

Unklar ist aber noch der Weg der Entstehung des Natriumformiates. Von kleinen Feuchtigkeits-Mengen kann die Verseifung des Esters jedenfalls bis zum Abschluß der Bildung des Niederschlags nicht stammen, da dann auch bei tiefer Temperatur der Ausfall von Natriumformiat zu beobachten sein müßte, während die Lösung klar blieb, bei Zusatz eines Tropfens Wasser aber sofortiger Ausfall eintrat. Wir glauben an die einzig mögliche Spaltung des Esters durch das Tritylnatrium in Äthylen und Natriumformiat, trotzdem es nicht gelang, ersteres im Äther sicher nachzuweisen. Wir vermuten, daß es durch Abfang-Reaktionen in die beobachteten Schmierer gerät.

Die von Scheibler beabsichtigte Durchführung dieser Untersuchung mit Ameisensäure-phenylester wird unmöglich sein, da man ihn noch nicht phenol-frei gewinnen kann⁶⁾ und bei ihm die Spaltung in Kohlenoxyd und Phenol schon ohne Katalysator bei 70⁰ schnell geht.

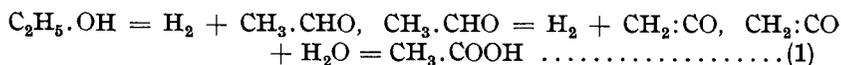
Der I.-G. Farbenindustrie A.-G. danken wir für die Überlassung von Chemikalien. Mittel, die von der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft und der Württembergischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft in dankenswerter Weise bewilligt waren, ermöglichten weiterhin die Durchführung. Die Mitarbeit des einen von uns verdanken wir der Wissenschaftlichen Akademiker-Hilfe bei der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft.

231. M. J. Kagan, I. A. Sobolew und G. D. Lubarsky: Folgereaktionen bei heterogener Katalyse, III. Mittel.: Der Mechanismus der Bildung von Aceton aus Acetaldehyd und Wasser.

[Aus d. Karpow-Institut für physikal. Chemie, Moskau.]
(Eingegangen am 2. Mai 1935.)

Die katalytischen Vorgänge der Entstehung von Aceton aus Acetylen und Wasser oder aus Äthanol und Wasser bei Temperaturen von 400—500⁰ verlaufen nach einem ähnlichen Schema. In beiden Fällen ist Acetaldehyd das erste Umwandlungsprodukt, das dann mit Wasser unter Bildung von Essigsäure und Wasserstoff reagiert. Die Essigsäure verwandelt sich weiter in Aceton. Die Analyse der Reaktionsprodukte bei der Bildung von Aceton aus Alkohol bestätigt die Richtigkeit dieses Schemas, eine Tatsache, die unsere früheren Arbeiten¹⁾ beweisen. Das Grundproblem bei der Erforschung der Aceton-Synthese aus Äthanol oder Acetylen beschränkt sich darauf, festzustellen, auf welchem Wege die Reaktion zwischen Acetaldehyd und Wasser verläuft.

Lazier und Adkins²⁾ machten die Annahme, daß die Nebenreaktion der Bildung von Essigsäure bei der Dehydrierung von wäßrigem Äthanol unter weiterer Abspaltung von Wasserstoff aus dem Acetaldehyd-Molekül und Ketten-Bildung verläuft:

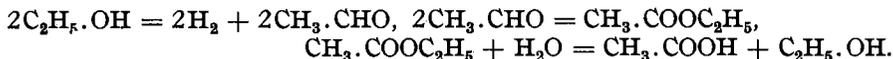


⁶⁾ Adickes u. Mitarbeiter, Journ. prakt. Chem. [2] **130**, 174 [1931].

¹⁾ M. J. Kagan u. Klimenkow, Ztschr. physikal. Chem. (russ.) **3**, 244 [1932].

²⁾ Lazier u. Adkins, Journ. physical Chem. **30**, 895 [1926].

