

Nach Extraktion mit Chloroform:

8.530, 12.345 mg Sbst.: 50.0, 72.0 mg Ammoniumphosphormolybdat.

$C_{10}H_{13}O_8N_4P$. Ber. P 8.90. Gef. P 8.51, 8.47.

1 g Cytosylsäure + 2.6 g Brucin wurden mit Chloroform extrahiert.

11.975, 13.695 mg Sbst.: 22.6, 26.6 mg Ammoniumphosphormolybdat.

$(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2, C_6H_{14}O_8N_3P$. Ber. P 2.79. Gef. P 2.74, 2.82.

Uracylsaures Brucin wurde mehrere Tage mit Chloroform in der Wärme extrahiert.

7.910, 11.840 mg Sbst.: 14.7, 22.2 mg Ammoniumphosphormolybdat.

$(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2, C_6H_{13}O_8N_3P$. Ber. P 2.79. Gef. P 2.70, 2.74.

376. K. W. Rosenmund und A. Joithe¹⁾: Über Aluminiumoxyd als Kondensationsmittel und die Rolle von Trägersubstanzen bei der Katalyse.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. August 1925.)

Stoffe wie Kieselgur, Aluminiumoxyd und andere Metalloxyde spielen als Träger für Katalysatoren in der Praxis eine wichtige Rolle. Am bekanntesten ist wohl die Tatsache, daß bei der Fett-Hydrierung Nickel auf Kieselgur wirksamer ist als reines Nickel und eine Beimengung von wenigen Prozenten Aluminiumoxyd die Reduktion merklich fördert²⁾. Ipatiew nimmt an, daß der Katalysatorträger an der Reaktion selbst in irgend einer Weise beteiligt sei, Paal glaubt, die Ursache auf einfache Oberflächenvergrößerung zurückführen zu sollen. Um einen Einblick in die Vorgänge zu erhalten, haben wir uns mit der Wirkungsweise des Aluminiumoxyds beschäftigt, wobei uns zunächst die Frage interessierte, ob diese Verbindung, welche seit den Arbeiten von Sabatier und Mailhe allgemein als ausgezeichnete Kondensationskatalysator bekannt ist, diese Eigenschaften beibehält, wenn man sie nicht wie die genannten Forscher bei verhältnismäßig hohen Temperaturen und in der Gasphase, sondern im flüssigen Medium wirken läßt. Wir studierten das Verhalten des Aluminiumoxyds an der Amin-Bildung aus Alkohol und Ammoniak, welche nach Sabatier und Mailhe³⁾ unter Mitwirkung von Metalloxyden durchschnittlich bei 300–350° vor sich geht.

Unsere Versuche zeigen, daß Aluminiumoxyd z. B. Benzylalkohol mit Aminen unter Wasser-Austritt zu kondensieren vermag, wenn man die Komponenten in einem höher siedenden Lösungsmittel erhitzt. Die Reaktion ist bei 170° schon merklich, und man erhält bei Verwendung von Tetralin oder Nitrobenzol als Lösungsmittel 70–85% der Theorie an Aminen. Wir verwendeten für unsere Versuche teils selbst hergestelltes Aluminiumoxyd, das durch Entwässern von Aluminiumhydroxyd bei 400° gewonnen wurde, teils käufliches Oxyd, welches letzteres in seiner Wirkung schwankend war.

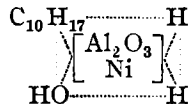
¹⁾ Nach der Dissertation von Joithe, Berlin 1929.

²⁾ Die ersten ausführlichen Mitteilungen über die Wirkung von Trägersubstanzen stammen von Paal, B. 44, 1013 [1911], 46, 3069, 4010 [1913], und Ipatiew, B. 45, 3205 [1912]. Ausführliche Literaturangaben finden sich bei Fahrion, Die Härtung der Fette, Vieweg und Sohn, 1921.

³⁾ C. r. 150, 823 [1910].

Obige Ergebnisse zeigen, daß Aluminiumoxyd nicht nur bei hohen Temperaturen in der Gasphase, sondern auch bei niederen Temperaturen im flüssigen Medium suspendiert, wasser-abspaltend zu wirken vermag, und es liegt nahe, diese Eigenschaft zur Erklärung seiner fördernden Wirkung bei katalytischen Reaktionen heranzuziehen. Bereits Ipatiew⁴⁾ hat einen entsprechenden Gedankengang entwickelt, und zwar am Beispiel der Reduktion des Borneols zu Isocamphan: Tonerde als primärer Katalysator wandelt Borneol unter Wasser-Abspaltung in Camphen um, Nickeloxyd als sekundärer Katalysator reduziert die entstandene Doppelbindung. Gleichzeitig nimmt Ipatiew an, daß die beiden Katalysatoren einen labilen Komplex Al_2O_3 , NiO bilden, der infolge Zersetzung und Ausscheidung der Komponenten in statu nascendi die Wirkung des einzelnen verstärkt.

