Prom. Nr. 2837

Synthese und katalytische Reduktion von Glykolsäure und Glykolsäureestern

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

KARL EMIL FÜGER

dipl. Ing.-Chem. E.T.H.
von Mörschwil und Wittenbach (SG)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Bieler

Juris-Verlag Zürich
1959

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. A. Guyer,

möchte ich für sein mir stets entgegengebrachtes verständnisvolles Interesse herzlich danken.

Desgleichen möchte ich

Herrn Prof. Dr. A. Bieler,

dessen grosse Erfahrung für mich sehr wertvoll war, für seine Bemühungen herzlich danken.

Leer - Vide - Empty

INHALTSVERZEICHNIS

I. Teil

HERSTELLUNG VON GLYKOLSÄURE UND GLYKOLSÄUREESTERN

Theoretischer Teil — Seite

I. Vorkommen und Verwendung von Glykolsäure und Glykolsäureestern 11
II. Eigenschaften 12
III. Herstellung von Glykolsäure und Glykolsäureestern 13
1. Nach allgemeinen Methoden 13
2. Durch Carbonylierung von Formaldehyd 14
a) Allgemeines über Carbonylierung 14
1) Metallcarbonyle als Katalysatoren 15
2) Säuren als Katalysatoren 18
b) Carbonylierung von Formaldehyd 21
1) Metallhalogenide als Katalysatoren 21
2) Säuren als Katalysatoren 22

Praktischer Teil

I. Apparatives 27
II. Analytisches 27
1. Allgemeines 27
2. Bestimmung der einzelnen Verbindungen im Reaktionsprodukt 28
3. Analysengang 34
III. Präparatives 36
IV. Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser 37
1. Temperatureinfluss 37
2. Druckeinfluss 39
3. Einfluss der Anfangskonzentration an Formaldehyd 40
4. Bildung von Ameisensäure unter den Bedingungen der Glykolsäuresynthese 43
V. Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser in zwei Stufen 46
1. Temperatureinfluss 46
2. Druckeinfluss 48
3. Einfluss der Schwefelsäuremenge 49

VI. Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd und Ameisensäure 53
1. Temperatureinfluss 53
2. Druckeinfluss 55
3. Einfluss des Verhältnisses von Formaldehyd zu Ameisensäure 57
4. Zeiteinfluss 58
5. Einfluss der Schwefelsäuremenge 59
6. Dauerversuch ohne Schwefelsäure 60
7. Synthese von Glykolsäuremethylester aus Formaldehyd und Ameisensäuremethylester 61
VII. Schlussfolgerungen 62

II. Teil

KATALYTISCHE REDUKTION VON GLYKOLSÄURE UND GLYKOLSÄUREESTERN

Theoretischer Teil

I. Eigenschaften und Verwendung von Aethylenglykol 63
II. Herstellung von Aethylenglykol 65
1. Nach allgemeinen Methoden 65
2. Aus Glykolsäure und Glykolsäureestern 67
III. Reaktionsmechanismus 69
IV. Katalysatoren 70

Praktischer Teil

I. Apparatives 72
II. Analytisches 73
1. Allgemeines 73
2. Bestimmung der Reaktionsprodukte 73
III. Präparatives 75
1. Katalysatoren 75
2. Darstellung der Glykolsäureestern 77
IV. Reduktion von Glykolsäurebutylester mit Hilfe von kupferhaltigen Katalysatoren 78
1. Reduktion von Glykolsäurebutylester mit Hilfe von Raney-Nickel 80
2. Reduktion von Glykolsäurebutylester in der Gasphase über Kupfer-Chrom-Barium-Katalysatoren 81
V. Reduktion von freier Glykolsäure mit Hilfe von Ruthenium-Katalysatoren 82
1. Temperatureinfluss 82

2. Einfluss von Wasserzusatz 84
3. Druckeinfluss 85
4. Zeiteinfluss 86
5. Einfluss der Katalysatormenge 88
VI. Reduktion von Glykolsäurebutylester mit Hilfe von Ruthenium-Katalysatoren 88
1. Temperatureinfluss 89
2. Zeiteinfluss 90
VII. Einfluss der Alkoholkomponente der Ester auf die Reduktion von Glykolsäureestern mit Hilfe von Ruthenium-Katalysatoren 91

Zusammenfassung 93

Literaturverzeichnis 95

Leer - Vide - Empty

I. Teil

HERSTELLUNG VON GLYKOLSAEURE UND GLYKOLSAEUREESTERN

THEORETISCHER TEIL

I. Vorkommen und Verwendung von Glykolsäure und Glykolsäureestern

Glykolsäure oder Oxyessigsäure entspricht der Formel CH_2OH-COOH und ist das erste und einfachste Glied in der Reihe der Oxycarbonsäuren. Strecker stellte sie 1848 erstmalig her durch Behandeln von Glycin mit Salpetersäure. 1851 wurde sie durch Sokolov und Strecker charakterisiert und von Laurent benannt.

Glykolsäure findet sich in Spuren oder geringen Mengen im Safte des Zuckerrohrs, in dem sie 75-80% der Gesamtacidität bedingt, in der Zuckerrübe, in unreifen Weintrauben und daher gelegentlich auch im neuen Wein, ferner in den grünen Blättern des wilden Weins sowie im Waschwasser der rohen Schafwolle. Im ersten Weltkrieg wurde Glykolsäure bereits als Ersatz für Wein- und Zitronensäure in Limonaden, Backpulvern und Kunsthonig empfohlen. Für Lebensmittel ist ihre Anwendung jedoch insofern nicht unbedenklich, als sie im Stoffwechsel unter Umständen in die giftige Oxalsäure übergehen kann. Technische Verwendung findet die Glykolsäure in der Zeugdruckerei, in Färbereien zur Farbstoff-Fixierung und als Beize. Ausgedehnte Verwendung findet sie in der Lederindustrie zur Entkalkung, als Zusatz bei der Chromgerbung und der Gerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen sowie beim Zurichten und Färben der Felle. Weitere Anwendungsgebiete sind die Metallputz- und Rostentfernungsmittel. Natriumglykolat schliesslich ist ein Bestandteil des Eisenoxydulsalz-Entwicklers.

Glykolsäureester finden besonders Verwendung als Lösungsmittel für Nitro- und Acetylcellulose, Harze usw. und als Weichmachungsmittel für Lacke.

II. Eigenschaften

Glykolsäure bildet farblose, nichtflüchtige Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 79°C. Bei geringer Unterkühlung der Schmelze entsteht eine sehr instabile Form vom Schmelzpunkt 63°C. Die instabile Form wandelt sich leicht in die stabilere um. In Wasser, Alkohol, Aceton und Aethylacetat und Aether ist sie leicht löslich. Ihre Salze, die Glykolate sind meist in Wasser löslich, schwerer löslich sind das Kupfersalz und das Calciumsalz.

Glykolsäure ist eine schwache, einbasische Säure, steht hinsichtlich ihrer Acidität zwischen Essig- und Ameisensäure und lässt sich gegen Phenolphthalein mit Natronlauge titrieren. Sie besitzt nicht nur die Eigenschaften einer Säure so z.B. bei der Bildung von Salzen, Estern, Amiden usw. sondern durch ihre Oxygruppe auch die Eigenschaften eines Alkohols und kann Ester, Acetale, Aether usw. bilden. Beim trockenen Erhitzen (Destillation im Vakuum) spaltet sich Wasser ab unter Bildung von:

$\begin{array}{l} CH_2\text{-}O\text{-}CO \\ \vert \qquad\quad \vert \\ CO\text{-}\ O\text{-}CH_2 \end{array}$	$H(OCH_2\text{-}CO)_xOH$	$(CH_2O)_n + xH_2O$	$\begin{array}{l} \diagup CH_2\text{-}COOH \\ O \\ \diagdown CH_2\text{-}COOH \end{array}$
Glykolid	Polyglykolid	Polyoxymethylen	Diglykolsäure

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen Formaldehyd und Ameisensäure, während sich bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Bleioxyd und Wasser Glyoxylsäure (CHO-COOH) und Oxalsäure bilden. Bei Behandlung mit Zink und Schwefelsäure wird Glykolsäure vollständig zu Essigsäure reduziert.

III. Herstellung von Glykolsäure und Glykolsäureestern

1. Nach allgemeinen Methoden

a) Glykolsäure

Die erstmalige Darstellung von Glykolsäure erfolgte im Jahre 1848 durch A. Strecker bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Glykokoll[1]. Sie entsteht bei der Oxydation von Aethylalkohol mit Salpetersäure[2] und ist daher auch in den Mutterlaugen von der Darstellung des Knallquecksilbers enthalten[3]. Glykolsäure entsteht bei der Oxydation von Glykol, Glycerin und verschiedener Zucker, z.B. von Arabinose, mit Kupferhydroxyd und Natronlauge[4], von Glykose mit Wasserstoffsuperoxyd und etwas Ferrosulfat[5], von Mannose mit Kupferhydroxyd und Natronlauge[6], von Galaktose mit Kupferhydroxyd in wässriger oder alkalischer Lösung[7], von Fructose mit Sauerstoff oder Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung[8], mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von etwas Ferrosulfat[9], mit Kupferoxyd in wässriger oder alkalischer Lösung[10] oder mit Salpetersäure[11], von Milchzucker[12], Maltose[13], und Rohrzucker[14] mit Kupferhydroxyd in wässriger oder alkalischer Lösung. Glykolsäure bildet sich beim längeren Kochen von Glykolid mit Wasser[15]. Durch Verkochung von Diazoessigsäure mit Wasser entsteht Glykolsäure[16]. Als Nebenprodukt entsteht sie bei der Oxydation von Acetylen mit Sauerstoff durch Einleiten der gekühlten Gase in Sodalösung[17]. Aethylentetrachlorid und Trichloräthylen geben bei der Verseifung mit Alkalien oder Erdalkalien, besonders in Gegenwart von Kupfersalzen, Glykolsäure[18]. Durch Erhitzen von Essigsäure als wässrige Cupriacetatlösung mit einer Erdalkaliacetatlösung auf 180°C in einem Autoklaven entsteht in guter Ausbeute das Glykolat[19]. Bei der Oxydation von Glykol mit Salpetersäure entsteht Glykolsäure[20] wie auch bei längerem Kochen mit Quecksilberoxyd und Barytwasser[21]. Die Behandlung von Glyoxyl mit Alkalien in der Kälte[22] oder die Oxydation mit Salpetersäure[23] liefert Glykolsäure. Glyoxylsäure gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickelpulver unter Druck bei 100°C Glykolsäure[24]. Sie entsteht unter anderem auch beim Erhitzen von Paraformaldehyd mit wenig konz. Schwefelsäure im Autoklaven auf 115°C [25].

Aus Formaldehydlösung entsteht bei der Einwirkung von Alkali- bzw. Erdalkalicyanid das Alkali- bzw. Erdalkalisalz der Glykolsäure[26], [27]. Das Nitril der Glykolsäure, welches beim Erwärmen mit Salpetersäure in diese übergeht, entsteht aus Formaldehydlösung und Blausäure[28].

Eine gewisse Bedeutung hat die Herstellung von Glykolsäure aus Monochloressigsäure. Sie entsteht beim Kochen von Monochloressigsäure mit Wasser[29], beim Er-

hitzen mit Alkalien in konz. wässriger Lösung[30], beschleunigt durch Zusatz von Silberoxyd oder Kupfer(II)-oxyd[31], und beim Erhitzen mit Erdalkalien, besonders Bariumcarbonat[32].