Kagan¹⁾ ³⁾ dagegen setzte voraus, daß bei der Reaktion sich intermediär ein Ester bildet, der dann durch Wasser verseift wird:



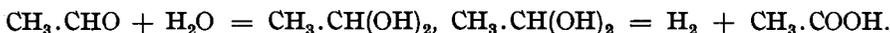
Das Ergebnis ist:



oder, falls Acetaldehyd als Ausgangsprodukt genommen wird:



Andererseits waren Zelinsky, Uschakow, Michailow und Arbusow⁴⁾, die die katalytische Synthese von Aceton aus Acetylen untersuchten, der Meinung, daß die Zwischenreaktion — Bildung von Essigsäure aus Acetaldehyd — nach dem Schema von Wieland unter Bildung eines Aldehydhydrats und dessen Dehydrierung verläuft:



Goldschmidt, Askenasy und Hermann⁵⁾, die unmittelbar die Bildung von Essigsäure aus Acetaldehyd und Wasser mit Hilfe verschiedener Kontaktstoffe untersuchten, sind derselben Ansicht. Es gelang diesen Verfassern, hohe Ausbeuten an Essigsäure, an Hand der Auswahl geeigneter Katalysatoren, bei außerordentlich geringen Strömungs-Geschwindigkeiten des Aldehyds durch den Kontaktstoff, zu erzielen. Unter Anwendung von Kupferchromit als Katalysator erreichten sie z. B. eine Essigsäure-Ausbeute, die 83% der theoretischen betrug ($t = 300^\circ$, molares Verhältnis Aldehyd/Wasser = $1/10$; Strömungs-Geschwindigkeit 1.19 ccm des Gemisches pro Stunde durch eine Katalysator-Schicht von 500 ccm). Die meisten Versuche ergaben neben Essigsäure auch Äthanol, was nach Ansicht der Verfasser das Resultat einer Hydrierung des Acetaldehyds ist. Wir konnten jedoch zeigen, daß bei Verwendung einer Anzahl von Kontaktstoffen, unter anderem auch derjenigen, die Goldschmidt, Askenasy und Hermann gebrauchten, der trockne Aldehyd sich in Äthylacetat verwandelt; falls Wasser zugegen ist, wird das Acetat unter Bildung von Essigsäure und Alkohol verseift.

Bei unseren Versuchen wurden Dämpfe von entwässertem Äthanol oder trockenem Acetaldehyd bei $300\text{--}450^\circ$ über verschiedene Katalysatoren geleitet. Der mit Calciumoxyd entwässerte Alkohol wurde durch wiederholte Destillation über metallischem Calcium in absol. Alkohol übergeführt. Mehrfach destillierter Acetaldehyd wurde mit Chlorcalcium getrocknet und unter Verwendung eines mit granuliertem CaCl_2 beschickten Dephlegmators destilliert. Eine andere Versuchs-Reihe bestand darin, daß Acetaldehyd oder Alkohol bei Gegenwart von Wasserdampf über denselben Katalysator geleitet wurden. Die reagierenden Stoffe, oder deren wäßrige Lösungen, wurden mit konstanter Geschwindigkeit aus einer Bürette in einen erhitzten Quarzkolben eingetropfelt, der als Verdampfer diente. Die Dämpfe der reagierenden Stoffe gelangten in ein Kontaktrohr aus Quarz (Durchmesser 15 mm), die Reaktionsprodukte wurden in einer Kühlschlange kondensiert und in einer eis-gekühlten Vorlage

³⁾ M. J. Kagan u. Podurowskaja, Ztschr. angew. Chem. (russ.) 5, 378 [1932].

⁴⁾ Zelinsky, Uschakow, Michailow u. Arbusow, Ztschr. chem. Industr. (russ.) 10, 63 [1933].

⁵⁾ Goldschmidt, Askenasy u. Hermann, B. 67, 202 [1934].

aufgefangen. Sämtliche Teile waren miteinander durch Schiffe verbunden. Die kondensierte Flüssigkeit wurde auf Äthylacetat-, Essigsäure-, Acetaldehyd- und Aceton-Gehalt analysiert. Der Ester wurde durch Verseifen bestimmt. Acetaldehyd und Aceton wurden analytisch durch Hydroxylamin zunächst als Summe bestimmt; dann wurde der Aldehyd durch Kochen mit Silberoxyd nach Masuda⁶⁾ entfernt, worauf das Aceton wieder bestimmt und die Aldehyd-Menge aus der Differenz berechnet wurde. Die gasförmigen Produkte wurden im Gasometer aufgefangen und dann analysiert. Als Kontaktstoffe verwendeten wir: Cu, Cu + Cr₂O₃, ZnO und ZnO + Cr₂O₃. Das Kupfer erhielten wir durch Reduktion von granuliertem Kupferoxyd (Kahlbaum) im Wasserstoffstrom bei 220—250°. Der Katalysator Cu, Cr₂O₃ wurde durch Fällen der Reaktionsprodukte von Cu(NO₃)₂ und (NH₄)₂CrO₄ auf Bimsstein und nachträgliche Reduktion im Wasserstoffstrom bei 250—300° hergestellt.