Wir stimmen insofern mit Ipatiew überein, daß wir an eine direkte Beteiligung des Aluminiumoxyds an dem chemischen Vorgang glauben, halten jedoch seine spezielle Deutung für nicht ausreichend, um verallgemeinert zu werden. Insbesondere die Tatsache, daß die Wasser-Abspaltung aus Alkoholen usw. mittels Aluminiumoxyds bei niederen Temperaturen so träge verläuft, daß eine wesentliche Förderung der Katalyse durch diesen Vorgang nicht konstruiert werden kann, zwingt zu einer Umformung der Anschauung von Ipatiew. Eine solche ergibt sich aus unserer Theorie der Katalyse durch die Annahme der „Komplex“-Bildung aus Katalysator und den beiden reagierenden Stoffen.



Borneol und Wasserstoff (H_2) sind durch Teil-Affinitäten an den Katalysator gebunden (Adsorption). Infolge der Inanspruchnahme dieser Affinitäten nach außen wird der innere Zusammenhalt des Moleküls gelockert und die Vorbedingung für eine Umgruppierung der Kräfte geschaffen. Das OH des Borneols tendiert nach dem einen H des Wasserstoff-Moleküls, der Borneol-Rest nach dem andern. Das Ganze zerfällt in Wasser, das Reaktionsprodukt und den Katalysator. Die Rolle des Aluminiumoxyds ist hierbei eine doppelte: es bringt infolge seiner ausgezeichneten Adsorptionskraft das Borneol an den Katalysator, zweitens spaltet es aus dem labilen Komplex Wasser ab und hilft den Vorgang beenden. Der Reduktionsvorgang erscheint daher als Kondensation zwischen R.OH und H_2 , wobei dem Nickel die Rolle zufiele, den Zusammenhang des H_2 aufzulockern, während das Aluminiumoxyd die Wasser-Abspaltung bewirkt.

Die Komplex-Theorie der Katalyse gewinnt, nachdem wir uns in ausführlichen Arbeiten mit ihr beschäftigt haben, mehr und mehr an Boden. Wieland, der für gewisse Reduktionsprozesse bereits früher ein Komplex-Schema gegeben hat⁵⁾, hält sie nunmehr gleich uns für allgemeiner gültig⁶⁾.

Von anderen Autoren, die sich dieser Theorie angeschlossen haben, sei Medsforth⁷⁾ genannt, der auf Grund eigener Untersuchungen den Mechanismus der Reduktion des Kohlenoxyds zu Methan, die Reaktion zwischen

⁴⁾ loc. cit. ⁵⁾ B. 45, 484 [1912]. ⁶⁾ Ergebnisse der Physiol. 20, 516 [1922].

⁷⁾ Soc. 123, 1452—1469 [1923].

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ mit Hilfe des gleichen, oben entwickelten Gedankenganges erklärt.

Auch andere Substanzen, wie Titan- und Thoriumdioxyd zeigen im Prinzip ähnliche Erscheinungen wie Aluminiumoxyd, so daß man ziemlich allgemein die Mitwirkung von Trägersubstanzen bei der Katalyse unter dem oben angeführten Gesichtspunkt betrachten darf.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von Benzylalkohol mit Ammoniak mittels Al_2O_3 .