Aus Oxalsäure kann Glykolsäure gewonnen werden durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure sowie mit Chrom(II)-sulfat-Lösung unter langsamem Zusatz von Ammoniak in einer Wasserstoff-Atmosphäre[33].

Von technischer Bedeutung ist die elektrolytische Reduktion der Oxalsäure an Bleielektroden[34]. Da Oxalsäure durch Kalischmelze von Sägemehl leicht zugänglich ist, bestehen für dieses Verfahren keine Rohstoffschwierigkeiten.

b) Glykolsäureester

Glykolsäureester entstehen durch Veresterung der Carboxylgruppe der Glykolsäure mit einem Alkohol, so z.B. durch Kochen mit absolutem Alkohol, der 1% Salzsäure enthält[35], durch Kochen mit absolutem Alkohol und entwässertem Kupfersulfat [36], durch Kochen mit der dreifachen Menge 10%iger alkoholischer Schwefelsäure[37]. Die Veresterung mit einem Alkohol wird auch unter Druck, nach vorangehender partieller Dehydratisierung der Glykolsäure ausgeführt[38].

Durch Behandeln des Natriumsalzes der Monochloressigsäure unter Druck mit einem Alkohl, entsteht der entsprechende Glykolsäureester[39]. Die Reaktion von Formaldehyd mit Cyanwasserstoffsäure gibt Glykolsäurenitril, das nach Verseifung mit Natronlauge, mit einem Alkohol verestert werden kann[40]. Von technischer Bedeutung ist die Reduktion von Oxalsäurediäthylester bei 200-220°C in der Gasphase über einem Kupfer-Chrom-Katalysator zu Glykolsäureäthylester[41].

2. Durch Carbonylierung von Formaldehyd

a) Allgemeines über Carbonylierung

Der Begriff der Carbonylierung wurde von W. Reppe[42] geprägt. Man versteht darunter die Anlagerung von Kohlenoxyd an organische Verbindungen in Anwesenheit von Metallcarbonylen, von Metallcarbonylwasserstoffen oder von Säuren als Katalysatoren. Zu den Carbonylierungsreaktionen zählt man u.a. die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an Acetylen und Olefine bzw. von Kohlenoxyd an Alkohole und Aether.

1. Metallcarbonyle als Katalysatoren

Olefine

Die Anlagerung von Kohlenoxyd und von Verbindungen mit reaktionsfähigen (aciden) Wasserstoffatomen an Olefine und deren Abkömmlinge führt zu Carbonsäuren und deren Derivaten. Aethylen reagiert z. B. nach:

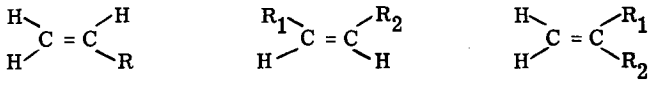
$$CH_2 = CH_2 + CO + HOH \longrightarrow CH_3 - CH_2 - COOH$$

$$CH_2 = CH_2 + CO + ROH\ (SH) \longrightarrow CH_3 - CH_2 - COOR\ (SH)$$

$$CH_2 = CH_2 + CO + RCOOH \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CO.O.CO.R$$

Als Katalysator verwendet man carbonylbildende Metalle, in den meisten Fällen Nickel und deren Salze, welche unter den Reaktionsbedingungen (200-300°C und Kohlenoxyddrucke von 100 bis 300 at) in Carbonyle übergehen und während der Reaktion in den Umsetzungsprodukten gelöst oder gasförmig vorliegt.

Die Anlagerung von Kohlenoxyd und Verbindungen mit acidem Wasserstoff kann nur an solche C=C-Bindungen erfolgen, die noch freie Wasserstoffatome tragen, wie bei den Gruppierungen:



I II III

Olefine vom Typus III benötigen ausser dem Metallcarbonyl noch Halogen bzw. Halogenide carbonylbildender Metalle als Katalysatoren. Die Wirksamkeit nimmt vom Jodid zum Chlorid stark ab.

Typus I liefert bei der Carbonylierung gleichzeitig in etwa gleichem Ausmass unverzweigte und α-methylverzweigte Carbonsäuren. Durch Metallhalogenidzusatz bleibt die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes unverändert.

Aus Typus II entstehen folgende zwei Carbonsäuren:

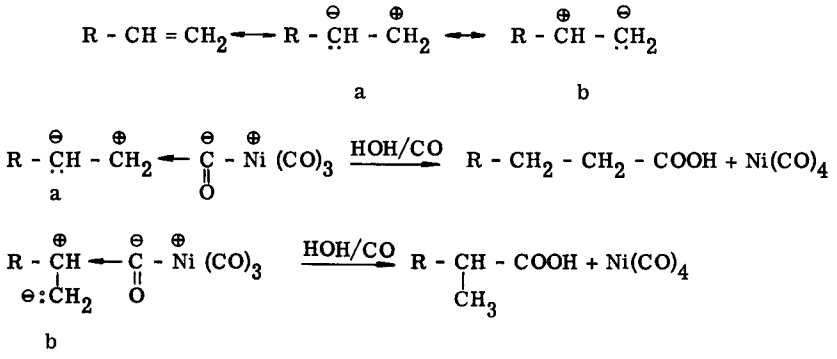
$$R_1 - CH = CH - R_2 \longrightarrow R_1 - CH_2 - \underset{COOH}{CH} - R_2$$

$$R_1 - CH = CH - R_2 \longrightarrow R_1 - \underset{COOH}{CH} - CH_2 - R_2$$

An der Doppelbindung verzweigter Olefine (Typus III) erfolgt die Anlagerung zu 90% in α-Stellung und nur zu 10% in β-Stellung (Trialkylessigsäure).

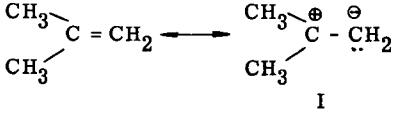
Reaktionsmechanismus[43)]

Die gleichzeitige Anlagerung von Kohlenmonoxyd und von Verbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen an Olefine mit Nickelcarbonyl als Katalysator, die sich in Abwesenheit von Säuren und Halogenverbindungen durchführen lässt, kann im Falle von Wasser als anzulagernder Verbindung wie folgt formuliert werden:

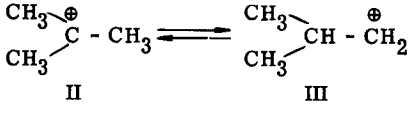


Die Carbonylierung von unsymmetrischen Dialkyläthylenen, z.B. von Isobutylen, gelingt nur mit sehr geringer Reaktionsgeschwindigkeit und minimalen Ausbeuten. In Anwesenheit von Halogeniden, z.B. Nickeljodid, erhält man jedoch mit guter Ausbeute (85%) Isovaleriansäure neben ca 15% Trimethylessigsäure.

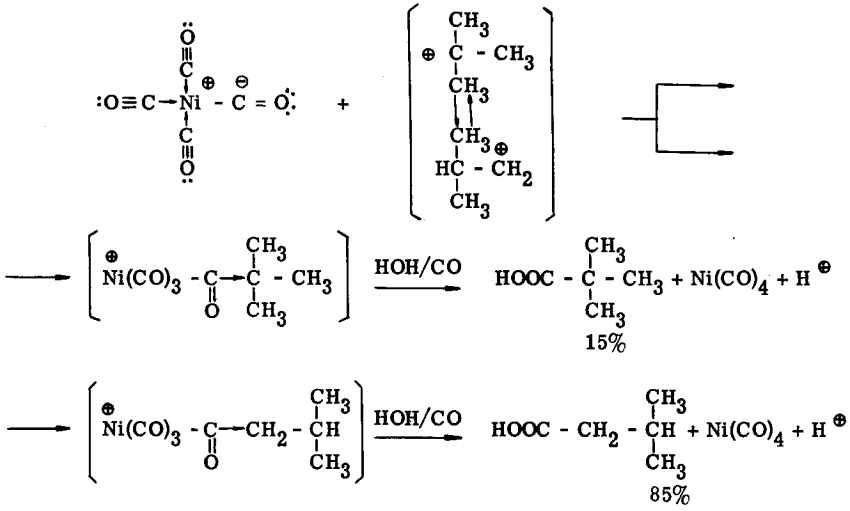
Die Gründe für dieses abweichende Verhalten finden ihre Erklärung in der Polarisation des Isobutylens, die vorwiegend nach Formel I erfolgt:



Durch Anlagerung von intermediär entstehendem Jodwasserstoff (siehe Reaktionsmechanismus der Carbonylierung der Alkohole und Aether) entstehen primäre und tertiäre Alkylkationen, die einem Isomerisierungsgleichgewicht unterliegen:



Kation III ist aus sterischen Gründen für eine Anlagerungsreaktion wesentlich besser geeignet. Es wird deshalb schneller reagieren und damit aus dem Gleichgewicht treten.



Alkohole und Aether

Alkohole und Aether werden mit carbonylbildenden Metallen oder deren Verbindungen nur in Anwesenheit von Halogenverbindungen als Katalysator carbonyliert. Am wirksamsten erwiesen sich Jodide. Die Reaktion erfordert Temperaturen von 250 bis 290°C und Kohlenoxyddrucke von 100 bis 300 at.

$$ROH + CO \longrightarrow RCOOH$$
$$ROR' + CO \longrightarrow RCOOR'$$
$$ROR' + 2\,CO + HOH \longrightarrow RCOOH + R'COOH$$

Reaktionsmechanismus[44)]

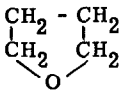
Die Jodide werden mit Kohlenmonoxyd und Wasser zu Jodwasserstoffsäure umgesetzt, der zum Teil mit Nickelcarbonyl unter Entstehung von Wasserstoff Nickeljodid zurückbildet. Diese Nebenreaktion entspricht der Konvertierung eines Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisches.

Startreaktion	$NiJ_2 + 5\,CO + HOH$	$\longrightarrow$	$Ni(CO)_4 + CO_2 + 2\,HJ$
Nebenreaktion	$Ni(CO)_4 + 2\,HJ$	$\longrightarrow$	$NiJ_2 + 4\,CO + H_2$
	$CO + HOH$	$\longrightarrow$	$CO_2 + H_2$

Der Hauptteil des intermediär auftretenden Jodwasserstoffs reagiert mit den Alkoholen oder Aethern unter Bildung von Jodalkylen, die auch direkt aus Nickeljodid und Alkohol entstehen können, z.B.:

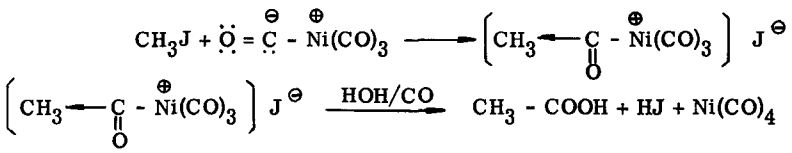
$$CH_3OH + HJ \longrightarrow CH_3J + HOH$$

$$CH_3OH + NiJ_2 + 5\,CO \longrightarrow Ni(CO)_4 + CO_2 + CH_3J + HJ$$



$$+ \; HJ \longrightarrow HO.(CH_2)_4.J$$

Die Halogenalkyle setzen sich mit Kohlenoxyd und Wasser in Gegenwart von Nickelcarbonyl zu Carbonsäuren um.