In gleicher Weise wurde ZnO, Cr₂O₃ durch Fällen der Reaktionsprodukte von Zn(CH₃COO)₂ und (NH₄)₂CrO₄ auf Bimsstein und nachfolgendes Glühen im Wasserstoffstrom bereitet. Zinkoxyd wurde durch Fällen des Hydroxyds aus Zinkacetat-Lösung mit Ammoniak und nachträgliches Trocknen und Glühen des Niederschlages gewonnen.

Ta-

Nr. d. Versuchs	Katalysator	Reagierend. Stoff	Molarverhältnis Wasser/reagierend. Stoff	Temperatur °C	Strömungs-Geschwindigkeit d. reagierend. Stoff. g/Stde.
	1	2	3	4	5
5	Cu	Alkohol	0.13	290	18
6	"	"	2.5	290	9
29	Cu, Cr ₂ O ₃	Alkohol	trocken	300	7.2
31	"	"	2	300	8.6
30	"	"	8	300	6.4
39	Cu, Cr ₂ O ₃	Aldehyd	trocken	340	13.2
35	"	"	6	340	3.8
33	"	"	10	340	4.5
18	ZnO	Aldehyd	trocken	350	6.0
17	"	"	6	350	9
26	ZnO, Cr ₂ O ₃	Alkohol	trocken	350	13.4
22	"	"	1.6	350	11.5
21	"	"	8	350	7.0
50	"	"	trocken	400	7.6
47	"	"	10	400	7.1
48	"	"	10	450	8.4
49	"	"	10	450	15.0
20	"	Aldehyd	trocken	350	13.0
19	"	"	6	350	4.2
51	"	Äthylacetat	trocken	400	10.0
53	"	"	"	400	7.0
54	"	"	10	450	6.5

⁶⁾ Masuda, Biochem. Ztschr. 45, 140 [1912].

Die erhaltenen experimentellen Daten sind in Tabelle 1 angeführt. Die Vertikalkolumnen 6, 7, 8 und 9 zeigen die prozentualen Ausbeuten an Äthylacetat, Essigsäure, Aldehyd und Aceton, wobei als 100% eine Totalumwandlung von Alkohol oder Aldehyd nach Gleichung 2a und 2b gilt, d. h. die Bildung eines Mols Essigsäure oder eines halben Mols Aceton aus einem Mol Acetaldehyd. Die Äthylacetat-Ausbeute ist so berechnet, daß die Totalumwandlung von zwei Molen Acetaldehyd in ein Mol Äthylacetat = 100% gesetzt ist.

Unsere Versuche zeigen, daß alle Kontaktsubstanzen bei 300—350° die Bildung von Ester aus trockenem Aldehyd und Äthanol verursachen. Die Äthylacetat-Ausbeute beträgt: an Kupfer 9%, an Cu, Cr₂O₃ 13.7%, an ZnO 4.4% und an ZnO, Cr₂O₃ 7.2%. Läßt man unter Einhaltung derselben Bedingungen den Alkohol oder den Aldehyd zugleich mit Wasserdampf über die Kontaktsubstanz strömen, so sinkt die Ester-Ausbeute je nach dem Wassergehalt, die Ausbeute an Essigsäure hingegen steigt (vergl. Versuche 29—31, 21—26 u. a. m., s. a. Fig. 1). Es beträgt also bei Verwendung von Cu, Cr₂O₃ und 300° die Essigsäure-Ausbeute 15.2%, von ZnO, Cr₂O₃ bei 350° 8.5%. Erhöht man die Temperatur über 400°, so tritt bereits eine Zersetzung der Essigsäure unter Bildung von Aceton ein. Als Katalysator dieser Reaktion

Tabelle 1.

Ausbeute in %, bezogen auf die durchströmende Substanzmenge				Zusammensetz. d. gasförmig. Produkte in %				
Ester	Essigsäure	Aldehyd	Aceton	CO ₂	CO	CH ₄	C _n H _{2n}	H ₂
6	7	8	9	10	11	12	13	14
9.0	1.6	41.8	—	1.2	1	2.3	0.0	90.3
4.2	5.9	69.5	—	2.4	0.0	0.0	0.0	93.7
13.7	3.2	17.0	—	—	—	—	—	—
6.7	5.9	30.8	—	0.0	1	0.0	2.4	94.0
4.6	15.3	40.1	—	0.0	0.0	0.0	1.5	92.7
2.9	0.6	—	—	—	—	—	—	—
2.8	8.7	—	—	—	—	—	—	—
3.2	11.8	—	—	—	—	—	—	—
4.4	0.57	—	—	—	—	—	—	—
0.0	7.6	—	—	—	—	—	—	—
7.2	0.2	15.6	—	—	—	—	—	—
6.9	0.95	8.7	—	—	—	—	—	—
1.5	3.15	10.4	—	—	—	—	—	—
3.0	0.29	13.8	17.2	14.2	0.0	2.5	10.6	65.5
1.0	3.2	7.7	20.0	15.1	0.3	2.3	3.0	74.8
0.4	0.3	2.4	44.0	18.3	0.0	8.0	3.3	68.8
0.0	0.6	2.9	52.0	14.6	0.0	6.0	3.5	70.0
5.1	1.0	—	—	—	—	—	—	—
0.0	8.55	—	—	—	—	—	—	—
—	0.57	29.5	48.6	33.3	0.0	3.2	29.1	32.8
—	0.52	17.5	52.8	33.3	0.0	2.9	23.7	34.1
—	4.26	12.0	64.2	32.4	0.0	3.0	5.0	57.3

