

läufiger Art, mit Ausnahme des folgenden Passus über die Natur des Produktes aus *m*-Nitrobenzaldehyd: »Es ist indes die Substanz sicher kein Nitroacetophenon, da sie geruchlos ist und sich in kochender Kalilauge mit rotgelber Farbe löst.« Am Schlusse seiner kurzen Abhandlung spricht Hr. Meyer die Hoffnung aus, bald Näheres über diese Verbindungen mitteilen zu können.

Dieser Sachverhalt in Verbindung mit dem Umstand, daß Hr. Meyer fast 2 Jahre lang keine weitere Mitteilung gemacht hat und erst damit hervorgetreten ist, nachdem ich in direktem Gegensatz zu seinen Resultaten die Methylierbarkeit der einfachen Aldehyde durch Diazomethan als eine allgemeine Reaktion nachgewiesen habe, kann wohl zu keinem anderen Urteile führen, als daß eben Hr. Meyer bei Bearbeitung der Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde weniger glücklich gewesen ist als ich — ein Urteil, das auch durch den positiven Inhalt seiner neuen Mitteilung keine Änderung erfahren dürfte. Ich kann mich daher nach allgemein geltendem Usus durch seine Reservatio nach wie vor in der Ausdehnung meiner Versuche nicht für gebunden erachten.

251. Wl. Ipatiew und W. Sdzitowecky: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. — Katalytische Isomerisation der Butylene.

(XII. Mitteilung.)

(Eingegangen am 30. März 1907.)

Bei der katalytischen Zersetzung des Isobutylalkohols in Gegenwart von Tonerde¹⁾ wird ein homogenes Isobutylene gewonnen, welches weder α - noch β -Butylene enthält. Beim Durchleiten desselben Isobutylalkohols durch ein kupfernes Rohr, mit Zinkchlorid als Katalysator, erhält man ein Gemisch aller drei Butylene. Bei der Zersetzung von Trimethylcarbinol in Gegenwart von Tonerde bildet sich, wie die Versuche von Ipatiew zeigen, nur das Isobutylene.

Um die Ursachen der Bildung der verschiedenen isomeren Butylene aus Isobutylalkohol, in Gegenwart von Zinkchlorid als Katalysator, aufzuklären, wurden Versuche angestellt (Ipatiew), in denen verschiedene Butylene über Zinkchlorid bei verschiedenen Temperaturen geleitet wurden; die Analyse der erhaltenen Produkte zeigte aber, daß die Butylene unter diesen Bedingungen in einander nicht

¹⁾ Ipatiew, diese Berichte **36**, 1990 [1903].

übergehen, und sich in dieser Hinsicht von den Amylenen unterscheiden, welche in Gegenwart von Tonerde Isomerisationen¹⁾ erleiden (aus Isopropyläthylen entsteht Trimethyläthylen).

Eine Aufklärung dieses Umstandes konnte man von der Untersuchung der katalytischen Zersetzung des sekundären Butylalkohols in Gegenwart von Tonerde erwarten. Zunächst wurde Methyl-äthylcarbinol synthetisch aus Acetaldehyd und Zinkäthyl nach dem Verfahren von Wagner dargestellt. 75 g des erhaltenen Alkohols wurden bei 440—450° durch ein mit Tonerde gefülltes kupfernes Rohr geleitet und dabei 11.6 l eines Gases erhalten, das sich nach der Analyse als reines Butylen erwies. Zwecks Entscheidung, ob dasselbe eine Beimengung von Isobutylen enthielt oder nicht, wurde es mit Nitrosylchlorid und mit Jodwasserstoff bearbeitet.

