
 Sengupta, S. C. *II* 409.
 Senhofer, C. *II* 285, 381.
 Sennewald, K. *I* 403.
 Sensemann *II* 286.
 Senter, G. *I* 201.
 Séon, M. *II* 513, 514.
 Sepp, Johanna *II* 256.
 Serini, A. *II* 366.
 Sernagiotto, E. *I* 253.
 Sernow, W. *II* 238.
 Serr, Chr. *II* 480, 495, 496.
 Seth, S. R. *I* 276.
 Seufert, R. *I* 225.
 Sexton, W. A. *I* 298.
 Seyde, F. *I* 287.
 Seyer, W. F. *I* 476.
 Seyewetz, A. *I* 290.
 Seyfried, M. *I* 271.
 Sfiras, J. *I* 262, 263.
 Shah, R. C. *I* 278.
 Shane *I* 378.
 Shankland, R. V. *I* 357, 358, 372, 389.
 Shapiro, B. J. *II* 581.
 Shapiro, S. *II* 416.
 Shapiro, U. G. *I* 29, 31.
 Sharefkin, J. G. *I* 397.
 Sharkey, W. H. *I* 162.
 Shaw, B. D. *II* 233.
 Shaw, H. *II* 484.
 Shaworonkow, P. W. *I* 405.
 Sheffield, D. H. *II* 75.
 Sheldon, W. *II* 356.
 Sherred, J. A. *I* 204.
 Sherrill, M. L. *I* 161, 213, 752; *II* 27, 211.
 Shewtsowa, G. *I* 386.
 Shibata, K. *I* 490, 491, 505, 517.
 Shibata, Y. *I* 490, 491, 505, 517, 528.
 Shields, J. *I* 659.
 Shildneck, P. R. *II* 392.
 Shimada, K. *II* 583.
 Shimose, R. *I* 550, 569, 574.
 Shinkle, S. D. *II* 477, 545.
 Shinoda *II* 440.
 Shipley, H. *I* 621.
 Sho-e Tei *II* 14.
 Shookhoff, M. W. *I* 55.
 Shoppee, Ch. W. *I* 23, 28, 42, 235, 753.
 Short, Kathleen *I* 400.
 Short, W. F. *I* 274, 400; *II* 418, 422, 446, 449.
 Shreve, R. N. *II* 258.
 Shriner, R. L. *I* 153, 661, 764; *II* 438, 502.
 Shukow, A. *II* 99, 335.
 Shu-Lin P'eng *I* 40.
 Sibley, R. L. *II* 570.
 Sichel, H. *II* 127.
 Sickman, D. V. *I* 305.
 Sidgwick, N. V. *I* 2, 25, 225; *II* 40, 116.
 Sieber, M. *II* 424, 426.
 Siebert, E. *II* 230, 273.
 Sieglitz, A. *I* 250.
 Siegwart, J. *I* 730.

- Sigmund, F. *II* 182, 185, 339.
- Signer, R. *I* 308, 312, 399, 434.
- Silber, P. *I* 218, 222, 230, 252, 253, 285, 442, 443, 445; *II* 235.
- Silberrad, O. *I* 84; *II* 237.
- Silberstein, H. *II* 214.
- Silbert, F. C. *II* 595.
- Sillevio, K. H. A. *I* 684.
- Silov, E. A. *I* 6.
- Silva *II* 476.
- Simakow, P. W. *II* 550.
- Simamura, O. *I* 162, 163, 166, 213, 217, 219.
- Simms, C. W. *II* 78.
- Simon, A. *I* 313, 586, 591, 593.
- Simon, E. *II* 385.
- Simon, L. *I* 177.
- Simon, L. J. *I* 225; *II* 510, 512, 604.
- Simon, M. *I* 214.
- Simon, W. *I* 455.
- Simonescu, T. *II* 417, 442.
- Simonis, H. *I* 270; *II* 131, 463, 558, 603.
- Simons, F. L. *II* 186.
- Simons, H. P. *II* 130.
- Simons, J. H. *I* 98, 277, 281; *II* 92, 240, 271, 286, 317, 352, 401, 405, 406, 421, 492.
- Simons, J. K. *II* 300.
- Simonsen, J. L. *I* 196, 415, 416; *II* 360, 500.
- Simonyi, E. *I* 287.
- Simson, W. *II* 457, 460.
- Šindelář, V. *I* 521.
- Singer, E. *I* 62, 63.
- Singer, R. *II* 331.
- Singh, A. D. *II* 393.
- Singh, B. K. *I* 265.
- Sinn, F. *II* 461.
- Sinosaki, K. *I* 752.
- Sircar, Anukul Chandra *II* 373.
- Sisley, J. P. *II* 354.
- Sivertz, C. *II* 25.
- Skavronskaja, N. *I* 414.
- Skinner, Gl. S. *II* 448, 452.
- Skipsey, A. *II* 575.
- Skita, A. *I* 96, 624, 662, 663, 702, 703, 716, 723, 726, 727, 731, 735, 756, 757, 758, 759, 760, 762, 765, 766, 767, 769; *II* 265.
- Skoda *II* 369.
- Skrabal, A. *I* 5, 23, 25, 42, 45, 48, 50, 55, 56, 57, 58, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 604; *II* 5, 301, 302, 309, 326, 338, 342.
- Skrabal, R. *I* 48, 60, 64, 65, 66.
- Skosarewski, M. *II* 367.
- Skraup, S. *I* 92, 264, 277; *II* 422, 426.
- Skraup, Zd. *I* 218; *II* 323, 561.
- Skirrow, Fr. W. *II* 97, 100, 102.
- Skudrzyk, Irmgard *II* 439.
- Slabaugh, W. H. *II* 532.
- Slade, R. E. *II* 46.
- Slagh, H. R. *II* 130.
- Slanina, S. J. *I* 384; *II* 351, 352.
- Slansky, P. *I* 196.
- Slawinski, K. *II* 206.
- Sleen, G. van der *I* 268.
- Slobodin, J. M. *I* 236, 240, 244, 331, 369, 377, 464; *II* 175, 506.
- Slobutsky, Ch. *I* 12.
- Slon *II* 276.
- Slosson, E. E. *I* 280.
- Slotta, K. H. *II* 122, 396, 594, 599.
- Slotterbeck, C. *II* 23.
- Slowochotowa, T. A. *I* 246.
- Smakula, A. *I* 213.
- Smedley-Maclean I. *I* 592.
- Smetana, O. *I* 600.
- Smiles, S. *I* 272, 293, 294, 295, 297, 298; *II* 144.
- Smirnow, W. S. *I* 545.
- Smith, A. *II* 384.
- Smith, A. L. *II* 107.
- Smith, A. W. *I* 223.
- Smith, D. F. *II* 162.
- Smith, D. M. *II* 15.
- Smith, E. A. *I* 164.
- Smith, F. *I* 212.
- Smith, Fr. F. P. *II* 139, 140.
- Smith, G. F. *I* 8, 48, 211.
- Smith, H. A. *I* 40, 53, 55, 647; *II* 317.
- Smith, H. Gr. *II* 45.
- Smith, I. A. *I* 23, 194, 195, 198, 199, 206.
- Smith, J. C. *I* 161, 163, 164; *II* 28, 31.
- Smith, J. E. *I* 45.
- Smith, J. H. C. *I* 523.
- Smith, L. *I* 56.
- Smith, L. I. *I* 250; *II* 391.
- Smith, Lee Th. *I* 784; *II* 80.
- Smith, M. *II* 606.
- Smith, M. C. *I* 211.
- Smith, O. H. *I* 339.
- Smith, W. R. *I* 112, 273; *II* 407.
- Smits, A. *I* 298.
- Smittenberg, J. *I* 367.
- Smolenski *II* 264.
- Smoljankowa, E. *I* 561.
- Snell, J. M. *I* 527; *II* 460.
- Snethlage, H. C. S. *II* 191.
- Snider, S. R. *II* 610.
- Snow, R. D. *I* 339, 340, 341, 475; *II* 107.
- Sobolew, I. A. *II* 515.
- Sobolewa *I* 151.
- Sobotka, A. *I* 592.
- Sobotka, H. *II* 607.
- Socony, A. W. Francis *II* 94.
- Sodhi, T. S. *II* 556.
- Söderbaum, H. G. *I* 224; *II* 383.
- Söll, I. *II* 32.
- Sönksen, H. *II* 59.
- Sörensen, N. A. *I* 41, 211.
- Sohl, W. E. *II* 502.
- Solmsen, U. *I* 220.
- Solomonica, E. *II* 502.
- Solotow, N. N. *II* 163.
- Soltys, A. *II* 327, 598.
- Sommelet, M. *II* 249, 468.
- Sommer, R. *I* 591.
- Sommerfeld, A. *I* 15.
- Sondag, W. *II* 292, 293.
- Soniss, S. *I* 443.
- Sonn, A. *II* 473.
- Sonneborn, F. *I* 234; *II* 335.
- Sonnenfeld, E. *I* 544.
- Soper, F. G. *I* 280.
- Sorge, H. *I* 723.
- Sorokin, I. I. *I* 706, 707.
- Southwich, C. A. *I* 740.
- Sowa, F. J. *I* 273, 384, 385; *II* 74, 83, 92, 93, 95, 97, 101, 104; *II* 325, 351, 352, 353, 405, 406, 407, 426, 468.
- Spacu, G. *I* 191.
- Spada, A. *II* 647.
- Späth, E. *I* 209, 272, 274, 610; *II* 129, 135, 303, 415.
- Spanagel, E. W. *I* 467, 468; *II* 333, 544.
- Sparks, W. J. *I* 332, 354, 373, 374, 471.
- Spasoff, A. *II* 372, 454.
- Speer *I* 143.
- Speier, A. *II* 317.
- Spence, R. *II* 558.
- Spencer, C. C. *II* 331.
- Spencer, J. F. *II* 130.
- Sperk, A. *I* 55.
- Sperry *II* 480.
- Speyer, E. *II* 435, 459.
- Spiegel, L. *I* 787.
- Spiegler, L. *II* 352, 353.
- Spielmann, M. A. *II* 446, 454.
- Spilker, A. *I* 431, 446, 449; *II* 354.
- Spinks, A. *I* 253.
- Spinoglio, P. *II* 156, 165.