Der frei werdende Jodwasserstoff wirkt sofort wieder veresternd auf freien Alkohol, so dass für den Ablauf der Reaktion nur eine gewisse Menge Halogenwasserstoff erforderlich ist, der fortlaufend verbraucht und regeneriert wird.

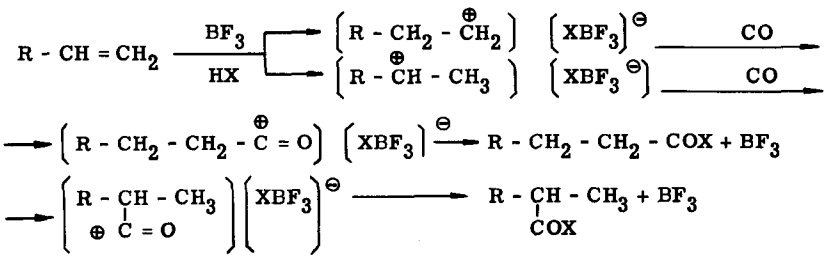
2. Säuren als Katalysatoren

Olefine

Von der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an Olefinkohlenwasserstoffe handeln zahlreiche Patentschriften der E.I. du Pont de Nemours[45]. Kennzeichnend für die darin beschriebene Arbeitsweise sind Temperaturen zwischen 200 und 350°C und sehr hohe Kohlenoxyddrucke, meist über 500 bis 1000 at. Es werden saure Katalysatoren beschrieben wie Borfluorid, Phorphorsäure, Heteropolysäuren, Metallhalogenide, die als solche in verdünnter Lösung oder auf grossoberflächigen Trägern zur Anwendung gelangen.

Reaktionsmechanismus[46]

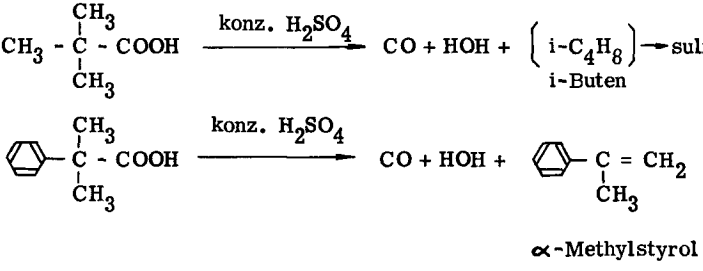
Diese Reaktionen verlaufen vermutlich über einen kryptoionischen Mechanismus unter intermediärer Bildung von Carboniumionen:



je nachdem ob Anlagerung von Wasser oder Alkohol vorliegt, ist X = OH bzw. OR.

Die Methode mit wässrigem, saurem Katalysator hat keine technische Bedeutung erreicht. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der Arbeitsweise von H. Koch[47]. Hier ist konz. Schwefelsäure bzw. wasserfreie, Borfluorid in komplexer Bindung enthaltende Säure der bevorzugte Katalysator. Als Reaktionsbedingungen werden Temperaturen zwischen 0 und 70°C und Drucke von 1 bis 100 at angegeben, wobei sich aber die überwiegende Mehrzahl der untersuchten Olefine durchwegs schon bei Raumtemperatur und geringem Ueberdruck zu Carbonsäuren umsetzen lassen. Die Erklärung für die überraschend grosse Reaktionsfähigkeit liegt darin, dass man die beiden Reaktionspartner Kohlenoxyd und Wasser nicht gleichzeitig, sondern erst nacheinander auf das Olefin einwirken lässt.

Der umgekehrte Vorgang, die Zerlegung von Carbonsäuren mit konz. Schwefelsäure in Olefin, Kohlenoxyd und Wasser wurde schon 1907 von A. Bistrzycki und L. Mauron[48] beschrieben. Sie fanden, dass der Zerfall von Trimethylessigsäure in konz. Schwefelsäure bei 85 bis 90°C vor sich geht, während die Spaltung von Phenyldimethylessigsäure schon bei Raumtemperatur beginnt:



L. P. Hammett und H. P. Treffers[49] konnten nachweisen, dass beim Auflösen sterisch gehinderter Carbonsäuren in konz. Schwefelsäure nicht nur die übliche Anlagerung des Protons an die organische Säure erfolgt, sondern sich daraus unter Wasser-Abspaltung ein positiv geladenes Acyl-Ion bildet:

$$RCOOH + H_2SO_4 \rightleftharpoons R - COOH_2^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$$

$$RCOOH_2^{\oplus} + H_2SO_4 \rightleftharpoons R - CO^{\oplus} + OH_3^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$$

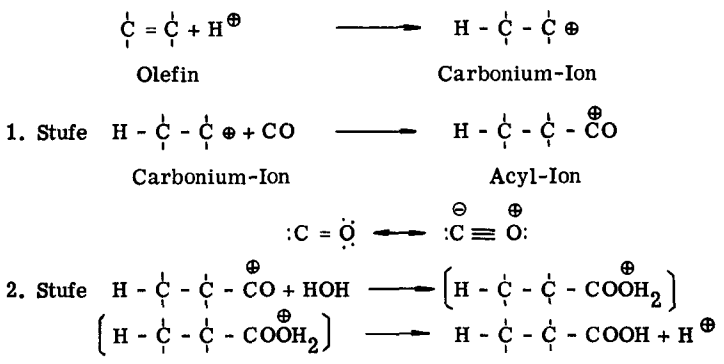
$$RCOOH + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons R - CO^{\oplus} + OH_3^{\oplus} + 2HSO_4^{\ominus}$$

Durch Zugabe von Wasser wird die ursprüngliche Säure wieder zurückgebildet. Diese Tatsache benützte M. S. Newman[50] um auch sterisch gehinderte Säuren in 100%iger Schwefelsäure zu verestern:

$$R - CO^{\oplus} + R' - OH \rightleftharpoons R - COOR' + H^{\oplus}$$

Reaktionsmechanismus

Der Reaktionsmechanismus der Carbonsäure-Synthese in zwei Stufen wird von H. Koch[46] wie folgt formuliert:



Ein aus dem Katalysator (z.B. konz. Schwefelsäure oder $H(BF_3)OH$) stammendes Proton lagert sich an das Olefin an unter Bildung eines Carbonium-Ions. An dieses lagert sich dann, und zwar nur in Abwesenheit von freiem Wasser, das Kohlenoxyd an, wobei ein Acyl-Ion entsteht.

Um aus der Vorstufe der gewünschten Carbonsäure diese selbst zu erhalten, erfolgt in der zweiten Stufe die Zugabe des Wassers. Wahrscheinlich durchläuft die Reaktion die in Klammern stehende ionisierte Form der Säure aus der dann zum Schluss noch das Proton abgespaltet wird.

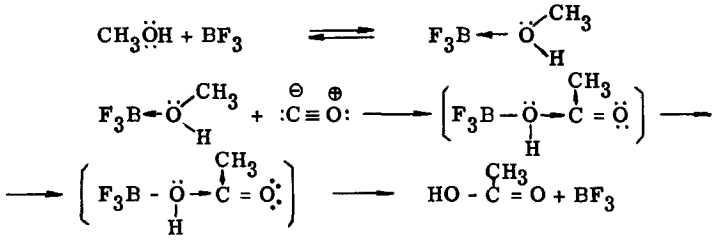
Das primär entstandene Carbonium-Ion kann mit einem weiteren Olefin-Molekül reagieren, welches seinerseits ähnlich weiterreagiert, unter Bildung von Polymerisationsprodukten. Andererseits kann das Carbonium-Ion, besonders bei höheren Olefinen, leicht isomerisieren. So erklären sich die Polymerisation und Isomerisation des Olefins unter Bildung von höheren Carbonsäuren. Diese Nebenreaktionen werden jedoch bei zunehmendem Kohlenoxyddruck zurückgedrängt.

Alkohole und Aether

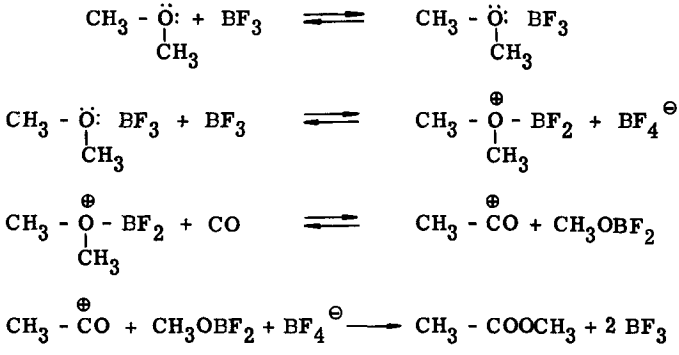
Die Anlagerung von Kohlenoxyd an Alkohole und Aether mit sauren Katalysatoren (Phosphorsäure, Borfluorid, Heteropolysäuren u.a.) ist Gegenstand zahlreicher Patentschriften[45]. So wird sie bei den Olefinen bei Temperaturen von 200 bis 400°C und hohen Drucken (700 at) durchgeführt.

Reaktionsmechanismus

Der Reaktionsmechanismus für Alkohole[51] verläuft vermutlich über folgende Komplexverbindungen:



Für Aether wird er wie folgt formuliert[52]:



b) Carbonylierung von Formaldehyd

1. Metallhalogenide als Katalysatoren

Die katalytische Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an Formaldehyd kann mit Hilfe von Metallkatalysatoren erfolgen. In der Literatur wird jedoch nur die Verwendung von Metallhalogeniden als Katalysator erwähnt.

S. K. Bhattacharyya und D. Vir[53] haben die Carbonylierung von Formaldehyd zu Glykolsäure unter Verwendung von Nickel, Kobalt und Eisenkatalysatoren auf Trägern bei 150 bis 275°C und Drucken von 100 bis 600 at untersucht. Sie fanden, dass sich die Metallhalogenide in der Reihenfolge Ni > Co > Fe und J > Br > Cl katalytisch wirksam verhalten. Als Trägermaterial erwies sich Silicagel am geeignetsten. Sie untersuchten die Wirkung von Versuchstemperatur, Druck, Katalysatorkonzentration, Reaktionsdauer, Formaldehydkonzentration usw. Als Reaktionsprodukte fanden sie, nebst Glykolsäure, Ameisensäure und Kohlendioxyd. Die Autoren vermuten, dass unter Synthesebedingungen folgende Reaktionen stattfinden können:

Hauptreaktion:	$CH_2O + CO + HOH$	$\longrightarrow$	$CH_2OH - COOH$
Nebenreaktionen:	$CO + HOH$	$\longrightarrow$	$CO_2 + H_2$
	$CH_2O + H_2$	$\longrightarrow$	CH_3OH
	$CO + HOH$	$\longrightarrow$	$HCOOH$
	$2\ H_2 + CO$	$\longrightarrow$	CH_3OH
	$2\ CO$	$\longrightarrow$	$CO_2 + C$
	CH_2O	$\longrightarrow$	$CO + H_2$
	$CH_2OH - COOH$	$\longrightarrow$	$CH_2O + CO + HOH$
	$CH_2OH - COOH$	$\longrightarrow$	$CH_3OH + CO_2$

Da kein freier Wasserstoff nachgewiesen wurde, scheint dieser sofort mit Formaldehyd zu Methanol weiter zu reagieren. Die Zersetzung von Glykolsäure und von Formaldehyd unter Reaktionsbedingungen ist viel geringer als die Umsetzung von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd.

