

Die Umsetzung von Benzyläthern am Aluminiumoxyd-Kontakt ¹⁾

VON ALFRED RIECHE, HELMUTH SEEBOTH und GISELA ROHS

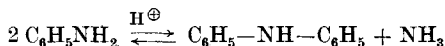
Mit 1 Abbildung

Herrn Prof. Dr. H. Bertsch zum 65. Geburtstage gewidmet

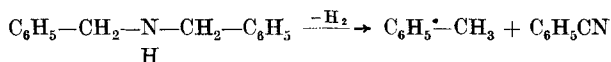
Inhaltsübersicht

Dibenzyläther erleidet am Aluminiumoxyd-Kontakt bei 340 °C eine Disproportionierung zu Toluol und Benzaldehyd. Daneben entsteht auch etwas Anthracen. Wasser hat keinen Einfluß auf die Reaktion. Benzylalkohol liefert bei 320 °C Dibenzyläther, der teilweise disproportioniert. Benzylmethyläther wird schon bei 240 °C katalytisch gespalten, wobei hauptsächlich Dibenzyläther und Dimethyläther entstehen. Ein Gemisch von Benzylalkohol und Methanol verhält sich im Prinzip ähnlich. Mit Ammoniak bei 220° setzt sich Benzylmethyläther zu 10% zu den drei Benzylaminen um. Die Reaktionen folgen einem Ionenmechanismus, wobei intermediär Benzylkationen auftreten.

In einer früheren Untersuchung ²⁾ wurde gezeigt, daß die Bildung von Diphenylamin aus Anilin bei 450 °C am Aluminiumoxyd-Kontakt eine rückläufige Reaktion ist, die einem ionischen Mechanismus unterliegt:



Benzylamin bildet bereits bei 300 °C Dibenzylamin, das bei 450 °C eine „Disproportionierung“ zu Toluol und Benzonitril erleidet ³⁾, wobei der überschüssige Wasserstoff für die Bildung von Ammoniak



verbraucht wird, das als Nebenprodukt auftritt. Die Reaktion, unter so verhältnismäßig milden Bedingungen, ist auf die leichte Bildung von Benzyl-Kationen zurückzuführen.

Da zu erwarten ist, daß dieselben Kationen auch bei der katalytischen Spaltung von Benzyläthern auftreten, wurden von uns analoge Spaltversuche am Aluminiumoxyd-Kontakt mit den Äthern durchgeführt,

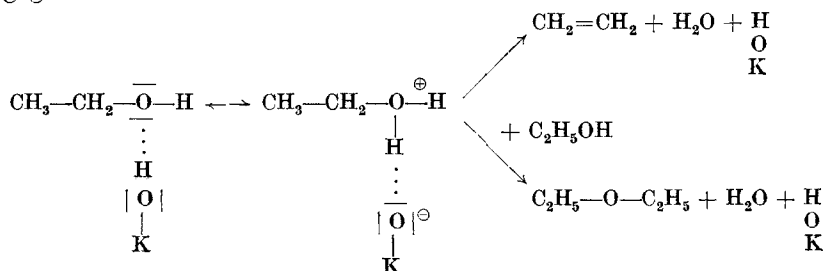
¹⁾ Versuche über Spaltung mittels Säuren in flüssiger Phase werden gleichzeitig in Chem. Techn. von uns veröffentlicht.

²⁾ A. RIECHE u. R. MÖLLER, d. Ztschr.

³⁾ A. RIECHE u. R. MÖLLER, d. Ztschr.

und zwar an dem in seiner Porengröße und Porenverteilung wohl charakterisierten speziell für die Darstellung von Äthylen aus Äthanol entwickelten, Kontakt „L₈“²⁾ in einer in der Abb. 1 dargestellten Apparatur.

Bekanntlich werden je nach den Bedingungen und der Natur des Katalysators mit „saurem Charakter“ aus aliphatischen Alkoholen Äther oder Olefine erhalten. Das Proton der OH-Gruppe des Kontaktes kann mit Alkoholen oder Äthern Oniumkomplexe bilden, die unter Abspaltung von Wasser Olefin, oder unter Anlagerung von Alkohol und Wasserabspaltung Äther bilden, wobei das Proton wieder an den Kontakt abgegeben wird:



K-OH = Katalysator mit Hydroxylgruppe

Die Reaktionen können auch umgekehrt verlaufen.