- Spitalsky, E. *I* 8.
 Spitzer, A. *II* 245.
 Splittegarb, R. *II* 200, 204.
 Splittgerber, J. *I* 281.
 Spoehr, H. A. *I* 523, 524, 539.
 Spohr, J. *I* 27.
 Sponagel, P. *II* 296.
 Sponnagel, F. *II* 349.
 Sprague, I. M. *II* 451.
 Sprankling, Ch. H. G. *I* 204, 205.
 Spreckels, Elisabeth *II* 258.
 Spreckelsen, O. *II* 193.
 Sprent, C. *I* 679.
 Spring, F. S. *II* 354.
 Springer, A. *I* 159, 316, 317, 339, 341, 435.
 Sprung, M. M. *I* 273.
 Squibb, E. R. *II* 508, 509.
 Squires, L. *II* 581.
 Sreenivasan, A. *II* 612.
 Srinivasan, M. K. *I* 265.
 Ssabanejew, A. *II* 17.
 Ssadirow, W. S. *I* 703.
 Ssafronenko, E. A. *II* 286.
 Ssakmín, P. K. *II* 157, 158, 166.
 Ssemenow *II* 32.
 Ssemichatowa, O. N. *II* 198.
 Sserebrennikow, G. A. *I* 251.
 Sserebrennikowa, T. A. *I* 451.
 Sserebrjakowa, J. K. *I* 243.
 Sserko, O. *II* 125.
 Ssiwerzew, A. P. *I* 242.
 Ssokolow, A. D. *II* 531.
 Ssolowjewa, N. A. *II* 609, 612.
 Ssoskina, J. A. *I* 371, 395.
 Ssucharewa - Budnitzkaja, J. W. *II* 385.
 Ssuknewitsch, J. *I* 271.
 Stacey, M. *I* 212.
 Stadler, O. *I* 406; *II* 283.
 Stadler, R. *II* 89.
 Staedel, W. *I* 277.
 Stäger, H. *II* 524.
 Staeger, R. *I* 630, 651, 674.
 Stähler, A. *II* 79.
 Stagner, B. A. *I* 283.
 Stahlschmidt, A. *I* 197.
 Stair, R. *I* 312.
 Stallberg, A. *II* 603.
 Stallmann, W. *I* 183.
 Stanék, Vl. *I* 197.
 Stange *II* 382.
 Stanger, O. C. *I* 656, 657.
 Stanley, H. M. *I* 339, 356, 357, 437, 438, 440; *II* 44, 45, 46.
 Stapletow *II* 88.
 Starck, W. *I* 391.
 Stark, K. *II* 609.
 Starkweather, H. W. *I* 321, 339, 391, 394, 414, 422, 427, 429, 452, 455, 460, 461.
 Staß, J. S. *I* 620, 621.
 Staudinger, H. *I* 126, 143, 144, 151, 155, 156, 158, 163, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 314, 317, 328, 329, 331, 339, 340, 341, 349, 377, 389, 390, 391, 393, 394, 396, 397, 398, 399, 422, 425, 426, 430, 431, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 442, 445, 446, 447, 453, 454, 458, 459, 463, 464, 465, 466, 470, 473, 474, 475, 478, 497, 502, 513, 730; *II* 80, 81, 113, 191, 192, 239, 336, 339, 349, 359, 362, 483, 488, 500, 643.
 Stauffer, Ch. H. *I* 195.
 Staveley, L. A. *II* 218.
 Steacie, E. W. R. *I* 378; *II* 162, 182, 217.
 Steele, L. L. *II* 193.
 Steger, A. *I* 31.
 Steiger, M. *I* 769.
 Steigman, J. *I* 29.
 Steimmig *I* 155.
 Stein, E. *I* 591.
 Stein, G. *I* 205, 206, 414, 431, 432, 753, 758, 759.
 Stein, L. *II* 140.
 Stein, R. *I* 275; *II* 82.
 Steiner, H. *I* 8, 27; *II* 191, 494.
 Steiner, K. *II* 238.
 Steinhofner, A. *I* 311, 314, 433, 437, 438.
 Steinike, G. *II* 471.
 Steinkopf, W. *I* 396, 404; *II* 66, 108, 238, 272, 278, 397, 414, 489, 490, 492.
 Stenmark, G. *II* 14.
 Stepanenko, B. N. *II* 390.
 Stepanenko, M. A. *I* 450.
 Stepanow, A. *II* 612.
 Stepanow, A. W. *II* 386, 390.
 Stephan, K. *I* 260.
 Stephen, H. *I* 281; *II* 267, 473.
 Stephens, H. N. *I* 394.
 Stephenson, O. *I* 225.
 Ster, R. S. *II* 36.
 Stern, D. *I* 287.
 Stern, E. *II* 383.
 Stern, F. *II* 261, 324.
 Stern, K. G. *I* 6.
 Sternberg, H. *II* 594.
 Sternberger, H. R. *II* 201.
 Sternfeld, E. *I* 166, 425.
 Stetter, I. I. *II* 137.
 Stetzuro, Z. *I* 257.
 Stevens, P. G. *I* 194, 202; *II* 239, 267.
 Stevenson, D. P. *I* 214.
 Stewart, A. W. *II* 219.
 Stewart, L. *I* 647, 678, 680.
 Stewart, P. A. *I* 199.
 Stewart, T. D. *I* 6; *II* 14, 15.
 Stieckdorn, K. *I* 724, 725.
 Stieger, G. *II* 19.
 Stiegler, H. W. *II* 138.
 Stieglitz, J. *I* 225, 283, 299.
 Stierlein, R. *II* 382.
 Stiller, E. T. *II* 442.
 Stillich, O. *II* 320.
 Stirling, J. D. *I* 591.
 Stirton, A. J. *II* 260, 421.
 Stobbe, H. *I* 214, 215, 216, 402, 435, 437, 439, 445, 446, 447, 455; *II* 292, 348, 458.
 Stockhausen, F. *II* 480.
 Stockmair, W. *I* 60, 61, 65.
 Stockmann, H. *I* 218.
 Stoerber, E. *II* 491.
 Stöhrer, W. *II* 273.
 Stoermer, R. *I* 205, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 222, 231, 437, 449; *II* 302, 303, 349, 362, 441.
 Stöve, H. *I* 771; *II* 612.
 Stokes, E. M. *I* 130.
 Stoll, A. *I* 152; *II* 331, 333.
 Stoll, L. *I* 755, 765.
 Stoll, M. *I* 752.
 Stoll, N. *II* 235.
 Stollé, R. *I* 301; *II* 214, 305, 484.
 Stolz, Fr. *II* 412.
 Stone, V. *I* 634, 636, 637, 638, 641, 687, 688, 717, 735.
 Stone, W. E. *II* 176, 557.
 Stonestreet, G. O. *II* 604.
 Stoppelenburg, J. C. *I* 295.
 Storch, E. A. *I* 273.
 Storch, H. H. *I* 305, 339, 361, 675; *II* 162.
 Storms, L. B. *I* 40.
 Stosick, A. J. *II* 275.
 Stoughton, R. W. *I* 276.
 Stoves, I. L. *II* 451, 461.
 Strache *II* 220.
 Strahler, Fr. *II* 117, 119.
 Strain, H. H. *I* 319, 403, 454.
 Strange, E. H. *I* 116; *II* 23, 24, 95.
 Stransky *II* 220.
 Strassen, H. zur *I* 628, 630, 631, 632.
 Strasser, E. *II* 384