Bemerkung zu Tabelle 1. Die Striche bedeuten, daß die betreffende Analyse nicht durchgeführt wurde.

kann ZnO gebraucht werden. Mit ZnO, Cr₂O₃ läßt sich bei einem Verhältnis von 10 Molen Wasser auf 1 Mol Alkohol und der Temperatur 450° kein Ester in den Reaktionsprodukten nachweisen, die Ausbeute an Essigsäure sinkt bis auf 0.3%, und die Aceton-Ausbeute erreicht 44–52%.

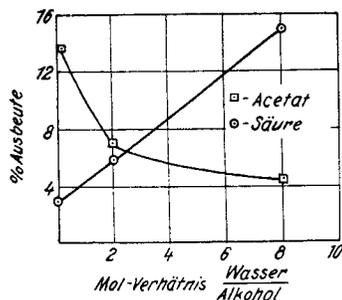


Fig. 1.

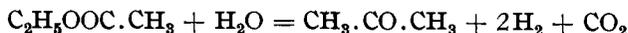
Beim Durchströmen von Äthylacetat mit Wasserdampf im Verhältnis 1:10 Mol bei 450° durch die Schicht des Kontaktstoffes beträgt die Aceton-Ausbeute 64% der theoretischen. Als 100% setzten wir die Ausbeute von 1 Mol Aceton pro 1 Mol Äthylacetat, nämlich $\frac{1}{2}$ Mol aus der Essigsäure und $\frac{1}{2}$ Mol aus dem Äthylalkohol, die beide bei der Acetat-Verseifung sich bilden (s. Gleich. 2a). Sollte die Umwandlung dieses Alkohols nicht weiter fortschreiten, als bis zur Dehydrierung, so müßte neben $\frac{1}{2}$ Mol Essigsäure sich 1 Mol Aldehyd pro 1 Mol Ester bilden. Das Verschwinden der Essigsäure infolge der Umwandlung in Aceton führt jedoch zu deren vollständiger Bildungsreaktion, d. h. zur Ester-Verseifung und dessen Entstehung aus dem Aldehyd.

Die angeführten Versuche beweisen die Richtigkeit unseres Schemas (2) und des Vorgangs-Mechanismus der katalytischen Synthese aus Acetaldehyd oder aus Äthanol.

Mit dem Katalysator Cu, Cr₂O₃ erhält man, wie auch zu erwarten war, überhaupt kein Aceton. Seinerzeit wiesen wir darauf hin¹⁾, daß man bei der Auswahl des Kontaktstoffes für die Aceton-Synthese aus Äthanol (die Reaktion verläuft über die Bildung von Essigsäure) als Richtlinie die Reaktion des thermischen Zerfalls von Acetaten verschiedener Metalle wählen kann. Bei der Zersetzung von Kupferacetat⁷⁾ erhält man überhaupt kein Aceton, es bildet sich vielmehr freie Essigsäure. Deswegen kann offenbar das Kupfer nicht als Katalysator bei der Aceton-Synthese aus Essigsäure auftreten.

Die gasförmigen Produkte, die man bei der Bildung von Aceton aus Alkohol und Wasser erhält, müssen aus 20% CO₂ und 80% H₂¹⁾ bestehen, bei der Bildung von Aceton aus Äthylacetat und Wasser aus 33.3% CO₂ und 66.6% H₂. Die beobachteten Abweichungen bei den in Tabelle 1 unter 47–49 und 54 angeführten Versuchen stehen im Zusammenhang mit den Nebenreaktionen der Alkohol-Entwässerung, der Acetaldehyd-Zersetzung u. s. w.