Bei Verwendung von Nickeljodid (88,9%) auf Silicagel als Träger sind die günstigsten Reaktionsbedingungen: 200°C, 600 at Kohlenoxyddruck und 3 Stunden Reaktionsdauer. Der vorgelegte Formaldehyd reagiert zu 47%, und zwar zu 42,5% Glykolsäure, 2,2% Ameisensäure und 2,3% Methanol. Die Umwandlung von Kohlenoxyd in Kohlendioxyd erfolgte zu 18,9%. Mit Kobaltjodid- und Eisenjodid-Katalysatoren verläuft die Reaktion ungünstiger.

2. Säuren als Katalysatoren

Die Literatur über die Carbonylierung von Formaldehyd beschränkt sich auf wenige Patente, wobei anorganische Säuren und Salze sowie organische Säuren als Katalysatoren angegeben werden. So entsteht nach British Celanese Ltd.[54] Essigsäure aus wässriger Formaldehydlösung bei Behandlung unter 100 bis 300 at Kohlenoxyddruck bei 300 bis 400°C, mit Kupfer und Kupferverbindungen als Katalysator, oder mit anorganischen Säuren zusammen mit einem oder mehreren Aktivatoren[55].

Von E. I. du Pont de Nemours stammen seit 1938 die folgenden Patentschriften:

Herstellung von Glykolsäure:

$$CH_2O + CO + HOH \longrightarrow CH_2OH - COOH$$

E.I. du Pont de Nemours (D.J. Loder)	A.P. 2 152 852 (1939) E.P. 508 383 (1939)
E.I. du Pont de Nemours (A.T. Larson)	A.P. 2 153 064 (1939)

E.I. du Pont de Nemours (M.T.Shattuck)	A.P. 2 443 482 (1948) DBP 829 594 (1950)
E.I. du Pont de Nemours	DRP 709 983 (1941) F.P. 831 474 (1938)

Herstellung von Glykolsäureestern:

$$CH_2O + CO + ROH \longrightarrow CH_2OH - COOR$$

E.I. du Pont de Nemours (D.J. Loder) A.P. 2 211 625 (1940)
E.P. 534 697 (1937)

$$CH_2O + HCOOR \longrightarrow CH_2OH - COOR$$

E.I. du Pont de Nemours (F.T.Flaherty) A.P. 2 211 693 (1940)

$$CH_2OH - COOH + ROH \longrightarrow CH_2OH - COOR + HOH$$

E.I. du Pont de Nemours E.P. 552 083 (1941)

Nach allen Publikationen über die Glykolsäureherstellung wird vorwiegend zwischen 140 und 225°C während 1 Stunde und mit Kohlenoxyddrucken von 5 bis 1500 at gearbeitet. Als Katalysatoren werden angegeben: Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Bortrifluorid, anorganische saure Salze (z.B. Kaliumbisulfat) sowie Ameisen-, Essig- und Glykolsäure und andere organische Säuren.

Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise nach M.T. Shattuck[56] wird der Formaldehyd periodisch in das Reaktionsgemisch eingeführt, wobei die Konzentration von Formaldehyd im Gemisch unter dem Wert liegt, bei dem sich unerwünschte Mengen an Nebenprodukten (Methylformiat und andere) bilden können. Die Formaldehydkonzentration in der Reaktionszone soll immer höchstens 6-10% und mindestens 0,05-1,5%, bezogen auf die Gesamtmenge des Reaktionsgemisches, betragen.

Die Herstellung von Glykolsäureester erfolgt nach D.J. Loder[57] durch Umsetzung eines Alkohols mit Formaldehyd und Kohlenoxyd zwischen 125 und 225°C unter 5 bis 1500 at Druck in Gegenwart von 0,02-0,15 Mol Schwefelsäure auf jedes Mol Formaldehyd als Katalysator. Als solche eignen sich allgemein saure Verbindungen. Als geeignete Alkohole werden angegeben: Methanol, Aethanol, n- oder i-Propanol, n- oder i-Butanol, Amyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, Octyl-, Nonyl-, und Benzylalkohol. Auch mehrwertige Alkohole, z.B. Aethylenglykol, sollen geeignet sein.

Nach einem Patent von F.T. Flaherty[58] soll es möglich sein, aus Formaldehyd und Ameisensäureester in Gegenwart saurer Katalysatoren Glykolsäureester herzustellen. Als Katalysatoren sollen sich eignen: Glykol-, Ameisen-, oder Essig-

säure, Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Borfluorid und ähnliche Verbindungen. Als Reaktionsbedingungen werden Temperaturen von 30 bis 175°C und Druck zwischen 5 und 1500 at angegeben. Nach Angaben des Autors eignen sich für die Reaktion ausser Formaldehyd auch seine Acetale, z.B. der Dimethyl-Aether, der Methyl-Aethyl-Aether, der Diäthyl-Aether, der Aethyl-Propyl-Aether und der Dipropyl-Aether des Methylenglykols. Der bevorzugte Temperaturbereich soll dann zwischen 125° und 200°C betragen.

Die Veresterung von Glykolsäure erfolgt nach E.I. du Pont de Nemours[59] mit Vorteil durch vorhergehende Dehydratation der Glykolsäure bis zu einer Acidität von 104 bis 113%. Die Reduktion erfolgt bei 200 bis 230°C unter einem Druck von 15 bis 70 at.

S. Kodama und Y. Takezaki[60] untersuchten die Bildung von Glykolsäure aus wässriger Formaldehydlösung in Gegenwart von Schwefelsäure in einem Schüttelautoklaven bei 180°C während 4 Stunden unter 900 bis 950 at Kohlenoxyddruck. Die besten Ausbeuten (über 90%) sollen erzielt worden sein bei 180°C, 1360 at Enddruck während 4 Stunden mit 1,66 Mole Formaldehyd pro Liter Anfangskonzentration und n-Schwefelsäure als Katalysator.

In all den bisher erwähnten Arbeiten zur Herstellung von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser, katalysiert durch Schwefelsäure, wird mit verdünnter wässriger Säure als Katalysator gearbeitet. Es fällt auf, dass die Anwendung von extrem hohen Drucken von über 900 at notwendig ist, um auch nur verhältnismässig geringe Ausbeuten zu erzielen. Ganz ähnliche Verhältnisse hatte man bei der Carbonsäuresynthese aus Olefin, Kohlenoxyd und Wasser. Es wurde ebenfalls in wässriger Lösung gearbeitet mit Hilfe der gleichen, sauren Katalysatoren und unter sehr hohem Kohlenoxyddruck bis zu 1000 at. Die Verfahren haben aber keine technische Bedeutung erlangt. Durch das Arbeiten in zwei Stufen mit Schwefelsäuremonohydrat nach H. Koch[47] wurden ausgezeichnete Ausbeuten bei überraschend milden Bedingungen (20 bis 100 at, 0° bis 50°C) erzielt. Die Synthese von Glykolsäure in Schwefelsäuremonohydrat in zwei Stufen ist in der Literatur unbekannt. Aus den oben erwähnten Tatsachen ist zu erwarten, dass eine solche Synthese mit Formaldehyd durchaus möglich sein sollte. Bei der Kohlenoxydanlagerung sowohl an Olefine wie auch an Alkohole und Aether spielt die Polarität bzw. Polarisierbarkeit der C=C- und C-O-Bindung eine wesentliche Rolle. In Tabelle 1 seien einige elektrische Momente aus der Literatur[61] zusammengestellt.

Tabelle 1

Elektrische Momente einiger Verbindungen (25°C)

Verbindung	$\mu . 10^{18}$ ($g^{1/2} cm^{5/2} sec^{-1}$)
Aethylen	0
Propylen	0,35
α-Butylen	0,30
Isobutylen	0,49
Dimethyläther	1,30
Methanol	1,68
Aethanol	1,70
Formaldehyd	2,27
Acetaldehyd	2,49

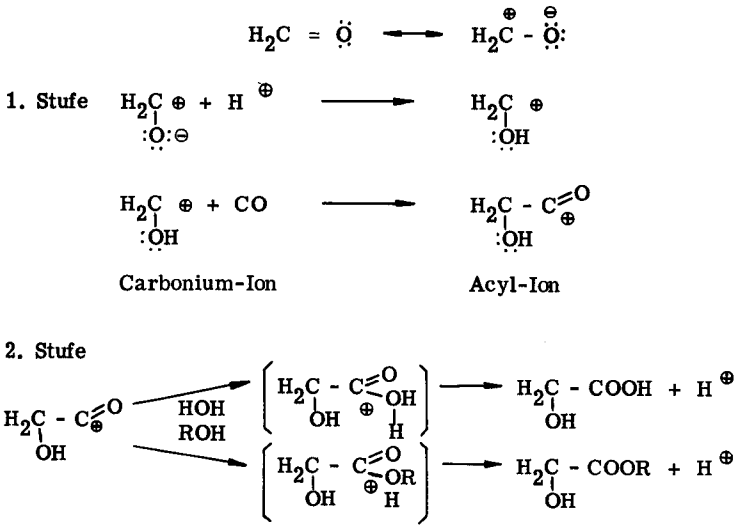
Vergleicht man die elektrischen Momente verschiedener Verbindungen, so stellt man fest, dass sie bei den Alkoholen und Aethern grösser sind als bei den Olefinen. Noch grösser werden sie bei den Aldehyden.

Die Zersetzung von Paraformaldehyd in Gegenwart von konz. Schwefelsäure wurde von D. L. Hammick und A. R. Boeree[25] untersucht. Sie behandelten 100 Teile Paraformaldehyd mit 10 Teilen konz. Schwefelsäure in einem Autoklaven bei 115°C während 4½ Stunden. Es entwickelte sich Kohlenoxyd. Im Reaktionsprodukt fanden sie 20-22 Teile Glykolsäure, Methylformiat, Methanol und Ameisensäure die nach der Cannizzaro-Reaktion entstanden sein sollten. Die Entstehung von Glykolsäure erklären sie als eine Aldolkondensation zwischen Formaldehyd und Ameisensäure, die wie folgt formuliert wird:

$$H.CHO + HO.CHO \longrightarrow CH_2OH - COOH$$

Der Reaktionsmechanismus der Glykolsäuresynthese aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser in zwei Stufen in Gegenwart von Schwefelsäuremonohydrat lässt sich wie folgt erklären: Die Carbonylgruppe des Formaldehyds besitzt ein leicht polarisierbares, bewegliches π-Elektronensystem, welches in der 1. Stufe ein Proton von der Schwefelsäure aufzunehmen vermag. Das Kohlenoxyd besitzt am Kohlenstoffatom einsame Elektronenpaare und vermag diese in die Oktettlücke des positiv geladenen Kohlenstoffatoms des Formaldehyds unter Bildung eines Acyl-Ions einzulagern. In der

zweiten Stufe erfolgt die Zugabe von Wasser bzw. Alkohol zur Bildung der Glykolsäure bzw. Glykolsäureester. Wahrscheinlich durchläuft die Reaktion die eingeklammerten Formen der Säure bzw. des Esters, welche dann noch ein Proton abspalten.