- Stratford, R. *I* 245.
 Strating, J. *II* 113.
 Straus, F. *I* 75, 113, 213, 463, 752, 764; *II* 235, 357, 366, 367.
 Strauss, R. *II* 637.
 Strecker, A. *I* 179, 543; *II* 114, 127, 288.
 Strecker, O. *I* 218.
 Strecker, W. *II* 599.
 Strigalewa, N. W. *I* 414.
 Ströbele, R. *II* 555, 567.
 Strohmenger, L. *I* 280.
 Strong, H. W. *I* 739; *II* 162.
 Struthers, R. de Jersey* Fleming *II* 192.
 Stscherbak, B. *I* 235.
 Stuart, H. A. *I* 193.
 Stubblefield, F. M. *II* 610.
 Stüber, O. *I* 666.
 Stuer, B. C. *II* 15, 20, 58, 59, 60, 62, 108.
 Stull, A. *II* 609.
 Sturgis, B. M. *II* 405, 465.
 Subnis, C. W. *II* 558.
 Sucharda, F. *II* 595.
 Sudborough, J. J. *I* 55, 61, 216, 217, 230.
 Suess, H. *I* 27, 316.
 Süssenguth *II* 19.
 Sugino, K. *I* 687, 696.
 Suida, H. *I* 285; *II* 22, 23, 24, 94, 249.
 Suilliot, H. *II* 235.
 Sullivan jr., F. W. *I* 357, 358, 365, 369, 372, 373, 375, 389, 395.
 Sulser, J. *II* 640.
 Sumazawa, Umio *II* 599.
 Susemihl, W. *I* 143, 278, 497; *II* 179.
 Sussman, S. *I* 594, 595.
 Susz, B. *I* 313.
 Suter, C. M. *II* 288.
 Sutherland, L. T. *II* 16.
 Svanberg, O. *I* 59.
 Svanoe, Th. *II* 636.
 Svešnikov, B. I. *II* 144.
 Swann, S. *II* 44, 153, 164.
 Swarts, F. *II* 188, 238, 239, 446.
 Swietoslawski, W. *I* 221.
 Sym *I* 528.
 Symons, R. *II* 471.
 Syrkin, J. K. *II* 139, 140, 144.
 Szabó, A. L. *I* 51, 201.
 Szabó, R. *I* 25; *II* 342.
 Szarvasy, E. *II* 262.
 Szayma *I* 375.
 Szebellédy, L. *I* 600.
 Széki, T. *I* 443.
 Szent-Györgyi, A. *I* 525.
 Taboury, F. *I* 683, 714; *II* 132, 241, 283, 512.
 Täuber, E. *I* 288.
 Täufel, K. *I* 144, 149, 150, 508, 513; *II* 609.
 Taglieber, V. *I* 342.
 Taher, N. A. *I* 29.
 Tait, T. *I* 375.
 Takebayashi, Matsuji *I* 161, 163, 166; *II* 13, 28, 31, 349, 465.
 Takeda, Z. *I* 261; *II* 207.
 Takei, S. *I* 752.
 Takenaka, Y. *I* 614.
 Tallyn, W. H. *II* 219.
 Tamamushi, B. *I* 219, 511.
 Tambor, J. *I* 270.
 Tanaka, K. *I* 543.
 Tanaka, Shozo *I* 467.
 Tanasescu, D. *II* 371.
 Tanasescu, I. *I* 283; *II* 417.
 Tanatar, S. *I* 218, 244.
 Tandler, R. *II* 201.
 Tank, L. *I* 414.
 Tankó, B. *I* 208.
 Tanner, Ch. C. *II* 59, 60.
 Tanner, H. A. *I* 471.
 Tanner, H. G. *II* 47.
 Tanner Read, A. *II* 113.
 Tanret, C. *I* 41, 211; *II* 321.
 Tarbell, D. S. *I* 272.
 Tarbouriech, P. J. *II* 203.
 Tassinari, G. *II* 341.
 Tatum, E. L. *I* 202.
 Taubadel, H. *I* 441, 446; *II* 347, 354, 355.
 Tausz, J. *I* 612.
 Taylor, C. M. *II* 507, 509, 511.
 Taylor, G. B. *I* 321, 339, 391.
 Taylor, H. A. *II* 182, 219.
 Taylor, H. S. *I* 26, 158, 229, 243, 326, 339, 340, 354, 362, 393, 408, 433, 435, 509, 612, 616, 627, 666, 668, 673, 680, 688, 689, 691; *II* 162, 164, 169, 197, 494, 634.
 Taylor, J. *I* 302.
 Taylor, L. V. *II* 609, 610.
 Taylor, M. *II* 397.
 Taylor, M. D. *II* 93.
 Taylor, P. S. *I* 740.
 Taylor, R. *I* 361, 742, 743.
 Taylor, Th. W. J. *I* 24, 34, 213, 221, 223.
 Taylor, W. *I* 29; *II* 248.
 Tchitchonkine, M. *I* 262.
 Tchoubar, B. *I* 262, 263.
 Temnikowa, T. I. *I* 267.
 Temple *I* 528.
 Tennant, J. *II* 609.
 Ter Horst, J. *I* 450.
 Terrasse, G. L. *I* 442.
 Terry, E. M. *I* 34, 218, 599.
 Tha, Po *II* 139.
 Thakur, R. S. *I* 236, 238.
 Thal, A. *I* 436.
 Thaler, H. *II* 609.
 Theilacker, W. *I* 32, 192 bis 303, 221, 222, 224, 225, 278, 280; *II* 602.
 Theis *I* 550.
 Thiel, A. *I* 6.
 Thiel, W. *II* 357.
 Thiele, E. *II* 540.
 Thiele, J. *I* 82, 225, 230, 232, 235, 290, 809; *II* 78, 229, 249, 275, 335, 356, 391, 429, 430, 540.
 Thielepape, E. *II* 193, 418.
 Thielert, H. *I* 592.
 Thierfelder, K. *II* 371, 377.
 Thies, F. H. *II* 603.
 Thömke, K. *I* 445, 469.
 Thörner, W. *I* 263; *II* 174, 199, 201.
 Thole, F. B. *I* 221.
 Thomae, G. *II* 321, 340.
 Thomas, C. A. *I* 421.
 Thomas, Ch. L. *I* 243, 244.
 Thomas, E. B. *II* 120.
 Thomas, E. G. P. *I* 291.
 Thomas, E. R. *I* 61; *II* 139.
 Thomas, F. *II* 580, 581.
 Thomas, J. K. *I* 48.
 Thomas, K. *II* 127.
 Thomas, M. E. *I* 27.
 Thomas, R. J. *II* 62, 271, 286.
 Thomas, R. M. *I* 374, 471.
 Thomas, S. L. S. *I* 237, 609.
 Thomas, W. *I* 227.
 Thommen, H. *II* 54, 638.
 Thompson, F. X. *II* 251.
 Thompson, H. B. *I* 196, 197.
 Thompson, H. E. *I* 316, 317, 349, 402.
 Thompson, H. W. *I* 144; *II* 218, 219, 399.
 Thompson, J. *I* 291.
 Thompson, J. J. *II* 605.
 Thompson, R. B. *I* 765.
 Thompson, T. R. *II* 380.
 Thompson jr., A. F. *I* 752; *II* 365.
 Thoms, H. *II* 534.
 Thomsen, Jul. *II* 18, 22.
 Thomson, G. *I* 153.
 Thorpe, J. F. *I* 23, 42, 204, 211, 238, 254, 269, 278, 599; *II* 145, 146, 333, 334, 347, 349, 399, 400, 443, 455.
 Thorpe, R. S. *I* 219.
 Thümmell, K. *II* 55.