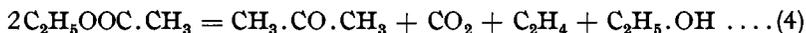
In ganz anderer Weise verläuft die katalytische Zersetzung des trocknen, alkohol-freien Äthylacetats bei 400°; hierbei haben wir es zwar ebenfalls mit der Bildung von Aceton zu tun, das Schema ist jedoch ein anderes, nämlich das von Sabatier⁸⁾ für die Reaktion an dem Katalysator ThO₂ vorgeschlagene. Während die Reaktion in Gegenwart von Wasserdampf nach der Gleichung:



⁷⁾ Krönig, Angew. Chem. **37**, 669 [1924].

⁸⁾ Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 669, **154**, 49, 75 [1912].

verläuft, zersetzt sich wasser-freier Essigsäure-äthylester nach der Gleichung:



Aus 1 Mol des Esters kann $\frac{1}{2}$ Mol Aceton (unter Vernachlässigung einer weiteren Umwandlung des Alkohols) gewonnen werden, und diese Ausbeute ist es, die wir konventionell gleich 100% setzten. Falls aber absol. Alkohol der Ausgangsstoff ist, so verläuft die Reaktion nach der Gleichung:



mit anderen Worten: die theoretische Ausbeute beträgt 0.33 Mol Aceton aus 1 Mol Alkohol. Die Analyse der Gase, welche bei der Zersetzung von Äthylacetat (Versuche 51 und 53) und Alkohol (Versuch 50) entstehen, bestätigt die Richtigkeit des Schemas von Sabatier. Das Verhältnis von CO_2 zu C_2H_4 liegt nahe 1:1. Die Gegenwart von Wasserstoff im Gas-Anteil der Versuche 51 und 53 läßt sich durch eine weitere Dehydrierung von Alkohol erklären, welcher letzterer sich nach Gleichung (4) bildet. Auf diese Weise kann 1 Mol Aldehyd aus 2 Molen Äthylacetat gebildet werden.

Um die Annahme von Lazier und Adkins über die Möglichkeit einer unmittelbaren Dehydrierung des Acetaldehyds prüfen zu können, führten wir ergänzende Versuche zur katalytischen Zersetzung von trockenem Acetaldehyd aus. Wir schalteten Absorptionsgefäße mit Alkali- und Anilin-Lösung ein zum Auffangen des zu erwartenden Ketens aus den im Wasser-Kühler nicht kondensierbaren Reaktionsgasen, konnten jedoch bei keinem der erwähnten Katalysatoren weder bei nur 300°, noch bei 600° Keten feststellen. Bei hohen Temperaturen zerfällt das Acetaldehyd in der Hauptsache in CO und CH_4 , aber nicht in H_2 und Keten. Nebenbei bildet sich CO_2 infolge der Zersetzung von Essigsäure-äthylester, der aus dem Aldehyd entsteht.

Auf Grund der durchgeführten Versuche kann als feststehende Tatsache betrachtet werden, daß der Mechanismus der Bildung von Essigsäure und Aceton bei der Oxydation von Acetaldehyd durch Wasser, nicht abgeleitet werden kann aus den erwähnten Annahmen über intermediäre Bildung von Aldehyd-Hydrat oder Keten. Unmittelbare Versuche beweisen dagegen die Richtigkeit des von uns vorgeschlagenen Schemas, das begründet ist durch die Annahme einer intermediären Bildung von Essigester und dessen nachträgliche Verseifung zu Essigsäure.

Zusammenfassung.

1) Um den Reaktions-Mechanismus der katalytischen Synthese von Aceton aus Äthanol oder aus Acetylen zu klären, wurde die Zwischenreaktion: Oxydation von Acetaldehyd durch Wasser unter Bildung von Essigsäure und Wasserstoff an Cu , $\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_3$, ZnO und $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ als Kontaktstoff bei 300—400° untersucht. — 2) Es wurde festgestellt, daß, wenn Dämpfe wasser-freien Alkohols oder Acetaldehyds bei 300—350° über die erwähnten Kontaktstoffe geleitet werden, die Reaktionsprodukte eine bestimmte Menge Ester enthalten. Werden aber die reagierenden Stoffe mit Wasserdampf gemischt durch den Katalysator geleitet, so sinkt der Ester-Gehalt der Reaktionsprodukte, die Essigsäure-Menge hingegen wächst. Bei Temperaturen über 400° erhält man Aceton statt Essigsäure. Das Schema der Bildung von Essigsäure und Aceton aus Acetaldehyd und Wasser bei intermediärer Bildung von Essigester und dessen nachfolgender Verseifung, findet somit eine Bestätigung. — 3) Bei Temperaturen von 300—600° findet keine Ab-