Bei der Bearbeitung mit Nitrosylchlorid wurde eine ganz unbedeutende Menge eines bei 104—105° schmelzenden Nitrosochlorids erhalten, während das Nitrosochlorid des Isobutylen bei 98° schmilzt. Die Addition des Jodwasserstoffs gab ebenfalls keine bestimmten Anzeichen für das Vorhandensein von Isobutylen im erhaltenen Butylen. Denn obgleich das aus dem Butylen erhaltene Jodid bei 115—121° siedete (die Analyse gab ebenfalls der Formel C_4H_9J entsprechende Zahlen) und bei der Bearbeitung mit Wasser in einem Kolben mit Rückflußkühler nur eine geringe Menge des Jodids in Lösung ging, konnte man aus diesen Reaktionen doch nicht mit Bestimmtheit schließen, daß das durch Wasser zersetzte tertiäre Butyljodid in der Tat aus dem Isobutylen entstanden war, welches sich aus dem sekundären Butylalkohol bei dessen katalytischer Zersetzung bilden konnte. Die Untersuchung nämlich des als Ausgangsmaterial dienenden Methyläthylcarbinols gab zur Vermutung Veranlassung, daß derselbe vielleicht eine geringe Beimengung von Trimethylcarbinol enthalten könne. Zur Prüfung hierauf wurde aus dem Methyläthylcarbinol mittels Jod und Phosphor das entsprechende Jodid dargestellt; dieses siedete bei 115—121° und gab bei der Analyse den nach der Formel C_4H_9J berechneten Jodgehalt, beim Erwärmen aber mit der doppelten Menge Wasser in einem Kolben mit Rückflußkühler löste sich ein Teil des Jodids in Wasser, und nach dem Sättigen der Lösung mit Kaliumcarbonat schied sich eine Flüssigkeit — anscheinend vom Geruch des tertiären Butylalkohols — aus.

Infolgedessen wurde zur Kontrolle das erforderliche Methyläthylcarbinol aus Methyläthylketon in Gegenwart von Nickeloxyd mittels Wasserstoff im Hochdruckapparat dargestellt²⁾. Der Alkohol wird

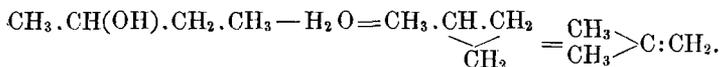
1) Diese Berichte **36**, 2003 [1903].

2) Ipatiew, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **38**, 75 [1906].

auf diese Weise mit theoretischer Ausbeute erhalten, enthält kein Keton und zeichnet sich durch seine Reinheit aus. Darauf wurde aus diesem Präparat mittels Jod und Phosphor das bei 117—120° siedende Jodid dargestellt. 140 g des Jodids wurden, in einem Kolben mit Rückflußkühler, mit 280 g Wasser während drei Stunden erhitzt. Nach Scheschukow¹⁾ findet beim Erwärmen von sekundärem Butyljodid mit Wasser keine Lösung statt. Der Versuch zeigte aber, daß auch dieses Jodid, gleich dem tertiären, von Wasser gelöst wird. Nach einmaliger Bearbeitung mit Wasser blieben 117 g des Jodids zurück; nach der zweiten Bearbeitung mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser blieben nur noch 72 g des Jodids zurück, nach der dritten = 47 g, nach der vierten = 30 g, und nach der fünften war das Jodid vollständig gelöst. Aus der wäßrigen Lösung wurde mittels Kaliumcarbonat sekundärer Butylalkohol abgeschieden, der keine Spuren von tertiärem Alkohol enthielt, was mittels der Probe von Denigès (Lösung von Quecksilberoxyd in Schwefelsäure) bewiesen wurde.

Durch diese Versuche wurde also festgestellt, daß sekundäres Butyljodid durch Wasser verseifbar ist, und dass das ursprüngliche Methyläthylcarbinol kein Trimethylcarbinol enthielt.