- Thuesen, A. *I* 40.
 Thunberg, T. *I* 513.
 Tichwinsky, W. M. *II* 192, 195.
 Tiedcke, C. *II* 588, 591, 595.
 Tiemann, F. *I* 230, 238, 246, 253, 254, 269, 279, 778, 799; *II* 114, 364, 431, 470.
 Tietze, E. *I* 272.
 Tiffeneau, M. *I* 251, 262, 263, 433, 440; *II* 198, 199, 200, 201, 202, 204, 370.
 Tilden, W. A. *I* 247, 420.
 Tilitschjew, M. D. *II* 352.
 Tilitschenko, M. N. *I* 810.
 Tilman *II* 22.
 Timm, E. W. *I* 40, 53; *II* 139.
 Timofejew, G. E. *II* 91.
 Timojew, W. *I* 635.
 Tingle, J. B. *II* 132.
 Tinker, J. M. *II* 352, 353, 354, 405, 406, 411, 469.
 Tischbein, W. *I* 225.
 Tischtschenko, W. *I* 811; *II* 324, 641.
 Titani, T. *I* 34, 450.
 Titherley, A. W. *I* 300.
 Titow, A. I. *II* 269, 276.
 Titt, R. A. *I* 670, 671, 718.
 Titz, I. *I* 607, 692; *II* 498.
 Tobias, G. *I* 776.
 Todo, Y. *I* 300.
 Toennies, G. *I* 592, 593.
 Töpfer, Käthe *I* 439.
 Tohmatsu, S. *I* 511.
 Toivonen, N. J. *I* 331, 379; *II* 455.
 Tollens, B. *I* 41, 211, 603; *II* 176, 291, 298, 300, 306, 310, 311, 312, 314, 315, 334, 367, 540, 557.
 Tolstopjatowa, A. A. *II* 156, 166, 169.
 Tomilow, W. I. *II* 164, 178.
 Tomiyasu, Yukio *II* 386.
 Tomkinson, M. G. *II* 568.
 Tomlinson, M. L. *I* 288.
 Tommila, E. *I* 53.
 Tompkins, H. K. *II* 17.
 Tongberg, C. O. *I* 314, 339, 373, 393, 402, 422.
 Toone, G. C. *II* 181.
 Topley, B. *I* 201; *II* 178.
 Toptschiew, A. *II* 276.
 Toussaint, N. F. *II* 406.
 Toussaint, W. J. *II* 32, 100.
 Tovborg-Jensen, A. *I* 13.
 Tozer, B. T. *I* 293, 297.
 Trabert, H. *I* 595.
 Trainer, E. *II* 305.
 Tramm, H. *II* 19.
 Traube, M. *I* 480, 541, 545.
 Traube, W. *I* 179, 301, 502, 524; *II* 52, 397, 399, 401.
 Traubenberg *II* 521.
 Trautmann, G. *II* 178.
 Trautz, M. *I* 399; *II* 165, 166.
 Travers, M. W. *I* 400; *II* 180, 218.
 Treadway, R. H. *I* 46.
 Treadwell, F. P. *II* 607.
 Trehana, F. C. *II* 388.
 Treiber, R. *I* 208.
 Treibs, A. *II* 65.
 Treibs, W. *I* 593, 594, 608; *II* 170, 176.
 Trenne, J. W. *II* 36.
 Trey, H. *I* 211.
 Triem, G. *I* 171—191, 189, 515.
 Trier, G. *II* 258.
 Trillat, A. *I* 560, 562.
 Trimble, H. M. *II* 317.
 Trischmann, H. *I* 184.
 Tritsch, W. *I* 250.
 Tröger, J. *I* 409.
 Trommsdorf *I* 453.
 Tronow, B. *I* 432.
 Tropsch, H. *I* 389, 495, 584, 585, 648, 737, 744, 747; *II* 79, 118, 178, 631.
 Trostler, F. *II* 534.
 Trümper, F. *I* 777.
 Truffault, R. *I* 395; *II* 352.
 Trusler, R. B. *II* 66.
 Tryller *I* 601.
 Tsakalatos, D. E. *II* 96.
 Tschajanow, N. A. *I* 129, 413, 416.
 Tscharno, J. S. *II* 109.
 Tscharskaja, K. N. *I* 417, 418.
 Tschchikowadse, K. A. *II* 302.
 Tschelinzew, G. W. *II* 364, 401, 416, 428, 441, 446, 462.
 Tschelinzew, W. *I* 432; *II* 131, 132, 144.
 Tschelinzew, W. W. *I* 452, 810.
 Tscherniak *II* 277.
 Tscherning, K. *I* 769.
 Tschernizow, S. N. *II* 516.
 Tschernoswitow, N. *I* 205.
 Tscherven-Iwanoff, N. *I* 409.
 Tschesche, R. *II* 122, 396.
 Tschewytschalowa, K. K. *II* 90, 104, 358.
 Tschirner, F. *I* 284, 604.
 Tschitschibabin, A. E. *I* 250; *II* 108, 125, 257, 337, 338, 557, 559, 560, 562, 563, 564, 567, 568.
 Tschugaeff, L. *II* 81.
 Tschunkur, E. *I* 156.
 Tschurbakow, A. N. *II* 65.
 Tseou, Heou-Feo *II* 450, 460.
 Tsi Yu Kao *I* 281.
 Tsuruta *II* 539.
 Tubandt, C. *I* 71, 204.
 Tuerck, K. H. W. *II* 103.
 Türk *I* 457.
 Tuey, G. A. P. *II* 145.
 Tulleners, A. J. *I* 97, 356, 370, 375, 687, 766; *II* 21, 22.
 Turbaba, D. *I* 400.
 Turek, Fr. S. *II* 145.
 Turk, E. E. de *II* 610.
 Turkevich, J. *I* 97, 212; *II* 494, 634.
 Turley, H. G. *I* 52.
 Turner, E. E. *I* 203; *II* 135, 139.
 Turner, H. S. *I* 250.
 Turner, W. E. S. *I* 55.
 Turowa, M. B. *II* 318.
 Turowa-Poljak, M. B. *I* 245, 246, 247, 686, 766.
 Turpin *II* 260.
 Tursky, J. F. Dé *II* 258.
 Tussenbroek, M. J. van *I* 472.
 Tust, K. *II* 398.
 Tutin, F. *I* 206.
 Tuyn, M. C. *I* 97; *II* 22.
 Twiss, D. F. *II* 576, 577, 580, 581.
 Twitchell, E. *II* 305, 317, 327.
 Tyabji, A. *II* 82, 122.
 Tyson, F. *I* 241.
 Ubbelohde, A. R. *I* 147, 148.
 Ubbelohde, L. *I* 508; *II* 326, 327, 328, 636.
 Uchann, R. *II* 182.
 Udby, O. *I* 39.
 Ufer, E. *I* 399.
 Ufer, H. *II* 121.
 Ukai, T. *II* 448.
 Ulbrich, E. *II* 511.
 Ulich, H. *I* 71, 77, 95, 102; *II* 491.
 Ullal, V. V. *I* 278.
 Ullmann, D. *I* 64.
 Ullmann, F. *I* 598; *II* 68, 244, 250, 251, 254, 260, 265, 295, 296, 297, 323, 324, 327, 339, 341, 342, 408, 471, 486, 487, 503, 504, 526, 616.
 Ullmot, G. E. *II* 380.
 Ulmott, M. *II* 150—221, 500.
 Ulpiani, C. *I* 410; *II* 69.
 Ulrich *I* 458.

