

HANDBUCH DER KATALYSE

HERAUSGEGEBEN
VON
G.-M. SCHWAB
ATHEN

SIEBENTER BAND:
KATALYSE
IN DER ORGANISCHEN CHEMIE

SCHRIFTFÜHRUNG:
R. CRIEGEE
KARLSRUHE

ERSTE HÄLFTE



WIEN
SPRINGER-VERLAG
1943

933

ACQUIRED BY
FIAI

KATALYSE IN DER ORGANISCHEN CHEMIE

BEARBEITET VON

F. ADICKES · E. BARONI · M. BÖGEMANN · J.W. BREITENBACH
R. CRIEGEE · K. HASSE · G. JESSE · H. HOPFF · H. G. HUMMEL
F. KLAGES · W. KRABBE · J. LINDNER · E. B. MANTED
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

ERSTE HÄLFTE



WIEN
SPRINGER-VERLAG
1943

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN
COPYRIGHT 1943 BY SPRINGER-VERLAG OHG IN VIENNA
PRINTED IN GERMANY

Zur Einführung.

In vorliegendem Bande wird die Katalyse in der organischen Chemie als Sondergebiet herausgehoben und zusammengefaßt. Wenn dies eine Begründung erfordert, so kann es natürlich nicht die sein, daß die organische Katalyse etwas wesentlich anderes sei als die sonstige. Höchstens daß wir hier in zahlreicheren Fällen den molekularen Mechanismus durchschauen können, dank der gründlicheren Kenntnis der organischen Molekelstrukturen und Reaktionsweisen. Der eigentliche Grund ist aber mehr ein praktischer, der sich im Laufe der Vorarbeiten von selbst ergab: Der ausübende Organiker verlangt in einem Handbuch, seiner Arbeit entsprechend, nicht nur Gesetze und Grundlehren, sondern vor allem auch unmittelbar Beobachtungen und Methoden zu finden. Im Gegensatz zu dem übrigen Handbuch muß also hier, um Fruchtbares zu bieten, nicht der Zustand des Katalysators oder die Art seines Eingriffs oder derartiges den Leitstern bilden, sondern der Katalyseerfolg, die zu bewirkende Reaktion. So ergibt sich für diesen Band ein wesentlich abweichendes Gefüge, dessen Aufbau und Durchführung der Herausgeber natürlich in die Hand eines organischen Fachgenossen legen mußte.

Was die organische Katalyse als Sonderform des größeren Begriffs für die katalytische Erkenntnis selbst geliefert hat — und das ist nicht wenig — findet sich verstreut in allen Bänden des Handbuchs, aber füglich auch hier, ohne daß eine Wiederholung von neuem Standpunkt aus in diesem Fall ein Schaden wäre.

Athen, im Mai 1943.

G.-M. Schwab.

Herausgeber des Gesamtwerkes.

Vorwort.

Der Band VII des Handbuches wendet sich in erster Linie an den organischen Chemiker und ist daher auf dessen Bedürfnis und Verständnis zugeschnitten. Er stellt ein Informationswerk dar, das über ein bloßes Sammeln von Einzel-tatsachen auf dem Gebiet der Katalyse in der organischen Chemie hinausgeht und auch ein Bild des heutigen Standes der Theorie der Katalysatorwirkung geben soll. Da der Band ein für sich geschlossenes Ganzes bilden soll, wurden gewisse Wiederholungen gegenüber den früheren Bänden mit in Kauf genommen.

Der Begriff der Katalyse wurde dem *praktischen* Bedürfnis entsprechend möglichst weit gefaßt, und unter einem Katalysator ein Stoff verstanden, der, ohne selbst in der Bruttogleichung einer Reaktion aufzutreten, diese bezüglich Richtung oder Geschwindigkeit beeinflußt oder gar erst auslöst. Die Rolle des Lösungsmittels konnte dabei freilich meist nur gestreift werden. Über die „negative Katalyse“ und die Rolle von Inhibitoren findet sich einiges in den Abschnitten A. RIECHE und J. W. BREITENBACH; im übrigen sei auf den Artikel DUFRASSE-CHOVIS in Band II verwiesen.

Der Band, der infolge seines großen Umfanges in zwei Hälften ausgegeben werden muß, zerfällt in 3 Hauptteile. Im „*Allgemeinen Teil*“ werden gewisse, besonders wichtig erscheinende Gruppen von Katalysatoren herausgehoben und der Chemismus ihrer Wirkungsweise entwickelt. Daß hierbei im wesentlichen nur die *homogen* Katalyse berücksichtigt wurde, findet in der besonders ausführlichen Behandlung der heterogenen Katalyse in anderen Bänden des Handbuches und in dem weitgehenden Mangel *chemischer* Gesichtspunkte in diesem Teilgebiet seine Rechtfertigung. Dagegen wäre ein Artikel über die „Praxis der heterogenen Katalyse im Laboratorium“ sehr erwünscht gewesen. Leider ließ sich hierfür kein geeigneter Autor gewinnen. Einiges darüber findet sich aber in den Abschnitten E. B. MAXTED und A. PONGRATZ. Auf die Bedeutung der *Sauer-Basen-Katalysen* braucht nicht besonders hingewiesen zu werden. H. SCHMID behandelt sie in einer auch für den nicht angelsächsischen Leser geeigneten Form. Sehr wichtig erschien die Aufnahme eines Abschnittes über *Katalyse durch Komplexbildung*, da hierüber noch jede zusammenfassende Darstellung fehlte. G. HESSE hat diese Arbeit in dankenswerter Weise übernommen. Im nächsten Kapitel behandelt K. ZIEGLER die *Katalyse durch Alkalimetalle und metallorganische Verbindungen*. Auch ein Abschnitt über *Schwermetall-ionen als Katalysatoren* war zunächst vorgesehen; es zeigte sich aber, daß er inhaltlich mit demjenigen über *Autoxydation in homogener Phase* (A. SCHÖBERL) weitgehend übereingestimmt hatte, so daß darauf verzichtet werden konnte. Wichtiger erschien demgegenüber die Behandlung der *Peroxyde* und der *Organischen Katalysatoren* (aus der Feder von A. RIECHE bzw. G. TRIEM), da gerade auf diesen Gebieten die weitere Forschung sehr aussichtsreich erscheint. Die mit diesen beiden Gruppen in Zusammenhang stehende Rolle von *Radikalen* als Katalysatoren wird später in einem eigenen Abschnitt geschildert werden müssen; einstweilen ist das vorhandene Material noch zu spärlich.