Die Versuchsanordnung, deren wir uns bei vorliegenden Versuchen bedienten, sei an einem Beispiel beschrieben. 3 g Benzylalkohol werden in einem Reaktionsgefäß, wie wir es in früheren Versuchen benutzt hatten⁸⁾, in 10 g Nitrobenzol gelöst und bei regem Ammoniakstrom in der Kälte portionsweise 5 g Tonerde hinzugegeben. Sobald sich diese gut in der Flüssigkeit verteilt hat, wird das Gefäß in ein auf 170° erwärmtes Ölbad gebracht und weiterhin kräftig Ammoniak hindurchgeleitet. Nach einigen Minuten beobachtet man bereits mäßige Wasser-Abspaltung. Nun wird der Ammoniakstrom auf eine Geschwindigkeit von 3 Blasen in der Sekunde eingestellt und die Temperatur allmählich gesteigert (10° in jeder halben Stunde). In den beiden ersten Stunden ist die Wasser-Abspaltung mäßig, sobald aber das Nitrobenzol ins Sieden gerät, wird sie lebhafter und dauert bis zur fünften Stunde an. Nach 6-stdg. Dauer wird der Versuch unterbrochen. Nach dem Erkalten wird der Gasstrom eingestellt und der Rohrinhalt unter Zugabe von Äther herausgespült. Der Katalysator wird scharf abgesaugt und mit Äther so lange gewaschen, bis alles Nitrobenzol entfernt ist. Das Filtrat wird zunächst mit wenig Wasser durchgeschüttelt und dann das gebildete Benzylamin mit 5-proz. Salzsäure extrahiert. Die von der primären und einem Teil der sekundären Base befreite ätherische Lösung gibt auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure eine Krystallabscheidung, welche noch sekundäre und tertiäre Base enthält.

Ausbeute an gereinigtem Benzylamin-Chlorhydrat vom Schmp. 296° 1.96 g = 48.2% Benzylamin. Die Menge des Gemisches der sekundären und tertiären Basen betrug 0.86 g = 23.7%, berechnet auf Dibenzylamin.

0.1121 g Sbst.: 9.3 ccm N (20° , 764 mm). — 0.2180 g Sbst.: 0.2182 g AgCl. Benzylamin-Chlorhydrat, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NCl}$ (143). Ber. N 9.45, Cl 24.70. Gef. N 9.66, Cl 24.76.

Zur Untersuchung des Basen-Gemisches wurden die Ausbeuten mehrerer Versuche vereinigt. Es bestand zu ca. 90% aus Dibenzylamin-Chlorhydrat und ca. 10% Tribenzylamin. Ersteres wurde durch den Schmp. 256° und durch die Analyse identifiziert.

0.1379 g Sbst.: 7.28 ccm N (20° , 764 mm). — 0.0992 g Sbst.: 0.0598 g AgCl. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NCl}$ (233.67). Ber. N 6.0, Cl 15.20. Gef. N 6.08, Cl 15.24.

Das Tribenzylamin wurde durch das Pikrat nachgewiesen; dieses schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 190° .

Obige Ausbeute von 71% Basen und mit dem Verhältnis 2:1 der primären zu den beiden anderen wurde nur dann erhalten, wenn die Temperatursteigerung in der angegebenen Weise erfolgt. Bei schnellerer Erhitzung sinken die Ausbeuten. Aluminiumoxyd, das aus dem Hydrat durch Ent-

⁸⁾ Rosenmund und Zetzsche, B. 54, 432 [1920].

wässern bei 400° gewonnen war, zeigte sich den meisten käuflichen Sorten überlegen.

Den Einfluß der Katalysator-Menge und der Reaktionsdauer auf die Basen-Bildung zeigt folgende Zusammenstellung:

Katalysator-Menge in g	Zeit in Stdn.	Ausbeute in %	Bemerkungen
0.75	2	12	Kondensation
0.75	4	16	bei Höchsttemperatur
1.5	2	17	begonnen
1.5	4	19	„
2.5	4	24	„
4	4	32.5	„
4	6	36.7	„
4	6	61	Temperatur langsam von
5	6	72	170° auf 210° gesteigert.

Wie man sieht, ist die Menge des Aluminiumoxyds von wesentlicher Bedeutung. Seine katalytische Wirkung kommt bei den verhältnismäßig niederen Temperaturen nicht rein zum Ausdruck, da der Zerfall des bei der Reaktion entstehenden Hydrats nach Erreichung der Gleichgewichtslage nur träge verläuft; dementsprechend sind die Ausbeuten an Amin bei Verwendung niedrig siedender Lösungsmittel geringer. Sie betragen z. B. bei Cumol 3–5 %.

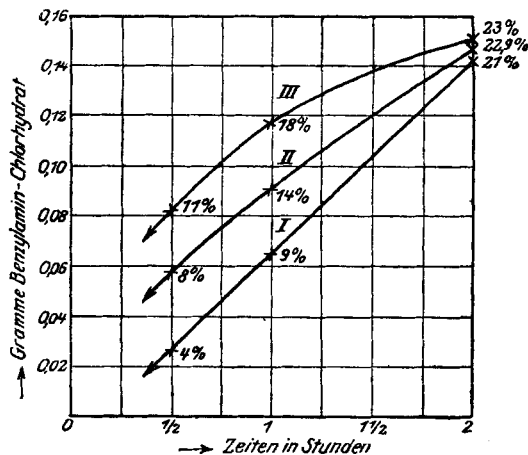


Fig. 1.