- Ulsch, K. *II* 217, 608.
 Ultée, A. J. *II* 390.
 Umlauf, E. *II* 632.
 Underwood jr., H. W. *I* 600; *II* 181, 186, 187, 210, 304, 487.
 Unger, H. *I* 103, 291; *II* 474.
 Unkel, W. *II* 202.
 Unno, T. *II* 126, 560.
 Unterzaucher, J. *II* 600, 602.
 Upson, F. W. *I* 259, 524; *II* 194.
 Upson, H. T. *I* 299.
 Urbanski *II* 276.
 Ure, W. *II* 180.
 Urech, Ch. *I* 216.
 Urech, E. *I* 158, 328, 453.
 Urech, F. *I* 211.
 Urey, H. C. *I* 51; *II* 326.
 Urion, E. *I* 267, 268; *II* 135, 176, 198.
 Urushibara, Yoshiyuki *I* 160, 161, 162, 163, 166, 213; *II* 13, 28, 31, 349, 465, 469.
 Uschakow, M. I. *II* 516.
 Uschakow, S. N. *I* 394, 451; *II* 103.
 Usherwood, E. H. (Mrs. E. H. Ingold) *II* 363.
 Ussanowitsch, M. *I* 2; *II* 272.
 Utermann, A. *II* 272.
 Uthe, H. *I* 221.
- Vaala, G. T. *I* 250.
 Vahidy, T. A. *II* 559.
 Vaidya, B. K. *I* 216, 219, 220.
 Vail, W. E. *II* 53, 393.
 Vaissière, G. *I* 392.
 Valet, C. *II* 114.
 Vallée, C. *II* 81.
 Vance, J. E. *I* 2, 13.
 Vanderwal, R. J. *II* 129, 132, 136.
 Vanpee, M. *I* 408.
 Varet, R. *II* 360.
 Vareton, E. *II* 388.
 Varma, Ph. S. *II* 233, 272.
 Varvoglis, G. A. *II* 317, 402.
 Vary *II* 286.
 Vaubel, W. *II* 77.
 Vaughan, W. E. *I* 647; *II* 234.
 Vaughan-Jackson, M. W. *I* 12, 400.
 Vaughen, J. V. *I* 613, 673, 675, 680, 710.
 Vaughn, L. E. *II* 131.
- Vaughn, Th. H. *II* 86, 103.
 Vavon, G. *I* 25, 209, 640, 709, 710, 711, 712, 714, 749, 750, 759, 762, 763.
 Vébra, J. *II* 96.
 Veibel, Stig *II* 270.
 Veit, A. *I* 19.
 Veitch jr., F. P. *I* 372.
 Velasco, J. R. *I* 37.
 Velghe, C. *I* 408.
 Venable, Ch. S. *I* 248, 397.
 Venetz, J. *II* 429.
 Venkataraman, K. *I* 276.
 Venkataraman, P. R. *II* 13.
 Venus-Danilowa, E. *I* 208, 251, 262, 266, 814; *II* 435.
 Veraguth, H. *I* 300, 464, 693; *II* 247.
 Verbane, J. J. *II* 90.
 Verbeek, H. *II* 548.
 Verheus, J. *I* 241, 243, 245, 246; *II* 494.
 Verhoek, F. H. *I* 13; *II* 218.
 Verhoogen, D. *II* 13.
 Verkade, P. E. *I* 25, 295; *II* 316, 332, 347.
 Verley, A. *I* 269, 803, 804, 805, 811; *II* 325, 364.
 Vernon, A. A. *I* 158, 326, 339, 340, 393, 433, 435; *II* 251, 318.
 Vetter, H. *II* 486.
 Vickerstaff, T. *II* 354.
 Vidal, A. *I* 703.
 Vidyarthi, N. L. *I* 472.
 Vieböck, F. *II* 604.
 Vielau, W. *II* 190, 503.
 Vielle, J. A. *II* 84.
 Vienne, G. *II* 360.
 Vierling, K. *II* 73, 95.
 Vieweg, R. *II* 643.
 Vignon *I* 602; *II* 270.
 Vila *II* 261.
 Villiers, A. *I* 26.
 Villiger, V. *I* 143, 505; *II* 131, 334, 335, 336, 417.
 Vincent, J. R. *I* 204.
 Vine, H. *I* 225.
 Vinkler, E. *I* 298.
 Visser *I* 367.
 Vixeboxse, H. *I* 298.
 Vlodrop, C. van *I* 216, 472.
 Voegtlin, C. *I* 519.
 Völckel, C. *I* 237.
 Vogel, E. *II* 607.
 Vogel, H. *II* 311, 313.
 Vogel, H. J. *II* 533.
 Vogel, I. *II* 442, 512.
 Vogt, C. *II* 283.
 Vogt, R. R. *I* 104; *II* 27, 35, 55, 57, 87, 126.
 Vogt, W. *I* 226.
 Vohl, A. *II* 60.
- Voht *II* 441.
 Voigt, K. *I* 255.
 Voigt, R. *II* 29.
 Voigt, W. *I* 13.
 Voigtländer *I* 432.
 Volhard, J. *II* 127, 462.
 Vollbrecht, H. *II* 627.
 Vollmann, H. *I* 252; *II* 354, 497.
 Volquartz, H. *I* 296.
 Volquartz, K. *I* 2.
 Voogt, J. G. de *II* 189.
 Voorhees, V. *I* 357, 358, 372, 389, 661.
 Vorhout, A. W. C. van *II* 521.
 Vorländer, D. *II* 199, 230, 258, 273, 349, 350, 354, 371, 434, 449, 498, 605.
 Vorsatz *II* 440.
 Vortmann *II* 235.
 Vos, J. *I* 214.
 Voss, W. *II* 308, 367.
 Voss (Dickhäuser u. —) *I* 156.
 Vossen *II* 424, 435.
 Vosswinkel, H. *I* 777.
 Votoček, E. *I* 602, 776.
- Wache, R. *II* 390, 399.
 Wachendorf, C. *I* 792.
 Wachholtz, F. *I* 219.
 Wachter, A. *I* 332, 354, 365, 366; *II* 634.
 Wachter, L. *I* 807.
 Wackher, R. C. *II* 21, 25.
 Wade, J. *I* 288.
 Wächterowitz, A. *I* 276; *II* 481.
 Waeser, B. *II* 628.
 Wagner, C. *II* 19.
 Wagner, C. (München) *I* 600.
 Wagner, C. R. *I*, 365, 498.
 Wagner, E. C. *II* 300.
 Wagner, F. C. *II* 129, 288.
 Wagner, G. *I* 2, 15, 20, 28, 210, 670; *II* 204, 206.
 Wagner, H. *II* 245.
 Wagner, Hans *II* 512.
 Wagner, P. *II* 195, 253.
 Wagner, R. W. *II* 606.
 Wagner-Jauregg, Th. *I* 194, 201, 227, 418, 420, 421.
 Wagstaff, A. I. *II* 370, 371.
 Wahlberg *II* 231.
 Wakemann, R. L. *II* 304.
 Walbaum, H. *II* 91, 95, 96.
 Walden, P. *I* 51, 201, 202, 206, 454; *II* 139, 140, 141, 245, 247, 254, 278, 325.
 Waldmann, H. *II* 287, 423, 487.