Liegt im „*Allgemeinen Teil*“ der Schwerpunkt der Betrachtung auf dem Katalysator und seiner Wirkungsweise, so ist der „*Spezielle Teil*“ nach den einzelnen *Reaktionen* gegliedert. Er soll dem praktisch Arbeitenden zeigen, wie er eine bestimmte Reaktion beschleunigen oder lenken kann. Da es zwar eine Systematik der organischen Stoffe, aber noch keine allgemein anerkannte Systematik organischer *Reaktionen* gibt, wurde eine solche entwickelt, die ohne absolute Strenge dem praktischen Bedürfnis entspricht, d. h. ein leichtes Auffinden irgendeiner Reaktionsart ermöglicht. Zur Erläuterung der aus dem Inhaltsverzeichnis ersichtlichen Einteilung der Reaktionen sei noch folgendes bemerkt. Zur klaren Abgrenzung sind unter „Anlagerungsreaktionen“ nur solche verstanden, bei denen keine neue C—C-Bindung geknüpft wird. Das gleiche gilt für die „Substitution“. Alle das C-Gerüst aufbauenden Umsetzungen sind, soweit sie nicht unter die „*Polymerisation*“ fallen, in den Kapiteln VIII—X als „Kondensationen“ bezeichnet. Die Aldolkondensation und verwandte Reaktionen wurden, obwohl sie eigentlich Polymerisationen darstellen, dem allgemeinen Sprachgebrauch entsprechend in die Kondensationen eingereiht, umgekehrt die sogenannten „Mischpolymerisationen“ dem gleichen Prinzip entsprechend bei den Polymerisationen. Die „*Vulkanisation*“, die gleichzeitig Anlagerung und Polymerisation darstellt, wurde in einem eigenen Kapitel angefügt, ebenso wie die *Elementaranalyse*, die den speziellen Teil beschließt. Der Artikel von E. B. MAXTED über „*Katalytische Hydrierung*“ lag bereits 1939 druckfertig vor, da er erst für einen anderen Band bestimmt war. Nur eine Ergänzung bezüglich der stereochemischen Verhältnisse bei der Hydrierung (von H. A. WEIDLICH) erwies sich als notwendig.

Um der ständig wachsenden Bedeutung der Katalyse in der organischen Großtechnik gerecht zu werden, wurde von einem Fachmann der Industrie (H. G. HUMMEL) ein naturgemäß kurzer Überblick über dies Gebiet als *besonderer Teil* angegliedert.

Was die Behandlungsart des speziellen Teiles anbelangt, so ist es klar, daß von vornherein auf absolute Vollständigkeit (im Sinne des „Beilstein“) verzichtet werden mußte. Trotzdem wurde versucht, auch scheinbar ausgefallene Katalysen wenigstens zu erwähnen, weil diese unter Umständen Ausgangspunkte neuer wichtiger Forschungen werden können. Die Patentliteratur wurde — je nach dem Wesen des einzelnen Abschnittes und der Einstellung des Autors zu technischen Fragen — in verschiedenem Umfang berücksichtigt. Es ist natürlich anzunehmen, daß trotz eifrigen Suchens manche vielleicht auch bedeutsame katalytische Reaktion übersehen wurde; jeder Hinweis auf derartige Mängel wird von dem Herausgeber und den Autoren dankbar begrüßt werden.

An *Registern* wurden dem Band ein Sach- und ein Katalysatorenverzeichnis sowie ein Namenverzeichnis angegliedert. Den Bearbeitern der Register, vor allem E. BEHRLE, E. HACKENTHAL, H. HOMANN, R. KNOBLOCH, M. KOBEL und G. STÖGER gebührt für ihre mühevollen Arbeit besonderer Dank.

Die Planung und Fertigstellung des Bandes litt unter kriegsbedingten Schwierigkeiten verschiedenster Art. Vor allem war wegen der Arbeitsüberlastung der Mitarbeiter eine weitgehende Unterteilung des speziellen Teiles in mehr oder weniger kleine Abschnitte notwendig. Die dadurch entstandene Uneinheitlichkeit mußte mit in Kauf genommen werden. Auch durch zum Teil wiederholte Einberufungen des Schriftleiters und zahlreicher Autoren entstanden vielfach Störungen und Verzögerungen. Dank den Bemühungen des Verlages und seiner Mitarbeiter konnte das Werk trotzdem beendet werden. Möge sein Erfolg die aufgewandte Mühe und Arbeit rechtfertigen.

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 |

| Inhaltsverzeichnis. | IX |
|---|-----|
| | 206 |
| 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 | 314 |
| 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. | 479 |
| 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 |