Die katalytische Spaltung von Äthern mit Wasser zu Alkoholen scheint noch wenig untersucht zu sein.

Katalytische Spaltung von Dibenzyläther

Dibenzyläther zerfällt bereits beim Stehen und Destillieren in geringer Menge in Benzaldehyd und Toluol. Diese Disproportionierung wird bei erhöhter Temperatur beschleunigt. Die Spaltung am Aluminiumoxyd-Kontakt wurde von ADKINS und VOLKERS⁴⁾ untersucht.

Wir haben zunächst die katalytische Spaltung von Dibenzyläther ohne und mit Wasser untersucht.

Die Versuche führten wir in der in Abb. 1 dargestellten Apparatur durch.

Kontakt- und Heizraum bestehen aus einem Rohr aus Supremaxglas von 4 cm Durchmesser und 60 cm Länge. Es trägt am unteren Teil einen Normschliffkern (NS 29), an den das Ableitungsrohr angeschlossen wird. Der Kontakt ruht auf einer in 5 cm Höhe angebrachten Porzellansiebplatte. Es wurde ausschließlich der Al₂O₃-Katalysator „L₈“ in einer Korngröße von 0,3 bis 0,5 cm und einer Schichthöhe von 40 cm verwendet. Der an dem Kontakt angrenzende 15 cm hohe Heizraum ist mit RASCHIG-Ringen aus Glas entsprechender Größe ausgefüllt. Das Reaktionsrohr besitzt oben drei Öffnungen. Zwei Schliffhülsen (NS 14,5) dienen zur Einführung des Kontaktes, der RASCHIG-Ringe und der

⁴⁾ H. ADKINS u. V. VOLKERS, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1420 (1931).

durchzusetzenden flüssigen und gasförmigen Stoffe. Eine Hülsenöffnung (NS 29) dient zur Einführung des Thermoelementes in einer Glashülle. Die Heizung des Rohres geschieht durch einen Heizmantel, wie er für Kolonnenheizungen üblich ist. Darin befinden sich Heizdrähte in Glaswolle eingebettet. Die Glaswolle liegt eng am Kontakt- und Heizrohr an. Die Temperatur kann mittels eines Trafos geregelt werden. Sie unterscheidet sich im Heizmantel und im Kontakt- bzw. Heizraum nur um 2–5 °C. Die Dosierung der Flüssigkeiten oder Gase erfolgt wie früher angegeben²⁾. Das Reaktionsprodukt wird zunächst im Kondensationsrohr und dann im Liebigkühler abgekühlt und im Auffanggefäß gesammelt. Proben können, ohne die Vorlage zu wechseln, entnommen werden. Die entweichenden gasförmigen Produkte werden aufgefangen oder in den Abzug geleitet.

Wir konnten die Ergebnisse von ADKINS und VOLKERS bestätigen. Bei einem 19 Stunden laufenden Versuch im sauerstofffreien Stickstoffstrom bei 340 °C und einer Raumgeschwindigkeit⁵⁾ von 0,23, entsprechend einem Durchsatz von 33,7 g Dibenzyläther/Stde., wurden 37% Toluol und 35% Benzaldehyd erhalten neben nicht umgesetztem Äther sowie etwas Benzoesäure und Anthracen.

Anthracen kann durch Zusammenlagerung zweier Benzylreste und nachfolgende Dehydrierung entstanden sein. Ein Teil ließ sich auch aus der stark schwarz gefärbten, aber in ihrer Aktivität nicht geschwächten, Kontaktmasse mit Äther extrahieren. Der Kontakt konnte mit einem Sauerstoff-Stickstoffgemisch bei 400 °C wieder regeneriert werden.

Kleine Mengen Benzoesäure traten bei allen Versuchen auf, bei denen Benzaldehyd entstand und sind auf dessen Oxydation zurückzuführen und nicht etwa auf eine nebenher verlaufende CANNIZZARO-Reaktion.