Aus dem gleichen Grunde befördert die Erhöhung des Ammoniakdruckes die Reaktionsgeschwindigkeit nur so lange, bis das Aluminiumoxyd das betreffende Hydrat-Gleichgewicht erreicht hat. In Fig. 1 sind die Verhältnisse dargestellt. Kurve 1 stellt den Reaktionsverlauf bei gewöhnlichem Druck dar. Sie verläuft fast geradlinig. Bei 980 mm (Kurve 2) ist die Umsetzungsgeschwindigkeit für die erste halbe Stunde fast doppelt so groß, bei 1590 mm (Kurve 3) noch erheblicher. Nach 2 Stdn. ist die Geschwindigkeit aller Versuche die gleiche, die drei Kurven schneiden sich fast in einem Punkte.

Einfluß von Thoriumdioxyd
auf die Kondensation von Benzylalkohol und Ammoniak.

Ersetzt man das Aluminiumoxyd in den vorherbeschriebenen Versuchen durch Thoriumdioxyd, das aus dem Oxalat durch mehrstündiges Erhitzen auf 400° hergestellt wurde, so beobachtet man lebhaftere Wasser-Abspaltung, die noch intensiver war als bei den Al_2O_3 -Versuchen. Dabei wurden jedoch nur 8% Amin-Basen erhalten, das Hauptprodukt der Reaktion war Benzyläther, der bei der Destillation bei 296° überging.

0.2106 g Subst.: 0.6570 g CO_2 , 0.1351 g H_2O .

$C_{14}H_{14}O$ (198.18). Ber. C 84.12, H 7.12. Gef. C 84.11, H 7.18.

Also auch hier tritt ausgesprochene Kondensationswirkung auf. Titan-dioxyd wirkte analog, nur wesentlich schwächer.

Kondensation von Benzylalkohol mit Anilin.

Die Kondensation verlief bei Gegenwart von Aluminiumoxyd wie erwartet. Unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel wurden 81% der berechneten Menge an *N*-Benzyl-anilin gewonnen.

377. Alfred Stock:

Fettfreies Quecksilberventil mit porösen Glasplatten.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 6. August 1925.)

Wir beschrieben früher ein zum Ersatz gewöhnlicher Hähne bestimmtes Quecksilberventil¹⁾, bei welchem zwei eingeschliffene, durch Quecksilber zu hebende oder zu senkende Glasschwimmer den gasdichten Abschluß besorgen. Diese „Schwimmerventile“ leisten uns bei der Untersuchung flüchtiger Stoffe nach dem Vakuum-Verfahren²⁾ seit Jahren die besten Dienste. Sie haben nur den einen Nachteil, daß es Schwierigkeiten macht, sie zu öffnen, wenn große Gasdruck-Unterschiede auf beiden Seiten des Ventils bestehen. Hat man z. B. auf einer Seite Vakuum, auf der anderen Atmosphärendruck, so fällt bei dem Versuche, das Ventil zu öffnen, der Schwimmer auf der Vakuumseite nicht herab, sondern bleibt infolge des auf ihm wirkenden Gasdruckes im Schliff hängen. Man muß dann, um das Ventil schnell zu öffnen, auch auf dieser Seite den Druck in der Apparatur erhöhen, oder man muß warten, bis sich der Druck auf beiden Seiten des Ventils durch den engen Raum zwischen Schliff und Schwimmer hindurch so weit ausgeglichen hat, daß der Schwimmer herabfällt. Dies dauert um so länger, je besser der Schwimmer eingeschliffen ist, und hält die Arbeit manchmal für viele Stunden auf.

Seit kurzem stellt das Jenaer Glaswerk Schott und Gen. poröse Glasplatten her, die sich mit Glas verschmelzen lassen, ein technischer Fortschritt, der im chemischen und physikalischen Laboratorium, nicht allein für Filtrierzwecke, mannigfache Anwendung finden kann. So erlaubt er auch die Konstruktion eines Quecksilberventiles, das sich unabhängig vom Druckunterschiede sofort öffnen läßt.

¹⁾ Stock und Prieß, B. 47, 3112 [1914]; verbesserte Form: Stock, Z. El. Ch. 23, 33 [1917].

²⁾ vergl. B. 54 (A), 142 [1921].