- Waldschmidt-Leitz, E. I 152, 639.
 Wali, M. A. II 395.
 Walker, H. W. I 326, 362.
 Walker, J. I 744, 747.
 Walker, J. F. II 129.
 Walker, J. Fr. II 251.
 Walker, J. W. I 206.
 Walker, S. I 516, 517, 520.
 Walker, T. K. II 484.
 Walkers I 85.
 Wallach, O. I 204, 235, 236, 237, 246, 247, 248, 249, 252, 268, 281, 284, 402, 420, 498, 813; II 30, 48, 106, 107, 172, 189, 436.
 Wallenfels, K. II 366.
 Walling, C. I 162, 163, 311; II 26, 28, 31.
 Wallis, E. S. I 97, 200, 212, 273.
 Walpole, A. L. I 609.
 Walsh, W. L. I 566, 600.
 Walter, A. I 302.
 Walter, E. I 750.
 Walter, G. II 534, 537, 539, 543.
 Walter, G. F. I 161; II 27.
 Walter, H. II 59, 82, 83, 102.
 Walter, J. I 572, 549, 550, 560; II 262, 337.
 Walter, L. II 429.
 Walters, W. D. I 40, 398; II 219, 364, 389.
 Walton, J. H. I 591.
 Wang, S. I 284.
 Wang, Yih-Teh II 450, 460.
 Wanklyn, J. A. II 606.
 Wanscheidt, A. II 45, 47, 522, 524.
 Want, G. F. van der I 25.
 Warburg, E. I 219.
 Warburg, O. I 151, 179, 484, 507, 511, 513, 514, 517, 518, 522, 523, 529, 541, 542, 546, 600.
 Ward, A. L. II 179.
 Ward, A. M. I 31, 201.
 Ward, O. W. II 365, 381.
 Ware, J. C. II 138.
 Warner, J. C. II 139, 140.
 Warren, L. A. I 294, 295, 298.
 Wartenberg, H. v. I 646.
 Warth, H. I 309.
 Waser, E. I 693.
 Wassermann, A. I 332, 333, 339, 368, 373, 382, 414, 421, 431, 458.
 Wassermann, H. I 316.
 Wassiliew, W. I 266.
 Wassiljew, A. A. I 763.
 Wassiljewa, S. A. I 611.
 Wassiljewa, W. G. I 429.
 Wassilkowa, T. A. II 557.
 Wasskewitsch, D. N. II 193, 194.
 Waterman, H. I. I 97, 216, 356, 357, 370, 373, 375, 378, 384, 385, 389, 390, 395, 472, 687, 766; II 21, 22.
 Waters, W. A. I 225.
 Watson, H. B. I 37, 46, 48, 49, 50, 53; II 378.
 Watson, H. E. I 230.
 Watt, J. St. II 103.
 Watzek I 532.
 Watzlawek, O. II 598.
 Weaver, J. B. II 220.
 Weber, A. P. I 31.
 Weber, E. II 327.
 Weber, H. I 121.
 Weber, J. I 34, 97, 106, 107, 108, 112, 219; II 24.
 Weber, K. I 169, 170.
 Weber, U. v. I 193, 202.
 Weber, W. I 772.
 Weddige I 409, 410.
 Wedekind, E. I 220, 221; II 304, 341.
 Wedekind, O. I 220, 221.
 Wedemeyer, K. II 607, 608.
 Wege, H. I 282.
 Wegener, F. I 235.
 Wegler, R. I 188.
 Wegner, E. II 349.
 Wegscheider, R. I 27, 29, 34, 39, 40, 62; II 249, 275, 495.
 Wehrli, S. I 434, 446.
 Weibezahn, W. II 101.
 Weicówna, B. II 371.
 Weidel, H. II 597.
 Weidenhagen, R. I 171, 173, 178, 481.
 Weidlich, H. A. I 749—770, 753, 758, 764, 767, 768, 796; II 362, 404—444, 437, 448.
 Weigand, W. II 500.
 Weigert, F. I 285; II 19.
 Weil, H. I 792; II 540.
 Weil, R. II 427.
 Weiler, J. I 312.
 Weill, P. I 263; II 198, 370.
 Weimann, K. I 64, 67.
 Weimarn, P. P. v. I 89.
 Weinberg, A. v. II 240.
 Weinbrenner, E. II 592, 595.
 Weiner, N. I 161; II 28, 375.
 Weinkauff, O. J. I 276; II 490.
 Weinmann, G. II 57.
 Weinmayr, V. II 352, 353, 354, 405, 406, 411, 469.
 Weinstock jr., H. H. I 267; II 380.
 Weiss, A. I 455.
 Weiss, E. II 398.
 Weiss, F. II 253.
 Weiss, H. I 413, 441, 444; II 347, 354, 355.
 Weiss, J. I 144, 201, 493.
 Weiss, R. II 465.
 Weiß, Thilo II 436.
 Weissbach, K. I 191; II 284.
 Weissberg, J. I 143, 144, 155, 484.
 Weissberger, A. I 27, 195, 527, 528; II 384.
 Weissenberger, E. II 164.
 Weissenborn, K. I 178.
 Weissgerber I 447.
 Weissheimer, P. II 349.
 Weiszberger, A. II 275.
 Weith, A. J. I 349.
 Weith, W. II 263.
 Weitz, E. I 595.
 Weitzenböck, R. II 480, 482, 496.
 Weizmann, A. II 51.
 Weizmann, C. I 379, 601.
 Welch II 375.
 Welge, H. J. II 39.
 Wellard, R. I 147.
 Welleba, H. I 755, 762.
 Wellwood, G. W. II 592.
 Welo, L. A. I 490.
 Welter, A. I 286.
 Weltisstow, K. K. II 516.
 Weltzien, W. I 194; II 331.
 Wendling, Th. II 374, 375, 440.
 Wenner, P. II 295, 297.
 Wenz, A. I 110, 226, 330, 412, 424.
 Wenzke, H. H. II 85.
 Werdenberg, H. II 63.
 Werigo, A. I 287.
 Werkman II 386.
 Werner, A. I 89.
 Werner, A. I 89, 193, 194, 222, 223, 225, 227, 228, 281, 282; II 247.
 Werner, A. (Leipzig) II 612.
 Werner, E. A. I 410; II 68, 69.
 Werner, L. I 193, 201.
 Wernitz, J. H. II 104.
 Werntz I 429.
 Werth, A. van der II 628.
 Wertheim, E. II 395.
 Wertheimer, E. I 529.
 Wertheimer, F. I 263.
 Wertheimer, P. I 266.
 Wertyporoch, E. I 77, 88, 95, 102, 103, 104; II 226, 227, 471, 474, 478.
 Wesche II 477.

- Weschky, L. *I* 176, 177, 181, 184.
 Wescott, B. B. *II* 178.
 Wesely, L. *I* 225.
 Wessely, F. v. *I* 231, 754, 755, 762; *II* 367.
 Wessing, G. *II* 178.
 West, R. W. *I* 50.
 West, T. F. *I* 230.
 Westerlund, A. *I* 201.
 Westheimer, F. H. *I* 8, 12, 55.
 Weston, P. E. *I* 267; *II* 174.
 Westphal, O. *II* 140.
 Wettstein, A. *I* 769.
 Weygand, C. *II* 227, 228, 233, 235, 236, 249, 259, 270, 274, 288, 291, 306, 324, 456, 457, 459, 461, 588, 612.
 Weygand, F. *I* 292, 293; *II* 567.
 Weyl *II* 231.
 Whaley, A. M. *II* 241.
 Wheeler, H. L. *I* 290, 294, 297, 300, 301, 302; *II* 235, 246.
 Wheeler, R. V. *I* 557.
 Wheeler, T. S. *I* 278; *II* 384, 433.
 Wheland, G. W. *I* 18.
 Whelen, M. S. *I* 293.
 Whetstone, J. *II* 315.
 Whetzel, J. C. *II* 20.
 Whitaker, M. C. *II* 155.
 Whitby, G. S. *I* 159, 314, 349, 402, 417, 419, 420, 421, 422, 425, 426, 427, 442, 447, 448, 449, 464, 465; *II* 572, 583.
 White, G. F. *II* 260.
 White, P. C. *I* 162, 165.
 Whitehead, A. D. *I* 221, 283.
 Whitesell, W. A. *I* 586.
 Whitman, G. M. *II* 461.
 Whitmore, F. C. *I* 161, 243, 332, 352, 353, 354, 367, 368, 372, 373, 376, 380, 381, 383, 387, 450; *II* 132, 137, 243, 246.
 Whittacker, C. M. *I* 287.
 Whittier *I* 602.
 Wibaut, J. P. *I* 160; *II* 22, 23, 24, 32, 33, 34, 44, 135, 231, 234, 257, 260.
 Wichart *II* 273.
 Wickert, K. *I* 2.
 Widdows, S. T. *I* 196.
 Widman, O. *I* 303; *II* 231, 362, 364, 378, 379.
 Widmer, R. *I* 220.
 Wiegand, E. *II* 172.
 Wiegrebe, L. *II* 446.
 Wieland, H. *I* 82, 83, 84, 96, 103, 142, 143, 151, 152, 157, 159, 169, 179, 216, 217, 218, 220, 287, 352, 403, 444, 445, 453, 481, 482, 483, 484, 485, 490, 491, 503, 505, 507, 511, 513, 516, 520, 527, 528, 530, 537, 538, 540, 541, 542, 543, 545, 546, 547, 591, 594, 596, 619, 750, 761, 762, 775, 776, 811, 815; *II* 51, 52, 137, 226, 227, 229, 230, 232, 242, 248, 249, 253, 254, 268, 269, 270, 271, 274, 275, 276, 278, 283, 285, 286, 292, 297, 315, 317, 319, 321, 327, 330, 331, 341, 356, 357, 384, 473, 474, 488, 595, 599.
 Wieland, Th. *II* 114.
 Wiemann, J. *I* 599.
 Wienands, A. *I* 225, 533.
 Wieners, F. *I* 275.
 Wienhaus, H. *I* 252, 545, 723, 730, 732.
 Wieninger, F. M. *II* 610.
 Wiesenberger, E. *II* 602.
 Wiesner *I* 516.
 Wiest, G. *I* 206.
 Wietzel, G. *I* 494; *II* 15, 59, 60, 616, 637.
 Wietzel, R. *II* 79, 120.
 Wiezevich, P. J. *II* 358.
 Wigand *II* 367.
 Wiggers, A. *II* 37, 49.
 Wiggins, L. F. *II* 332.
 Wiig, E. O. *II* 214.
 Wijs, J. J. A. *I* 55, 58.
 Wik, S. N. *II* 37.
 Wilbur, P. *I* 279.
 Wild, W. *II* 628.
 Wildbrauck, E. *II* 24.
 Wilde, P. de *I* 624, 681.
 Wilder, G. H. *II* 197.
 Wildermann, M. *II* 18.
 Wildi, S. *I* 533.
 Wilds, A. L. *II* 210.
 Wilfarth, H. *II* 607, 608, 610, 611.
 Wilke *I* 432.
 Wilkie, J. B. *II* 609, 611.
 Wilkinson, R. *II* 422.
 Wilks, G. C. *I* 196.
 Will, W. *I* 198, 216, 442; *II* 381.
 Willard, H. H. *II* 605.
 Willay, R. H. *II* 366.
 Wille, F. *I* 594.
 Willemart, A. *I* 239.
 Willer, R. *I* 126, 331, 412.
 Willfang, G. *I* 94; *II* 143, 306.
 Willgerodt, C. *II* 14, 238, 378, 407.
 Williams, D. *I* 312.
 Williams, D. M. *II* 12, 13.
 Williams, E. Cl. *II* 106.
 Williams, G. *I* 328, 329, 330, 339, 350, 433, 434, 435; *II* 15.
 Williams, H. *I* 196.
 Williams, I. *I* 326, 339, 349.
 Williams, J. *II* 35, 583.
 Williams, J. L. *II* 22, 23.
 Williams, J. W. *I* 458.
 Williams, L. Th. D. *I* 233.
 Williams, P. N. *I* 496, 506; *II* 278.
 Williams, S. B. C. *I* 288.
 Williams, Th. *I* 55, 61.
 Williams, W. W. *I* 477.
 Williamson, A. *I* 25; *II* 170.
 Williamson; A. T. *I* 40; *II* 162.
 Williamson, R. V. *I* 279.
 Willing, A. *II* 599.
 Wills, G. O. *I* 195.
 Willson, F. G. *II* 250, 254, 255.
 Willstätter, R. *I* 144, 152, 153, 166, 210, 246, 300, 464, 487, 492, 493, 503, 544, 591, 598, 624, 634, 639, 660, 683, 684, 685, 687, 688, 689, 693, 695, 696, 701, 707, 722, 726, 760, 762, 766, 811; *II* 213, 228, 229, 236, 247, 272, 275, 326, 331, 448, 457.
 Wilsdon, B. H. *I* 25.
 Wilsmore, N. T. M. *II* 219.
 Wilson, Ch. L. *I* 20, 22, 34, 43, 195, 196, 199, 201, 235.
 Wilson, F. J. *I* 215, 225.
 Wilson, G. L. *I* 8, 10.
 Wilson, J. *II* 389.
 Wilson, R. E. *I* 363, 386; *II* 20.
 Wind *I* 523.
 Windaus, A. *I* 144, 205, 210, 236, 500, 760, 762, 814.
 Wing, H. J. *II* 186.
 Wing, J. F. *I* 197; *II* 268.
 Wingler, A. *I* 152, 543, 545.
 Winkelmann *II* 570, 574, 575.
 Winkle, R. van *I* 331, 367, 377.
 Winkler, C. A. *II* 139, 218.
 Winkler, Cl. *II* 615.
 Winkler, H. *I* 786.
 Winkler, J. *II* 24.
 Winkler, K. *II* 165, 166.
 Winnacker, K. *I* 147.