Zur Darstellung von β -Butylen wurde sekundärer Butylalkohol durch ein mit Tonerde gefülltes kupfernes Rohr bei 450° geleitet, wobei er sich beinahe vollständig in Butylen und Wasser zersetzte. Bei der Probe des unzersetzt gebliebenen Alkohols nach Denigès erwies es sich, daß er Spuren von Isobutylen enthielt. Das erhaltene Butylen wurde ebenfalls auf einen etwaigen Gehalt an Isobutylen geprüft, indem Jodwasserstoff in wäßriger Lösung addiert und das abdestillierte Jodid mit Wasser zersetzt wurde; hierbei konnten durch die Reaktion von Denigès nur Spuren von Isobutylen konstatiert werden. Die Bildung dieser höchst unbedeutenden Menge Isobutylen aus Methyläthylcarbinol kann am einfachsten durch eine Abscheidung von Wasser in der Art erklärt werden, daß zunächst ein cyclischer Kohlenwasserstoff gebildet wird, welcher sich mit Leichtigkeit, wie frühere Versuche²⁾ gezeigt haben, unter dem katalytischen Einfluß von Thonerde zu einem Äthylenkohlenwasserstoff isomerisiert:

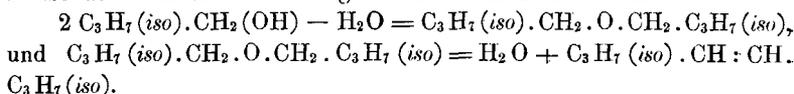


In dieser Richtung wird nur eine geringe Menge des Alkohols zersetzt und daraus auch nur sehr wenig Isobutylen gebildet; andere Nebenprodukte sind nicht vorhanden.

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **18**, 211.

²⁾ Diese Berichte **36**, 2003 [1903].

Wenn man aber Methyläthylcarbinol bei 450° durch ein mit Zinkchlorid gefülltes kupfernes Rohr leitet, enthält das Gas eine starke Beimengung an Isobutylene, und außerdem werden infolge einer doppelten Wirkungsweise des Zinkchlorides als Katalysator¹⁾ Methyläthylketon und ein flüssiger ungesättigter Kohlenwasserstoff gebildet. Was die Bildung von Äthylenkohlenwasserstoffen mit einer doppelten Anzahl von Kohlenstoffatomen bei der Wasserentziehung aus Alkoholen z. B. des Diisobutylidens von A. Faworsky²⁾ betrifft, so kann dieselbe, wenn nicht durch eine einfache Kondensation der entstehenden Äthylenkohlenwasserstoffe, am leichtesten durch die Zersetzung von Äthern erklärt werden, welche, wie die Versuche³⁾ zeigen, sich in der ersten Phase der Wasserausscheidung aus den Alkoholen bilden:



Äther können sich in Wasser und zwei Molekel eines Äthylenkohlenwasserstoffs oder in Wasser und eine Molekel eines Äthylenkohlenwasserstoffs mit der doppelten Anzahl Kohlenstoffatome zersetzen. Eine Bestätigung dessen finden wir in der Bildung von Divinyl aus Äthylalkohol und auch in der Bildung von Butylen, zugleich mit Äthylen, beim Durchleiten von Äthylalkohol über stark gegläute Tonerde, — in welchem Falle zur Dehydration des Alkohols eine höhere Temperatur erforderlich ist. Beim Überleiten von verschiedenen Alkoholen über Zinkchlorid bei 450—500° wird ebenfalls die Bildung von Äthern beobachtet, wie es auch in Gegenwart von Tonerde der Fall ist.

Auf diese Weise kann man annehmen, daß bei der katalytischen Zersetzung des sekundären Butylalkohols Butylen gebildet wird, das kaum nachweisbare Mengen Isobutylene enthält; bei der Anwendung anderer, stärker dehydratierender Substanzen wird die Bildung größerer Mengen des anormalen Reaktionsproduktes beobachtet, und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach infolge der Wasserausscheidung in einer anderen Richtung und einer katalytischen Isomerisation des zunächst gebildeten cyclischen Kohlenwasserstoffs zu einem Äthylenkohlenwasserstoff.

St. Petersburg, den 12./25. Februar 1907.

1) Diese Berichte **36**, 2010 [1903].

2) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **35**, 543 [1903].

3) Diese Berichte **37**, 2986 [1907].