PRAKTISCHER TEIL

I. Apparatives

Als Reaktionsgefässe dienten Drehautoklaven aus V4A-Stahl mit Glaseinsätzen. Für die Versuche bis zu 500 at, 300°C diente ein Autoklav mit verschraubbarem Ueberwurfverschluss von 470 ccm Inhalt. Für die Versuche bei höherem Druck verwendete man einen Autoklav aus V4A-Stahl mit selbstdichtendem Verschluss (1000 at, 300°C) von 480 ccm Inhalt. Am unteren Ende hatten beide Autoklaven einen Thermoelementstutzen. Das obere Ende wurde mit einem Manometer für 450 at bzw. 1000 at Betriebsdruck und einem Nadelventil versehen. Die Beheizung des Autoklaven erfolgte mit einem elektrischen Mantelofen, der aus zwei Teilen bestand, von denen die obere Hälfte aufklappbar war. Der Ofen mit dem darin befindlichen Autoklaven war in schiefer Stellung. Die Messung der Temperatur erfolgte mittels eines Thermoelementes an einem Kontaktmillivoltmeter, das gleichzeitig die Heizung für eine beliebige eingestellte Temperatur entsprechend steuerte. Der Autoklav wurde von einem Elektromotor mit 85-90 Touren pro Minute in Drehbewegung versetzt.

Die Ausgangsprodukte wurden in den Glaseinsatz des Autoklaven eingefüllt, der Autoklav verschlossen, 2-3 mal mit 25-30 at Kohlenoxyd gespült und ein bestimmter Anfangsdruck eingepresst. Anschliessend wurde während 1/2 bis 3/4 Stunde auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Autoklav abkühlen gelassen und der enthaltende Gasdruck langsam entspannt.

II. Analytisches

1. Allgemeines

Die Analysen der vorliegenden Arbeit umfassten die Ausgangsprodukte und die Endprodukte im Gemisch.

Ausgangsprodukte:	Formaldehyd (Paraformaldehyd) Schwefelsäure Ameisensäure	in wässriger Lösung

Zu erwartende Endprodukte:	Glykolsäure Ameisensäure Methanol Methylformiat Polyglykolide	in wässriger Lösung

Die als Katalysator verwendete Schwefelsäure wurde im Reaktionsprodukt zusammen mit Glykolsäure und Ameisensäure nur zur Kontrolle als Gesamtacidität bestimmt. Die in den Versuchen mit Schwefelsäuremonohydrat als Katalysator auftretende Polyglykolide wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher bestimmt.

2. Bestimmung der einzelnen Verbindungen im Reaktionsprodukt

a) Formaldehyd

Zur raschen und zuverlässigen Bestimmung von Formaldehyd[88)] gelangten folgende Methoden zur Anwendung.

1. Colorimetrisch

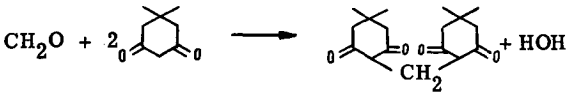
Die colorimetrische Bestimmung von Formaldehyd nach E. Eegrive[89)] beruht auf der Tatsache, dass Formaldehyd in mindestens 70%iger Schwefelsäure mit Chromotropsäure zu einer Additionsverbindung kondensiert, welche an der Luft zu einer rotvioletten Verbindung oxydiert wird. Die Intensität dieser Färbung ist dem Formaldehydgehalt proportional. Diese Methode ist ausserordentlich empfindlich. Es lassen sich in einem Tropfen Lösung noch 0,2 γ Formaldehyd nachweisen. Man arbeitet mit monochromatischem Licht, welches mit Hilfe von Farbfiltern hergestellt wird. Zur Bestimmung des Formaldehydgehaltes muss aber vorher für jeden verwendeten Filter eine Eichkurve aufgenommen werden.

Zu diesem Zweck musste eine Standardlösung hergestellt werden, deren Gehalt gravimetrisch, titrimetrisch und jodometrisch bestimmt wurde. Von dieser Standardlösung wurden Verdünnungsreihen hergestellt, wovon jeweils die einzelnen Proben zur Colorimetrierung entnommen wurden.

Ausführung: In ein Reagensglas wird der Reihe nach gegeben: 1 ccm der zu untersuchenden wässrigen Formaldehydlösung, 1 ccm einer 5%igen wässrigen Chromotropsäurelösung und 10 ccm ~ 72%ige Schwefelsäure (aus 100 ccm Wasser + 150 ccm reine konz. Schwefelsäure), oder auch konzentriertere. Das Reagensglas wird während 20-30 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt und nachher abkühlen gelassen. Die Lösung wird zur Messung der Farbintensität in eine 10 ccm Küvette gegossen. Gleichzeitig wird eine Leerprobe angestellt, um das Instrument darauf einzustellen.

2. Gravimetrisch (Dimedonmethode)

Eine sehr genaue gravimetrische Bestimmungsmethode von Formaldehyd[90] beruht auf der Fällung mit Dimedon (1, 1-Dimethyl-cyclohexan-dion-3, 5) nach der Gleichung:



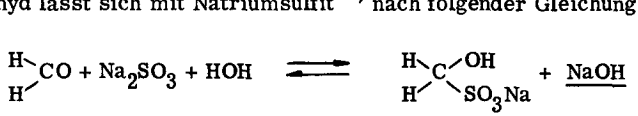
Ausführung: Man verwendet etwa die 10-fache Menge (Gewicht) Dimedon gegenüber der vermuteten Menge Formaldehyd. Zur Lösung von 0,1g Dimedon sind ca. 50 ccm kaltes Wasser nötig. (Löslichkeit ~ 3 g bei 80°C, ~ 3,8 g bei 90°C in 100 ccm Wasser). Die neutrale Probe der Formaldehydlösung (pH = 4,6 mit Natriumacetat und Salzsäure) und die Lösung des Dimedons werden zusammengegeben und gut geschüttelt. Es wird über Nacht stehen gelassen und in einem gewogenen Glasfiltertiegel abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, während 2 Stunden bei 60°C getrocknet (bei 100°C treten geringe Verluste durch Sublimation ein) und gewogen.

Zur Abkürzung der Analysendauer kann man nach Zugabe der Dimedonlösung 10 Minuten kochen, auf 20°C abkühlen und dann 30 Minuten stehen lassen. Die Kochdauer darf aber 10 Minuten nicht übersteigen, da Methylendimedon durch siedendes Wasser langsam zersetzt wird.

$$\text{Gewicht des Niederschlages} \cdot 0{,}1027 = \text{Menge } CH_2O$$

3. Titrimetrisch (Sulfitmethode)

Formaldehyd lässt sich mit Natriumsulfit[91] nach folgender Gleichung titrieren:



Die dabei freiwerdende Natronlauge kann mit Säure titriert werden. Da es sich aber um ein Gleichgewicht handelt, wird sich dieses nicht vollständig nach rechts verschieben, so dass immer noch etwas Formaldehyd in der Lösung verbleibt. 100%ige Umsetzung erzielt man nach B. Wurtzschmitt[92], wenn man die freiwerdende Natronlauge von vornherein durch einen kleinen gemessenen Ueberschuss an Säure kompensiert. Man führt zu diesem Zweck die Bestimmung ohne Säurezusatz als Vorversuch aus und ermittelt nach der folgenden Vorschrift den richtigen, etwas höheren Wert in einem anschliessenden Hauptversuch.

Ausführung: In eine mit eingeschliffenem Tropftrichter verschliessbare Flasche werden 120 ccm Natriumsulfitlösung (250 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ gelöst in einem Liter Wasser), die mit Schwefelsäure gegen Thymolphthalein genau neutralisiert ist, gegeben, worauf die Flasche nach Aufsetzen des Tropftrichters durch diesen evakuiert wird. Unter Aufrechterhaltung des Vakuums wird nun durch den Tropftrichter unter dauerndem Umschwenken zunächst eine genau abgemessene Menge 1n-Schwefelsäure einfliessen gelassen, die 1-2 ccm mehr beträgt als der Verbrauch beim Vorversuch ergeben hat. Im Anschluss daran werden 50 ccm der zu bestimmenden Formaldehydlösung (50 g Probe mit Wasser in einem Messkolben zu 1000 ccm aufgefüllt), eingesaugt und mehrmals mit wenig Wasser nachgespült. Nach 30 Minuten langem Stehen bei Zimmertemperatur (höhere Temperaturen stören nicht) und öfterem Umschütteln,

wird in die Flasche abgespült, und die Lösung mit 1n-Natronlauge auf ihren ursprünglichen Faktor titriert.

1 ccm 1n-Natronlauge = 0,03003 g Formaldehyd

4. Jodometrisch (Romijin[93])

Diese Bestimmungsmethode beruht auf der alkalischen Oxydation von Formaldehyd zu Ameisensäure mit Jod[94]:

$$CH_2O + HOH + J_2 = 2\,HJ + HCOOH$$

Ausführung[95]: Zu 50 ccm 0,1n-Jodlösung werden 25 ccm Formaldehydlösung gegeben (~ 25 mg CH_2O) und gleich darauf Natronlauge, bis die braune Farbe in Hellgelb umschlägt (z.B. 16 ccm 1n NaOH). Nach 1/2-stündigem Stehen wird schwach mit Salzsäure angesäuert (z.B. 18 ccm 1n HCl) und mit Thiosulfat und Stärke zurücktitriert.

1 ccm 0,1n Jodlösung = 1,5008 mg CH_2O

b) Glykolsäure

1. Titrimetrisch

Glykolsäure lässt sich in üblicher Weise mit Lauge auf Phenolphthalein titrieren. Um beim Endpunkt einen engeren Umschlagsbereich als mit Phenolphthalein zu erhalten, wurde der Indikator nach A. Kleinzeller[96] (pH = 8,2-8,4) verwendet. Dieser besteht aus einem Teil 0,1%iger wässriger Lösung von Kresolrot und drei Teilen 0,1%iger wässriger Lösung von Thymolblau.

2. Colorimetrisch

Die colorimetrische Bestimmung von Glykolsäure lässt sich auf diejenige von Formaldehyd zurückführen[89), 97), 98)], indem Glykolsäure mit konz. Schwefelsäure in der Hitze zu Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser gespalten wird:

$$CH_2OH - COOH \xrightarrow{\text{konz. } H_2SO_4} CH_2O + CO + H_2O$$

Nach dieser Methode können Glykolsäure und Glykolsäureester qualitativ nachgewiesen werden. Unterscheidung von Formaldehyd: Glykolsäure wird nur von konz. Schwefelsäure gespalten. Blindprobe mit Glykolsäure und 70%iger Schwefelsäure verläuft negativ; bei Formaldehyd entsteht violette oder violettrote Färbung.

Ausführung: Die Ausführung geschieht wie bei Formaldehyd, mit dem einzigen Unterschied, dass man konz. Schwefelsäure verwenden muss.

1 g Formaldehyd = 2,535 g Glykolsäure

3. Cerometrisch

Glykolsäure wird nach H. H. Willard und P. Young[99] mit überschüssigem Cer(IV)sulfat in heisser, schwefelsaurer Lösung zu Ameisensäure oxydiert und der unverbrauchte Rest mit Ferrosulfat zurücktitriert.

$$CH_2OH\text{-}COOH + 2\,Ce(SO_4)_2 + 2\,HOH \longrightarrow CO_2 + HOH + HCOOH + Ce_2(SO_4)_2 + 2\,H_2SO_4$$

Darstellung der Cer(IV)sulfatlösung:

35 g Cer(IV)sulfat werden in Wasser unter Zusatz von 30 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, filtriert und auf 1 Liter verdünnt.

Titerbestimmung:

Dieser wird mit Ferrosulfatlösung bestimmt, indem man einen Ueberschuss davon zugibt und mit 0,1n Kaliumpermanganat zurücktitriert. Nach I. M. Kolthoff[100] kann der Titer auch so bestimmt werden, dass man einen Ueberschuss an Ferrosulfat zugibt, 1-2 Tropfen Methylrot beifügt, und mit Cersulfat auf Umschlag (Rot - Gelb) zurücktitriert. (Methylrot wird durch überschüssige Cerilösung zu einer hellgelben Substanz oxydiert. Keine Korrektur notwendig.) Man kann auch Diphenylamin (0,2%ig in konz. Schwefelsäure) als Indikator verwenden. (Endpunkt schwierig festzustellen).