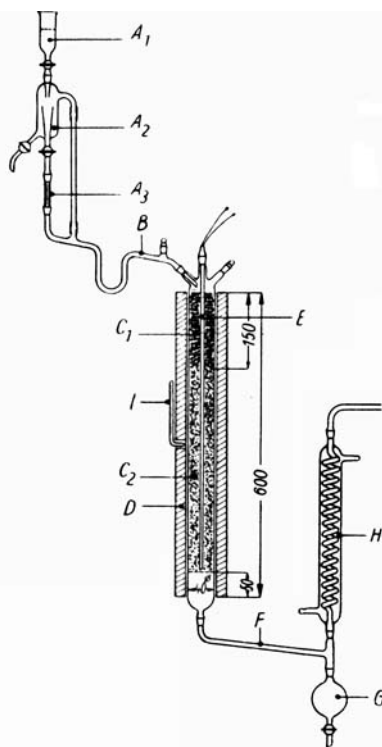


Abb. 1. A₁ Vorratstrichter mit Fritte; A₂ Niveaugefäß; A₃ Kapillare; B Flüssigkeitszulauf; C₁ Verdampfungsraum mit RASCHIG-Ringen; C₂ Kontakt-raum; D Heizmantel; E Thermoelement mit Glashülle; F Kondensationsrohr; G Auffangkolben; H Kühler; I Thermometer

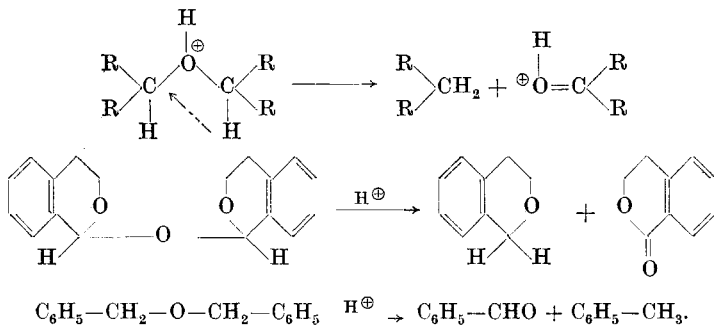
⁵⁾ Die Raumgeschwindigkeit bezieht sich auf das Volumen der flüssigen Stoffe

$$RG(\text{fl}) = \frac{\text{cm}^3 \text{ Flüssigkeit}}{\text{cm}^3 \text{ Kontaktraum} \times \text{Stunde}}$$

Wie durch Versuche gezeigt werden konnte, vermag der Katalysator L_3 die Bildung von Alkoholen und Säuren aus Aldehyden nicht zu katalysieren.

Ersetzte man den Kontakt durch RASCHIG-Ringe, so erfolgte der Zerfall des Dibenzyläthers unter den gleichen Bedingungen in demselben Sinne aber nur zu insgesamt 30%.

Die Disproportionierung des Dibenzyläthers ist, wie die Dehydratisierung von Alkoholen als Ionen-Reaktion zu betrachten. Analoge Reaktionen sind bekannt, z. B. die von BARTLETT untersuchte Disproportionierung von Äthern und Alkoholen mit Benzylgruppen⁶⁾ und die Disproportionierung des Di-isochromanyläthers in Isochroman und Isochromanon⁷⁾. Letztere verläuft im sauren Medium und ist als eine Ionenreaktion zu betrachten, bei der ein Hydrid-Ion übertragen wird:



Fügt man zu obigem Versuch 2,7 Mol Wasser und arbeitet bei 320 °C und einer Raumbeschwindigkeit von 0,33, so wird der Dibenzyläther nicht etwa in Benzylalkohol gespalten. Das Wasser wird quantitativ zurückgewonnen, und man erhält dieselbe Ausbeute an Benzaldehyd und Toluol wie ohne Wasser.

Ferner wurde festgestellt, daß unter diesen Versuchsbedingungen Benzylalkohol bereits in Dibenzyläther übergeführt wird, der schon bei 320 °C teilweise in Benzaldehyd und Toluol disproportioniert.

Dies Verhalten ist eine spezifische Eigenschaft des Benzylalkohols; denn der Kontakt vermag, wie wir feststellten, Diäthyläther bei 270 °C mit 1,7 Mol Wasser zu Äthylalkohol (20%) unter gleichzeitiger Bildung von Äthylen zu spalten. N. KOSLOW und N. GOLUBOWSKAJA geben an, Äther am Al_2O_3 -Kontakt bei 280–350 °C ohne Bildung von Äthylen zu 13–27% hydrolysiert zu haben⁸⁾.