- Winogradow, G. R. *II* 140.
 Winogradow-Wolshinski, I. *I* 331, 383.
 Winogradowa, J. *II* 366.
 Winstein, S. *I* 113, 162, 164, 258; *II* 39, 50.
 Winsvold, A. *II* 211.
 Winterfeld, K. *I* 210.
 Winterstein, A. *I* 108, 220, 762; *II* 439, 486.
 Winther, Ch. *I* 196, 206; *II* 252.
 Winzer, K. *I* 359.
 Wippermann, R. *I* 409.
 Wirth, W. *II* 600, 601.
 Wirz, A. *II* 63.
 Wise, L. E. *I* 509.
 Wise, M. *II* 609.
 Wislicenus, J. *I* 111, 215, 218, 391; *II* 370, 371, 449.
 Wislicenus, W. *I* 20, 275, 296, 297; *II* 80, 275, 402, 429, 449, 458, 461, 463.
 Witherington, P. *II* 377.
 Withrow, Ll. *I* 147.
 Witt, F. H. *I* 291.
 Witt, O. N. *I* 264, 288, 290, 291, 596; *II* 272, 287, 297.
 Witte, K. *II* 278, 288.
 Witte, R. *II* 627.
 Wittig, G. *I* 121, 122, 134, 144, 145, 156, 170, 254, 276, 326, 327, 412, 503; *II* 8, 428, 442.
 Wittka, F. *I* 150, 168, 494; *II* 637.
 Witzemann, E. J. *I* 595; *II* 173, 247.
 Wizinger, R. *I* 82.
 Wjaskowa, M. A. *II* 320.
 Wöhler, Fr. *I* 620, 809; *II* 227, 382.
 Wöhler, L. *I* 504.
 Wohl, A. *I* 77, 95, 103, 104, 281, 404, 406, 550, 565, 572, 786, 792; *II* 60, 173, 213, 236, 259, 260, 301, 309, 320, 474, 478, 640, 647.
 Wohl, K. *I* 152.
 Wohlbrück, O. *II* 460.
 Wohlgemuth, J. *I* 591.
 Woidich, K. *II* 465.
 Wojack, G. *II* 463.
 Wojahn, H. *I* 275, 276.
 Wojcik, B. *I* 38, 732; *II* 637.
 Woker, G. *I* 152; *II* 589, 593, 596.
 Wolf, K. L. *I* 91; *II* 141, 142.
 Wolfes, O. *II* 109, 504.
 Wolff, A. *II* 10.
 Wolff, E. *II* 429.
 Wolff, F. *I* 210.
 Wolff, G. *I* 21.
 Wolff, H. *I* 2, 15; *II* 141.
 Wolff, K. *I* 166.
 Wolff, L. *II* 192, 193, 194, 333.
 Wolff, P. *II* 483.
 Wolff, W. *I* 236, 761; *II* 84, 85, 86, 101, 121, 124, 483.
 Wolfenstein, R. *I* 602; *II* 258, 270.
 Wolfrom, M. L. *I* 208, 212.
 Wolfsson, L. G. *I* 432.
 Wollring, F. *I* 217.
 Wollschitt, H. *I* 108.
 Wollthan, H. *I* 133, 330, 412, 417, 424.
 Wolnow, J. N. *II* 160.
 Wompe, A. F. *II* 458.
 Wong, R. *II* 603.
 Wood, A. D. *I* 203.
 Wood, B. J. *II* 229.
 Wood, J. K. *I* 301.
 Wood, R. E. *I* 214.
 Wood, S. R. *II* 610.
 Woodhead, A. E. *I* 591, 598.
 Woodhouse, I. C. *II* 393.
 Woodhouse, J. W. *II* 53.
 Woodreff *I* 599.
 Woodward, G. E. *II* 246.
 Woolcock, J. W. *II* 94.
 Wooster, C. B. *I* 352.
 Worms, Ch. G. M. de *I* 297.
 Woroshzow, N. N. *II* 260.
 Worrall, D. E. *II* 377, 398, 469.
 Worstall, R. A. *II* 285.
 Wortmann, R. *I* 257; *II* 202.
 Woskressenski, B. *I* 432.
 Wouseng Sung *I* 260.
 Wozelka, H. *I* 402.
 Wrede, F. *II* 280, 283, 599.
 Wren, H. *I* 194, 195, 196, 198, 204.
 Wrenn, S. N. *I* 373.
 Wreschner, M. *I* 15.
 Wright, A. H. *II* 592.
 Wright, C. H. *II* 25.
 Wright, C. R. A. *I* 668.
 Wright, E. V. *II* 298.
 Wright, G. F. *II* 128, 146, 604.
 Wright, J. *I* 12, 195.
 Wright, J. M. *I* 232, 233; *II* 98, 144.
 Wright, W. M. *I* 542, 546.
 Wülfing *II* 274.
 Wulf, E. *I* 300.
 Wulff, C. *II* 74, 351, 352, 353.
 Wunderling, H. *I* 278.
 Wunderly, H. L. *I* 385; *II* 97.
 Wurmser, R. *I* 547.
 Wurtz, A. *I* 121, 187, 409, 465, 773; *II* 296, 361.
 Wutke, J. *I* 196.
 Wuyts, H. *II* 171, 353, 543.
 Wyatt, S. B. *I* 752.
 Wynne-Jones, W. F. K. *I* 17, 23, 45.
 Yabusoe, Muneo *I* 522, 523.
 Yajnik N.-A. *II* 388.
 Yamaguchi, S. *I* 283.
 Yamamoto, K. *I* 397.
 Yamasaki, K. *I* 528.
 Yamashita, S. *I* 149.
 Yanth, W. P. *II* 592.
 Yao, W. N. *I* 737.
 Yeddanapalli, L. M. *I* 673, 691.
 Yoder, P. A. *II* 176.
 Yohe, R. V. *I* 354, 357, 375, 378, 408.
 Yokojima, N. *I* 291.
 Yost, Don M. *I* 604; *II* 39.
 Youell, J. E. *II* 44.
 Young, Ch. A. *II* 35.
 Young, D. P. *I* 198.
 Young, G. H. *II* 596.
 Young, J. T. *II* 180.
 Young, R. V. *II* 128.
 Young, W. G. *I* 113, 162, 258.
 Yula, R. W. *I* 561, 570, 571.
 Yung, C. C. *II* 152, 153, 156, 181, 293.
 Yun-Pu-Liu *I* 32.
 Yuster, S. T. *II* 233.
 Zacherl, M. K. *II* 604.
 Zänker, W. *II* 271.
 Zaganiaris, J. N. *II* 305, 317.
 Zahn, K. *II* 487.
 Zahorka, A. *I* 63, 64, 66, 67.
 Zalewska, J. *II* 82.
 Zaloziacki, R. *II* 285.
 Zartman, W. H. *I* 750.
 Zarzecki, Thadäus v. *II* 473.
 Zeavin, J. M. *II* 480.
 Zechmeister, L. *I* 220; *II* 315.
 Zeidler, F. *I* 255, 256; *II* 172.
 Zeile, K. *I* 484.
 Zeisel, S. *II* 296, 303.
 Zeitschel, O. *I* 260, 498.
 Zelikow, J. *II* 91, 172, 204, 205.
 Zelinsky, N. D. *I* 205, 210, 229, 235, 245, 246, 247, 394, 407, 606, 607, 608,