Ausführung: Zu 5 ccm Glykolsäurelösung (ca 0,5 g/100 ccm) in einem Erlenmeyerkolben, gibt man 25 ccm 0,1n Cersulfat und 6-7 ccm konz. Schwefelsäure in 65 ccm Wasser. Man erhitzt 1 Std. über freier Flamme nahe zum Sieden und lässt abkühlen. Nach Zugabe von überschüssiger 0,1n Ferrosulfatlösung (ca 10 ccm) gibt man 2 Tropfen Methylrot hinzu und titriert mit 0,1n Cersulfatlösung auf Farbumschlag von rot nach gelb.

1 ccm 0,1n Cersulfatlösung = 1,923 mg Glykolsäure

4. Oxydimetrisch (Permanganatmethode)

Die quantitative Bestimmung von Glykolsäure mit Permanganat geschieht nach H. Wieland und W. Franke[103] zuerst in schwefelsaurer, dann in alkalischer Lösung durch Erhitzen auf 100°C. Es wird überschüssige Oxalsäure zugefügt und mit Permanganat zurücktitriert. Nach I. M. Kolthoff[100] kann Glykolsäure in alkalischer Lösung mit Permanganat in der Kälte durch verschlossenes Stehen während 24 Stunden bei Zimmertemperatur oxydiert werden.

Ausführung: Eine Lösung von 5 ccm Glykolsäure (~0,5g/100 ccm) in einem Erlenmeyerkolben wird mit Pottasche alkalisch gemacht und nach Zugabe von 25 ccm 0,1 n Kaliumpermanganatlösung lässt man 1/2 Std. auf dem Wasserbade stehen. Nach dem Abkühlen wird mit Schwefelsäure sauer gemacht und fügt 20 ccm 0,1 n Oxalsäurelösung hinzu. Der Ueberschuss an Oxalsäure wird mit 0,1 n Kaliumpermanganat zurücktitriert.

$$CH_2OH - COOH + 3\ O = 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

1 ccm Kaliumpermanganat = 1,267 mg Glykolsäure

c) Ameisensäure

1. Titrimetrisch

Ameisensäure kann in üblicher Weise mit Natronlauge auf Phenolphthalein oder Kleinzeller-Indikator[96] titriert werden.

2. Reduktion zu Formaldehyd

Ameisensäure wird nach W. M. Grant[101] mit Magnesium und Salzsäure zu Formaldehyd reduziert, welches z.B. colorimetrisch erfasst werden kann.

Ausführung: Einer Probe von 0,5 ccm Lösung in einem Reagensglas (mit nicht mehr als 15 mg Ameisensäure) werden 80 mg Magnesium in Form eines zusammengerollten Streifens zugefügt. Das Reagensglas wird in ein Eis-Wasserbad (0°C) eingetaucht und es werden insgesamt 0,5 ccm konz. Salzsäure zugegeben in 10 Portionen à je 0,05 ccm, mit jeweiliger Wartezeit von 1-3 Minuten. Dem Reagensglasgemisch wird sodann 1 ccm 70%iger oder auch konzentriertere Schwefelsäure zugefügt. Das Gemisch wird während 30 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt und nach Abkühlung zentrifugiert. Die überstehende violett-rote Lösung wird auf Formaldehyd colorimetriert. Die Methode soll sich für Ameisensäuregehalte von 0,25-15 γ/0,5 ccm Lösung eignen.

Diese Methode erwies sich in der Ausführung als sehr heikel. Von Einfluss sind die Gesamtmenge der zugegebenen Salzsäure, die jeweilige Wartezeit, die Temperatur, und dazu muss noch für ein gutes Zentrifugieren gesorgt werden. Alle diese Faktoren führten oft zu unbrauchbaren Werten. Es muss noch eine besondere Eichkurve aufgenommen werden, da die Reaktion nicht 100%ig abläuft.

3. Kalomelmethode

Formiate werden mit Quecksilberchlorid (Sublimat) zu Kohlendioxyd oxydiert, wobei Kalomel entsteht, welches gewogen oder jodometrisch bestimmt werden kann[102].

$$HCOONa + 2\ HgCl_2 = 2\ HgCl + HCl + NaCl + CO_2$$

$$2\ HgCl + J_2 + 2\ HCl = 2\ HgCl_2 + 2\ HJ$$

Ausführung: In ein Kochglas werden 5 ccm Probelösung und 5 ccm $HgCl_2$-Reagens gegeben, zugedeckt und unter möglichst guter Lichtabschirmung während 30 Min. in ein siedendes Wasserbad gestellt. Während 15 Min. wird sodann mit kaltem Wasser gekühlt und der Reihe nach zugegeben: 2 ccm 2n HCl, 3 ccm 10%iger KJ-Lösung und 5 ccm 0,02n Jodlösung. Das Gemisch wird etwa 5-10 Min. geschüttelt bis zur vollständigen Lösung des gebildeten Quecksilber-Jodkomplexes. Das überschüssige Jod wird mit 0,005n Natriumthiosulfat zurücktitriert. (Blindprobe).

$HgCl_2$-Reagens

0,166 m - $HgCl_2$ 50 ccm
0,5 m - Na-Acetat 8 ccm
0,5 m - CH_3-COOH 3,5 ccm
} + HOH bis 100 ccm = Puffer bei pH = 5

1 ccm 0,005 n-Jodlösung = 0,115 mg Ameisensäure

Geeignet für Ameisensäuregehalte: 0,1 - 2,5 mg/5 ccm
Fehler: < 2%

4. Permanganatmethode

Die Ameisensäure lässt sich durch alkalische Oxydation mit Permanganat sehr genau bestimmen. Das überschüssige Permanganat kann man nach W. D. Treadwell[104] oder H. Wieland, W. Franke[103], durch Versetzen mit überschüssiger Oxalsäure und Rücktitration mit Permanganat bestimmen, oder durch Zugabe von Kaliumjodid und anschliessende Titration des freigewordenen Jods mit Thiosulfat bestimmen.

Ausführung: 5 ccm der Ameisensäurelösung macht man mit Pottaschelösung alkalisch und gibt 10 ccm 0,1n-Kaliumpermanganatlösung hinzu. Man erhitzt 1/4 Std. auf dem Wasserbad und säuert mit Schwefelsäure an. Nach Zugabe von 10 ccm 0,1n-Oxalsäurelösung wird die überschüssige Oxalsäure mit 0,1n-Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert.

1 ccm 0,1n-Kaliumpermanganat = 2,3 mg Ameisensäure

d) Methanol

1. Bichromatmethode

Die Methanolbestimmung erfolgte durch Oxydation zu Kohlendioxyd mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung[105], [106].

Ausführung: Man fügt zu soviel wässriger Lösung, als 3-6 mg Substanz entspricht, 10 ccm 0,1n Kaliumbichromatlösung und dann auf je 1 ccm gesamte wässrige Lösung 2 ccm konz. Schwefelsäure, wobei das Gemisch sich bräunlichgrün bis

olivgrün färben muss. Nach 1/4 Stunde oder später verdünnt man auf 300-350 ccm und bestimmt die überschüssige Bichromatlösung entweder jodometrisch durch Kaliumjodid-Zugabe, oder durch elektrometrische Titration mit Ferrosulfat.

1 ccm 0,1 n Kaliumbichromat = 0,534 mg Methanol

e) Methylformiat

Methylformiat wird in üblicher Weise mit überschüssiger 0,1n alkoholischer Kalilauge verseift und mit 0,1n Schwefelsäure zurücktitriert.

3. Analysengang

Das Reaktionsprodukt wurde aus dem Glaseinsatz des Autoklaven in einem Messkolben auf ein bestimmtes Volumen mit entsalztem Wasser verdünnt. Davon wurden aliquote Teile zur Analyse entnommen. Die Aufarbeitung geschah wie folgt: Die sauren Komponenten (Glykolsäure, Ameisensäure und Schwefelsäure) wurden mit einem Anionenaustauscher (Amberlit IRA-400) in Bicarbonat-Form nach O. Samuelson[107] aus dem Gemisch entfernt. Mit Sodalösung wurden sie als Natriumsalz wieder freigesetzt. Aliquote Teile wurden nach Neutralisation (pH = 7) mit Schwefelsäure direkt zur cerimetrischen Bestimmung von Glykolsäure verwendet. Die Ameisensäurebestimmung in Gegenwart von Glykolsäure erfolgte nach der Kalomelmethode nachdem eine aliquote Probe zuerst mit Schwefelsäure auf pH = 5 eingestellt wurde mit Hilfe von Methylrot (Umschlag pH = 4,4-6,0). Bei jedem Versuch wurde eine doppelte Kontrolle ausgeführt:

1. Das aus dem Autoklav anfallende rohe Reaktionsprodukt wurde mit Natronlauge potentiometrisch auf Gesamtacidität titriert. Da die als Katalysator verwendete Menge Schwefelsäure genau bekannt war, konnte aus der Differenz die Summe der Glykol- und der Ameisensäure ermittelt werden.

2. Nach der Behandlung mit dem Anionenaustauscher wurde die Summe der Glykol- und der Ameisensäure durch alkalische Oxydation mit Kaliumpermanganat bestimmt.

Die aus der Anionenaustauschersäule fliessende Lösung enthielt je nach Versuchsbedingungen nicht umgesetzten Formaldehyd, Methanol, Methylformiat oder höhere Glykolide. Um den Formaldehyd zu entfernen, wurde die ausfliessende Lösung unmittelbar in eine zweite Anionenaustauschersäule in Bisulfit-Form geleitet.

In der nun erhaltenen Lösung wurde das Methylformiat bestimmt, oder das Methanol nach der Bichromatmethode.

Das Methanol wurde je nach Versuchsbedingungen auch aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Zuerst wurden die Säuren mit Ammoniak neutralisiert, und der nicht reagierte Formaldehyd zu Urotropin versetzt.

Das Methanol wurde im wässrigen Destillat nach der Bichromatmethode bestimmt. Die Bestimmung von Formaldehyd erfolgte direkt im Reaktionsgemisch nach der jodometrischen Methode von Romijin.

Ausführung: Als Anionenaustauschersäule verwendete man ein Reagensglas mit Hahn. Um das Austauscherharz in Bicarbonat- oder Bisulfit-Form zu erhalten, wurde es mit 1 molarer Natriumbicarbonat- bzw. 1 molarer Natriumbisulfitlösung vorbehandelt. Nachher wurde mit entsalztem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser unverändert durchlief.

Die Probelösung (1-5 ccm) wurde in einem Becherglas mit wenig Wasser verdünnt und mit einem mässigen Ueberschuss an Austauscher einige Minuten geschüttelt. Diese Operation musste derart vorgenommen werden, weil durch die entwickelte Kohlensäure in der Austauschersäule eine Kanalbildung in der Austauscherschicht eintreten würde. Nachher wurde die Lösung mit dem aufgeschlämmten Austauscher auf die Säule gebracht, die eine kleine Menge (ca 2 ccm) von Anionenaustauscher in Bicarbonat-Form enthielt. Die von Säure befreite Lösung liess man direkt in die zweite mit Anionenaustauscher in Bisulfit-Form enthaltende Säule laufen. Die nun auch von Formaldehyd befreite Lösung wurde in einem Messkolben aufgefangen. Nach Durchlauf der Lösung wurde in einem Messkolben aufgefangen. Nach Durchlauf der Lösung wurde mit ca 90-100 ccm Wasser gewaschen. Die vom Anionenaustauscher gebundene Säure wurde mit ca 100 ccm 0 ,1 molarer Sodalösung eluiert und in einem Messkolben aufgefangen. Hieraus entnahm man die Proben für die Bestimmung von Glykolsäure und Ameisensäure.