⁶⁾ P. D. BARTLETT u. J. D. MCCOLLUM, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1446 (1956).

⁷⁾ A. RIECHE u. E. SCHMITZ, Chem. Ber **90**, 531 (1957).

⁸⁾ Chem. I. Ser. A. J. allg. Chem. (russ.) **6** (68), 1506 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 1668.

Katalytische Spaltung und Bildung von Benzylmethyläther

Entsprechend der Dibenzylätherspaltung könnten aus Benzylmethyläther entweder Toluol und Formaldehyd oder Benzaldehyd und Methan entstehen.

In einem 15stündigen Versuch bei 240 °C und einer Raumgeschwindigkeit von 0,29 erhielten wir als flüssige Produkte der Reaktion 54% Dibenzyläther, 12% Toluol, 9% Benzaldehyd und eine kleine Menge Methanol neben etwa 10% nichtumgesetztem Benzylmethyläther. Das sich bildende Gas bestand nur aus Dimethyläther. Formaldehyd, Methan, Äthan oder Äthylen wurden nicht nachgewiesen. Aus dem Kontakt ließ sich mit Benzol Stilben herauslösen. Das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte zueinander variierte sehr mit den Reaktionsbedingungen.

Es wurde dann ein Gemisch von Benzylalkohol und Methanol (Molverh. 1:1) mit einer Raumgeschwindigkeit von 0,28 bei 220 °C über den Kontakt L_8 geleitet. Es entstanden 36% Benzylmethyläther, 22% Dibenzyläther, 11% Dimethyläther, 13% Wasser und geringe Mengen Toluol und Benzaldehyd. Es entstehen also dieselben Reaktionsprodukte wie bei der Benzylmethyläther-Spaltung.

Katalytischer Umsatz von Benzylmethyläther mit Ammoniak

Bei einer Raumgeschwindigkeit von 0,34 wurden bei 220 °C Benzylmethyläther und Ammoniak im Molverhältnis 1:2,2 über den Kontakt L_3 geleitet. Dabei konnten etwa 10% eines Gemisches von Benzyl-, Dibenzyl- und Tribenzylamin isoliert werden, daneben kleine Mengen Wasser, Methylamin und Methanol. 80% des Äthers blieben unverändert.

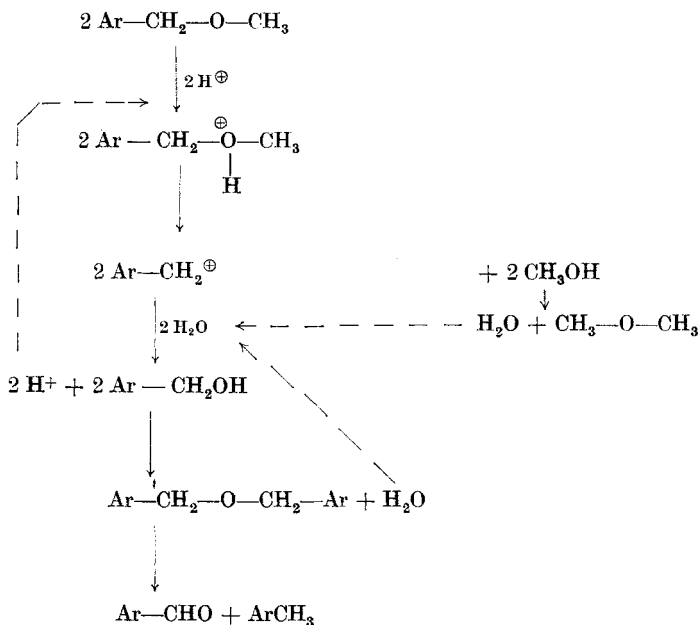
Bei einem Versuch der Umsetzung von Benzylmethyläther mit Formamid in der Gasphase wurden nur sehr kleine Mengen eines Gemisches von Nitrilen und Aminen erhalten, die Hauptmenge des Äthers setzte sich nicht um.

Umsatz von Benzylmethyläther mit Essigsäure

Da, wie sich zeigte, Moleküle mit freien Elektronenpaaren sich an den Benzylrest anzulagern vermögen, war zu erwarten, daß auch Essigsäure reagiert. Ein Gemisch von Benzylmethyläther und Eisessig bildete bei 220 °C am Kontakt 10% Benzylacetat. Dabei entstanden neben nichtumgesetzten Ausgangsstoffen Wasser, Essigsäuremethylester, Dimethyläther und Dibenzyläther in kleinen Mengen.