Handbuch der Katalyse

Bearbeitet von zahlreichen Fachgelehrten

Herausgegeben von G.-M. Schwab

Bisher erschienen:

Erster Band

Allgemeines und Gaskatalyse

Mit 113 Abbildungen im Text. VIII, 505 Seiten. 1941. RM 54.—; Ganzleinen RM 57.—

Inhaltsübersicht:

Über Begriff und Wesen der Katalyse. — Allgemeine Überlegungen und Methodisches zur Katalyse. — Kinetische Grundlagen der Katalyse. — Atomphysikalische Grundlagen der Katalyse. — Thermodynamic approach to catalysis. (Thermodynamische Behandlung der Katalyse.) — Theorie der Reaktionsfolgen und Kettenreaktionen. — Katalyse bei homogenen Gasreaktionen. — Homogene Ortho- und Parawasserstoffkatalyse. — Ignition Catalysis (Zündungskatalyse). — Negative Katalyse und Antiklopfmittel. — Namenverzeichnis. — Sachverzeichnis.

Zweiter Band

Katalyse in Lösungen

Mit 34 Abbildungen im Text. VII, 452 Seiten. 1940. RM 45.—; Ganzleinen RM 48.—

Inhaltsübersicht:

Zwischenreaktionen. — Phenomena of acid-base catalysis (Erscheinungen der Säure-Basen-Katalyse). — Salt effects (Salzeffekte). — General acid base catalysis (Allgemeine Säure-Basen-Katalyse). — Activation Energy of Acid-Base Catalysis (Aktivierungswärme von Säure-Basen-Katalysen). — Isotopenkatalyse in Lösung. — Solvent effects (Einfluß des Lösungsmittels). — La catalyse négative en phase liquide et éventuellement solide. Étude spéciale de l'effet antioxygène. (Negative Katalyse in flüssiger [und fester] Phase unter besonderer Berücksichtigung der antioxygenen Wirkung.) — Namenverzeichnis. — Sachverzeichnis.

Dritter Band

Biokatalyse

Mit 59 Abbildungen im Text. VII, 622 Seiten. 1941. RM 60.—; Ganzleinen RM 63.—

Inhaltsübersicht:

Allgemeines über Biokatalyse. — Hydrolisierende Fermente. — Biological Oxidation-Reduction Catalysts (Biologische Katalysatoren der Oxydation und Reduktion.) — Virusstoffe vom Standpunkt der Katalyse und Autokatalyse. — Fermentmodelle. — Namenverzeichnis. — Sachverzeichnis.

Sechster Band

Heterogene Katalyse III.

Mit 172 Abbildungen im Text. VI, 668 Seiten. 1943. RM 78.—; Gebunden RM 81.—

Inhaltsübersicht:

Heterogene Ortho- und Parawasserstoffkatalyse. — Anwendung von Isotopen bei der Untersuchung heterogener Vorgänge. — Wandrekombination freier Atome und Radikale im Zusammenhang mit Kettenabbruch und -einleitung an der Wand. — Wasserstoffüberspannung und Katalyse. — Katalytische Gesichtspunkte und Vorgänge bei der Korrosion. — Spezifität und Selektivität von Katalysatoren. — Vergiftung der Kontakte. — Heterogene Katalyse und Reaktionsfolgen. — Zwischenzustände bei Reaktionen im festen Zustand und ihre Bedeutung für die Katalyse. — Umwandlung und Katalyse. Namenverzeichnis. — Sachverzeichnis

Jeder Band ist einzeln käuflich

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Springer-Verlag/Wien

Handbuch der Katalyse

Bearbeitet von zahlreichen Fachgelehrten

Herausgegeben von G.-M. Schwab

In Vorbereitung befinden sich:

Vierter Band

Heterogene Katalyse I.

Struktur und Verteilungsart realer Festkörper und Katalysatoren sowie deren Untersuchungsmethoden. — Kennzeichnung, Herstellung und Eigenschaften poröser Körper. — Keimbildung, Kristallwachstum und Katalyse. — Herstellung und Alterung von Katalysatoren. — Heterogene Katalysen in anorganischen Stoffsystemen. — Aktivierte Adsorption. — Adsorptionswärmen an katalytisch wirkenden Stoffen.

Fünfter Band

Heterogene Katalyse II.

Kinetik der heterogenen Katalyse. — Kinetische Gesichtspunkte über aktive Zentren. — Mischkatalysatoren. — Mechanismus der Verstärkung. — Theorie und Allgemeines zur Adsorption. — Unimolekulare Schichten.

Jeder Band ist einzeln käuflich

Springer-Verlag/Berlin

Katalyse und Determinismus. Ein Beitrag zur Philosophie der Chemie. Von Alwin Mittasch. Dr. phil., Dr. d. techn. Wiss. e. h., Dr. d. Landw. e. h., Heidelberg. Mit 10 Abbildungen. IX, 203 Seiten. 1938. RM 9.60

Kurze Geschichte der Katalyse in Praxis und Theorie. Von Alwin Mittasch, Dr. phil., Dr. d. techn. Wiss. e. h., Dr. d. Landw. e. h., Heidelberg. VIII, 139 Seiten. 1939. RM 6.60

Julius Robert Mayer's Kausalbegriff. Seine geschichtliche Stellung, Auswirkung und Bedeutung. Von Alwin Mittasch, Dr. phil., Dr. d. techn. Wiss. e. h., Dr. d. Landw. e. h., Heidelberg. VII, 297 Seiten. 1940. RM 14.70

Thermodynamik. Die Lehre von den Kreisprozessen, den physikalischen und chemischen Veränderungen und Gleichgewichten. Eine Hinführung zu den thermodynamischen Problemen unserer Kraft- und Stoffwirtschaft. Von Professor Dr. W. Schottky. In Gemeinschaft mit Priv.-Doz. Dr. H. Ulich und Priv.-Doz. Dr. C. Wagner. Mit 90 Abbildungen und 1 Tafel. XXV, 619 Seiten. 1929. RM 50.40

Zu beziehen durch jede Buchhandlung