Der Formaldehyd wurde mit 100 ccm 1 molarer Natriumchloridlösung eluiert und vernachlässigt.

Die Durchlaufgeschwindigkeit durch beide Säulen wurde auf ca 2 ccm/Min. eingestellt. Der relative Fehler dieser Methode betrug anhand Blindproben 2-3%.

III. Präparatives

Herstellung von Diglykolsäure-diäthylester

Diglykolsäure[32)]

Zu einer 50°C warmen Lösung von 300 g Barythydrat in 1 Liter Wasser in einem 2L Rundkolben, gab man 100 g Chloressigsäure in grösseren Portionen hinzu. Man kochte noch ca 1 Stunde, sammelte nach dem Erkalten das Bariumsalz und zerlegte es mit Schwefelsäure, filtrierte das Bariumsulfat ab und wusch es neutral (ca 8-10 Mal). Die Lösung wurde zur Entfernung der Salzsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Es entstanden 48,4 g kristallisierte Diglykolsäure. Smp. 148°C.

Diglykolsäure-diäthylester[116)]

6,7 g Diglykolsäure wurden mit 100 ccm Aethanol und 1-2 ccm konz. Schwefelsäure während 2 Stunden am Rückfluss verestert. Nach dem Abkühlen wurde mit Soda neutralisiert, von Natriumsulfat abfiltriert, eingedampft und am Vakuum destilliert. Es entstanden 6,25 g Diglykolsäure-diäthylester. Ausbeute 60%, Sdp. 127°C/11 mm Hg, n^{20} 1,4273.

IV. Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser

Es wurde die Reaktion von Formaldehyd mit Kohlenoxyd und Wasser in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure als Katalysator untersucht. Die Reaktionsgleichung lautet:

$$CH_2O + HOH + CO \longrightarrow CH_2OH - COOH \qquad 1$$

Als Nebenreaktionen sind zu erwarten:

1. Cannizzaro-Reaktion von Formaldehyd[114], d.h. Disproportionierung von 2 Molen Formaldehyd unter Anlagerung von einem Mol Wasser, zu Methanol und Ameisensäure:

$$2\,CH_2O + HOH \longrightarrow CH_3OH + HCOOH \qquad 2$$

2. Bildung von Ameisensäure aus Wasser und Kohlenoxyd:

$$CO + HOH \rightleftharpoons HCOOH \qquad 3$$

Es wurden die Einflüsse der Reaktionstemperatur, des Reaktionsdruckes und der Anfangskonzentration an Formaldehyd auf den Verlauf der Gleichungen 1, 2 und 3 untersucht.

Versuche

Die genau abgewogene Menge Formaldehyd (als 95,5%iger Paraformaldehyd) wurde zusammen mit Wasser und Schwefelsäure (1 n Lösung) als Katalysator vorgelegt. Der Autoklav wurde dreimal mit 25-30 at Kohlenoxyd gespült und ein bestimmter Anfangsdruck eingepresst. Unter gleichzeitigem Drehen (85-90 Touren pro Minute) wurde der Autoklav auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Nach erfolgter Reaktionszeit und Kühlung mit Druckluft wurde der Gasdruck entspannt und der Inhalt mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt.

1. Temperatureinfluss

Der Temperatureinfluss wurde im Bereich von 160°C bis 220°C bei 415 ± 10 at Reaktionsdruck während 3 Stunden (plus ca 1 Stunde Aufheizzeit und ca 1½ Stunden Abkühlzeit) mit Paraformaldehyd, bei einer Konzentration von 1,63 Mol/Liter in 1n Schwefelsäure als Katalysator untersucht.

Tabelle 2

Temperatureinfluss bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser

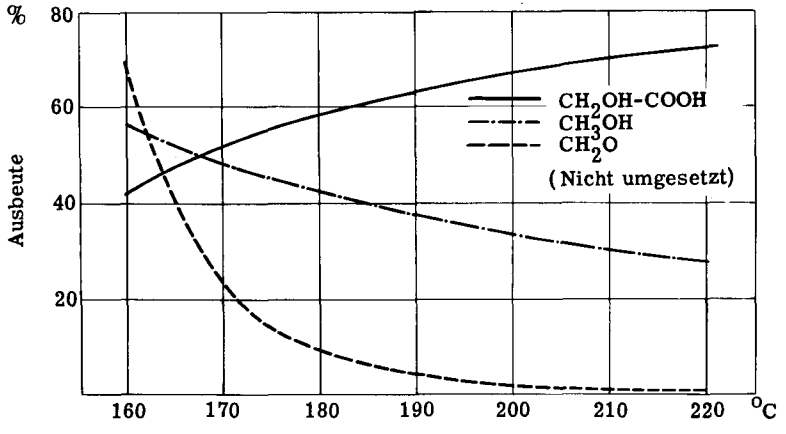
Füllung: Paraformaldehyd (95, 5%ig) 1, 564 g (1, 63 Mol/Liter)
1n Schwefelsäure 30 ccm

Bedingungen: Druck 415±10 at Kohlenoxyd
Dauer 3 Stunden

No	Temperatur °C	Ausbeute % der Theorie		Umsatz des Formaldehyds zu:		
		CH_2OH-COOH %	CH_3OH %	CH_2OH-COOH %	CH_3OH %	Gesamtumsatz %
1	160	40, 7	59, 3	9, 4	13, 7	30, 8
2	170	52, 8	47, 2	38, 8	34, 7	76, 3
3	190	59, 5	40, 5	56, 5	38, 4	95, 7
4	205	68, 2	31, 8	63, 7	29, 7	97, 1
5	220	72, 0	28, 0	64, 7	25, 1	99, 0

Figur 1

Temperatureinfluss bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser



Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 und Figur 1 wiedergegeben. Die Berechnung des Umsatzes erfolgte nach Gleichungen 1 und 2. Mit zunehmender Temperatur nahm der Umsatz des vorgelegten Formaldehyds sehr rasch zu, um bei 205°C praktisch vollständig zu werden. In sämtlichen Figuren wird der Prozent-Gehalt des nicht umgesetzten Ausgangstoffes angegeben. Die Bildung von Glykolsäure nimmt anfänglich rasch, dann immer langsamer zu, um bei 220°C den Wert von 65% zu erreichen. Neben der Glykolsäuresynthese nach Gleichung 1 wurde auch die Bildung von Methanol und Ameisensäure festgestellt. Der Umsatz zu Methanol steigt zuerst rasch an, um bei 180°C einen Maximalwert von etwa 40% zu erreichen und mit steigender Temperatur wieder langsam zu fallen. Die Methanolausbeute fällt zu Gunsten der Ausbeute an Glykolsäure langsam ab. Die Berechnung der Ausbeute an Ameisensäure erfolgte nach Gleichung 2. Wird diese durch die Cannizzaro-Reaktion aus Formaldehyd gebildet, so sollte sie den gleichen Wert haben wie derjenige für Methanol. Dies ist aber nicht der Fall; es entsteht mit steigender Temperatur immer mehr Ameisensäure als Methanol. Daraus muss geschlossen werden, dass Ameisensäure auf eine weitere Art entsteht, also direkt aus Wasser und Kohlenoxyd:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons HCOOH$$

2. Druckeinfluss

Der Einfluss des Kohlenoxyddruckes wurde von 115 bis 1115 at bei 205°C während 3 Stunden mit den gleichen Ausgangsstoffen wie oben untersucht.

Tabelle 3

Druckeinfluss bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser

Füllung: Paraformaldehyd (95,5%ig) 1,564 g (1,63 Mol/Liter)
In Schwefelsäure 30 ccm

Bedingungen: Temperatur 205°C
Dauer 3 Stunden

No	Druck	Ausbeute % der Theorie		Umsatz des Formaldehyds zu:		
		CH_2OH-COOH %	CH_3OH %	CH_2OH-COOH %	CH_3OH %	Gesamtumsatz %
6	115	41,0	59,0	32,7	47,0	87,8
7	245	58,2	41,8	51,0	36,6	95,9
8	415	70,2	29,8	62,5	26,6	99,0
9	630	71,4	28,6	63,4	25,4	99,0
10	880	76,1	23,9	67,6	21,2	98,3
11	1115	77,6	22,3	75,5	21,7	98,8

Figur 2

Druckeinfluss bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser

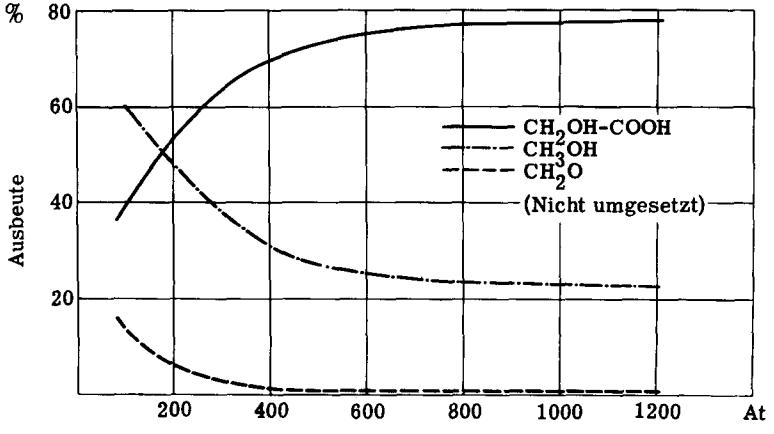


Tabelle 3 und Figur 2 zeigen, dass der Umsatz und die Ausbeute an Glykolsäure mit steigendem Druck zuerst rasch, bei höherem Druck aber nur noch langsam zunehmen. Bei 1100 at Reaktionsdruck betragen der Formaldehydumsatz zu Glykolsäure 75,5% und die Ausbeute 77,6%.

Mit der Methanolbildung verhält es sich umgekehrt. Zuerst fallen sowohl Umsatz wie Ausbeute, um von etwa 600 at an praktisch konstant zu bleiben. Die Bildung von Ameisensäure ist sehr stark druckabhängig, und es entsteht wiederum viel mehr Ameisensäure als Methanol. Es zeigt sich sehr deutlich, dass Ameisensäure nicht nur durch Cannizzaro-Reaktion sondern auch durch direkte Synthese aus Wasser und Kohlenoxyd entstanden sein muss.

3. Einfluss der Anfangskonzentration an Formaldehyd

In einer technischen Synthese sind nicht nur gute Ausbeuten und Umsätze erstrebenswert, sondern auch die Möglichkeit bei hoher Konzentration arbeiten zu können. Aus diesem Grunde wurde der Einfluss der Anfangskonzentration an Formaldehyd zwischen 1,6 Mol/Liter und 10,9 Mol/Liter 1n Schwefelsäure variert. Der Reaktionsdruck betrug 415 at Kohlenoxyd bei 205°C während 3 Stunden.