Reaktionsmechanismus. An der Oberfläche des „sauen“ Katalysators bilden sich zunächst durch Anlagerung von Protonen Oxonium-Addukte. Es kommt dann zu einer Spaltung des Äthers und

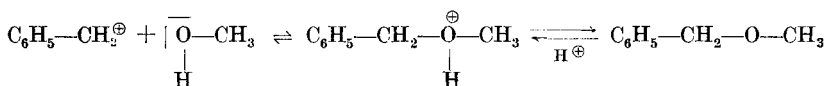
Bildung von Ionen, unter denen das Benzyl-Kation am beständigsten ist. Von diesen Ionen leiten sich alle Folgeprodukte ab, wie in dem folgenden Schema dargestellt ist:



Die katalytische Spaltung des Benzylmethyläthers besteht also

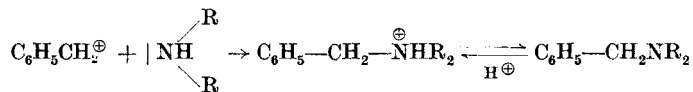
1. in der Bildung der Ionen und ihrer Reaktion untereinander,
2. in der Disproportionierung des gebildeten Dibenzyläthers.

Ähnlich der Bildung von Dibenzyläther aus Benzylalkohol verläuft die Reaktion von Benzylalkohol mit Methanol zu Benzylmethyläther:



In die Elektronenlücke des Benzylkations lagert sich das freie Elektronenpaar des Alkohols an und das entstehende Oniumaddukt geht unter Abspaltung eines Protons in den Äther über.

Analog kann der Umsatz von Benzylmethyläther mit Ammoniak oder Aminen formuliert werden, der zur Bildung der 3 möglichen Benzylamine führte:



Beschreibung der Versuche

Allgemeine Arbeitsvorschrift für katalytische Umsetzungen von Benzyläthern sowie von Alkoholen

Der Katalysator wurde zuerst bei der Temperatur, bei der der Durchsatz erfolgen sollte, so lange im sauerstofffreien Stickstoffstrom behandelt, bis kein Wasser mehr abgegeben wurde. Dann wurde durch die Dosiervorrichtung die Flüssigkeit durch eine geeichte Kapillare eingetropft. Die Höhe der Flüssigkeit in den beiden Schenkeln des U-Bogens im Zulaufrohr ließ erkennen, ob die Apparatur normal arbeitete. Absolut sauerstofffreier Stickstoff wurde so lange durchgeleitet, bis der Versuch eingelaufen war. Mitunter mußte die Reaktionstemperatur wiederholt neu einreguliert werden. Die kondensierten Flüssigkeiten wurden auf einmal oder in mehreren Zeitabschnitten entnommen und zunächst unter Normaldruck und dann im Vakuum wiederholt fraktioniert destilliert. Der Rückstand wurde besonders aufgearbeitet. Im wesentlichen handelte es sich dabei um kleine Mengen Benzoesäure und Anthracen. Erstere wurde mit 2 n NaOH extrahiert und daraus mit HCl gefällt. Das zurückbleibende Anthracen wurde aus Alkohol umkristallisiert (F. 217°) und als Pikrat (F. 139°) identifiziert. Die gebildeten Gase konnten durch Nachschaltung von Kühlfallen, geeignete Absorptionsmittel gewonnen oder in einer Gasbürette aufgefangen werden.

Methylamin wurde in Wasser absorbiert, Äthylen durch Umsatz mit Brom zu Äthylenbromid bestimmt. Dimethyläther ließ sich mittels einer Aceton-CO₂-Kühlfalle kondensieren. Der Kontakt war nach der Reaktion braun bis schwarzbraun gefärbt und je nach der Reaktionstemperatur mehr oder weniger verschmiert. Er wurde verschiedentlich zur Isolierung weiterer Mengen von Benzoesäure und Anthracen bzw. Stilben mit organischen Lösungsmitteln im Soxhlet extrahiert. Die Regenerierung des Kontaktes erfolgte, damit keine Überhitzung eintrat, im Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch bei 400 °C.

Berlin-Adlershof, Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1961.