Tabelle 4

Einfluss der Anfangskonzentration an Formaldehyd bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser

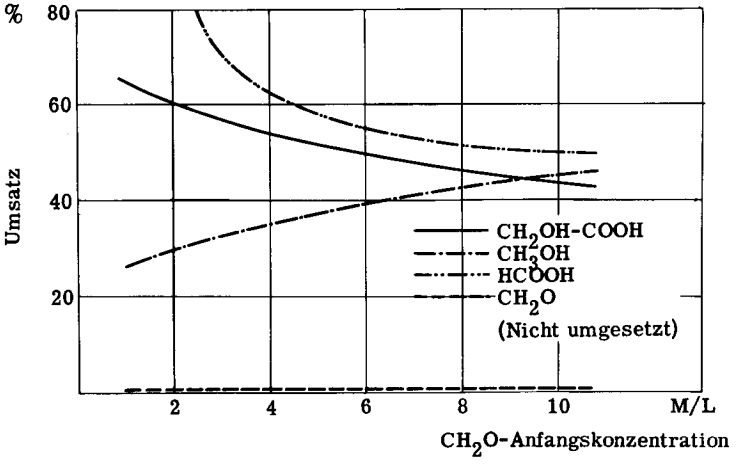
Füllung: 1 n Schwefelsäure 30 ccm

Bedingungen: Druck 415 at Kohlenoxyd
Temperatur 205°C
Dauer 3 Stunden

Versuchs-No		12	13	14	15
CH_2O-Anfangs-konzentration	Mol/Liter	1,6	4,7	8,2	10,9
	Gewichts%	4,8	13,6	23,0	29,9
CH_2OH-COOH	Umsatz%	62,5	53,3	45,8	43,0
	Ausbeute%	69,8	59,1	51,0	50,4
	Gewichts%	7,7	16,5	23,4	29,0
CH_3OH	Umsatz%	27,0	36,9	44,0	42,3
	Ausbeute%	30,2	40,9	49,0	49,6
	Gewichts%	0,7	2,4	4,7	6,0
Gesamtumsatz	%	99,0	98,9	99,4	99,5

Figur 3

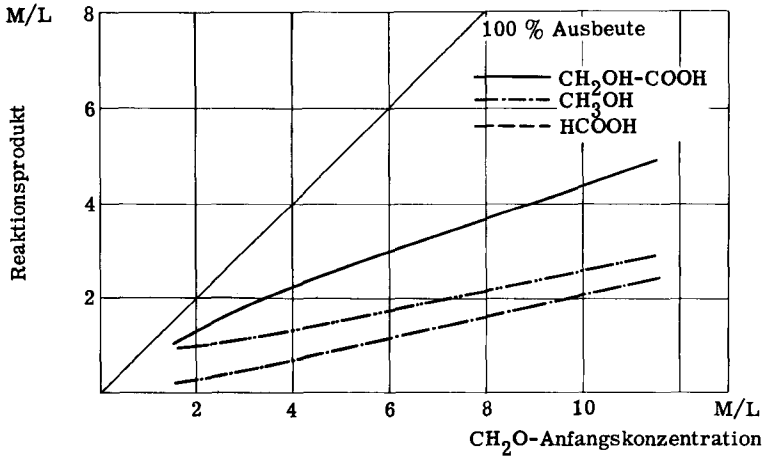
Einfluss der Anfangskonzentration an Formaldehyd bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser



In Tabelle 4 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt und in Figur 3 die Umsätze des vorgelegten Formaldehyds zu Glykolsäure, Methanol und Ameisensäure graphisch aufgetragen. Der Formaldehyd reagierte vollständig. Wie zu erwarten war, nimmt das Ausmass der Nebenreaktion, nämlich der Cannizzaro-Reaktion, auf Kosten der Glykolsäurebildung mit steigender Anfangskonzentration an Formaldehyd zu. In Figur 4 wird die Konzentration des Reaktionsproduktes als Funktion der Anfangskonzentration an Formaldehyd graphisch aufgetragen.

Figur 4

Einfluss der Anfangskonzentration an Formaldehyd bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser



Die Gerade mit 45° Neigung stellt die Konzentration der Reaktionsprodukte dar wenn die Ausbeute 100% betragen würde. Man erkennt deutlich, dass die Ausbeute an Glykolsäure auf Kosten der Cannizzaro-Reaktion abnimmt. Die Konzentrationskurve von Methanol nimmt mit steigender Anfangskonzentration an Formaldehyd zu. Der Umsatz zu Ameisensäure wurde wie oben erwähnt so berechnet, als ob diese nur aus Formaldehyd durch Cannizzaro-Reaktion entstanden wäre. Fig. 4 zeigt, dass die Konzentration des Reaktionsproduktes an Ameisensäure grösser ist als an Methanol und dass die Differenz praktisch konstant ist, d.h. es muss sich noch Ameisensäure auf eine andere Art bilden, also direkt aus Wasser und Kohlenoxyd.

4. Bildung von Ameisensäure unter den Bedingungen der Glykolsäuresynthese

Wie gezeigt wurde, entsteht bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser nebst der Cannizzaro-Reaktion von Formaldehyd noch zusätzliche Ameisensäure durch Direktsynthese:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons HCOOH$$

Um genauere Einsicht in die Verhältnisse zu gewinnen, wurde eine Versuchsreihe mit variablen Drucken ausgeführt, bei welcher die genau gleichen Bedingungen eingehalten wurden wie in der Untersuchung der Druckabhängigkeit der Reaktion zur Synthese von Glykolsäure.

Tabelle 5

Druckabhängigkeit der Ameisensäurebildung aus Kohlenoxyd und Wasser

Füllung: 1 n Schwefelsäure 30 ccm

Bedingungen: Temperatur 205°C
Dauer 3 Stunden

Versuchs-No	16	17	18	19	20	21
Druck at	125	245	405	685	880	930
HCOOH M/L	0,21	0,50	0,99	1,90	2,52	2,75

Die Konzentration an Ameisensäure und Methanol, welche bei der Untersuchung des Druckeinflusses auf die Glykolsäure-Synthese (s.S. 39) erhalten wurden, sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

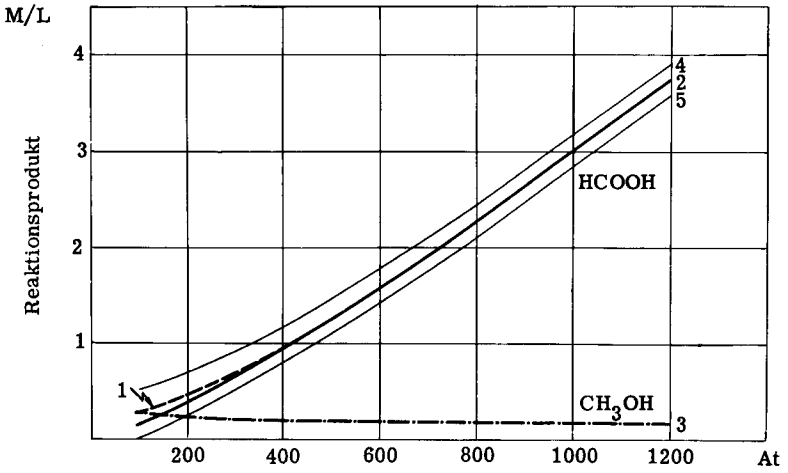
Tabelle 6

Nebenreaktionen bei der Druckabhängigkeit der Glykolsäuresynthese (s.S. 39)

Versuchs-No	6	7	8	9	10	11
Druck at	115	245	415	630	880	1115
HCOOH M/L	0,36	0,62	1,00	1,73	2,29	3,39
CH_3OH M/L	0,32	0,29	0,22	0,16	0,19	0,16

Figur 5

Druckabhängigkeit der Ameisensäuresynthese



1 $\left\{ \begin{array}{l} 2\,CH_2O + HOH \longrightarrow CH_3OH + HCOOH \\ CO + HOH \rightleftharpoons HCOOH \end{array} \right\}$ a b

2 $\left\{ CO + HOH \rightleftharpoons HCOOH \right\}$

3 Konzentration an Methanol nach Gleichung a
4 Theoretischer Verlauf von Kurve 1
5 Theoretischer Verlauf von Kurve 2

In Figur 5 sind einerseits die Konzentrationen der Nebenprodukte, welche bei der Untersuchung der Druckabhängigkeit der Glykolsäuresynthese erhalten wurden (Tab. 6), und anderseits die Ameisensäurekonzentration in Abhängigkeit vom Druck bei der direkten Ameisensäuresynthese aus Kohlenoxyd und Wasser (Tab. 5), dargestellt. Bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser entstehen Ameisensäure und Methanol als Nebenprodukte. Die sowohl durch die Cannizzaro-Reaktion von Formaldehyd (Gleichung a) wie durch direkte Synthese (Gleichung b) entstandene Ameisensäure wird in Figur 6 durch Kurve 1 dargestellt. Der Gehalt des durch die Cannizzaro-Reaktion entstandenen Methanols wird durch Kurve 3 wiedergegeben. Die Konzentration der aus Wasser und Kohlenoxyd erhaltenen Ameisensäure in einer speziell ausgeführten Druckreihe wird durch Kurve 2 dargestellt.

Die Kurven 1 und 2 fallen praktisch zusammen. Der theoretische Verlauf von Kurve 1 wird durch Kurve 4 aus folgender Ueberlegung dargestellt: Ameisensäure entsteht gleichzeitig durch direkte Synthese und durch Cannizzaro-Reaktion. Der Ge-

halt aus der direkten Synthese ist aus Kurve 2 bekannt, und derjenige aus Cannizzaro-Reaktion durch Kurve 3 (da pro Mol Methanol auch 1 Mol Ameisensäure entsteht). Es sollte folglich die algebraische Addition der Werte der Kurven 2 und 3, diejenigen der Kurve 4 ergeben. Kurve 5 stellt den theoretischen Verlauf der experimentell ermittelten Kurve 2 dar, und zwar aus folgender Ueberlegung: Ameisensäure entsteht nach der Cannizzaro-Reaktion und durch direkte Synthese. Das Ausmass der Cannizzaro-Reaktion ist aus dem Gehalt an Methanol (Kurve 3) bekannt, also muss die Kurve 5 aus der Differenz der Werte der Kurven 1 und 3 entstehen.

Figur 5 zeigt, dass die Kurven 1 und 2 zusammenfallen, d.h. die Ameisensäurebildung durch direkte Synthese wird bei gleichzeitigem Verlauf der Cannizzaro-Reaktion soweit zurückgedrängt, bis sich eine Gleichgewichtskonzentration an Ameisensäure eingestellt hat.

Ueber die Synthese von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser berichten in der Literatur H. Pichler und H. Buffleb[115].

V. Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser in zwei Stufen

Im theoretischen Teil wurde erläutert, dass die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an Olefine, Alkohole und Aether in Gegenwart saurer Katalysatoren, nur unter extremen Bedingungen verlaufen kann, und dass die Polarität und Polarisierbarkeit der C=C- bzw. C-O-Bindung eine entscheidende Rolle spielen. H. Koch[47] konnte bei der Carbonylierung von Olefinen die extremen Bedingungen durch die Arbeitsweise in zwei Stufen umgehen. Es wurde nun versucht, die entsprechenden Bedingungen auf die Reaktion von Formaldehyd mit Kohlenoxyd und Wasser zu übertragen.

1. Stufe: $CH_2O + H_2SO_4 + CO \longrightarrow [CH_2OH\text{-}\overset{\oplus}{C}O] + HSO_4^{\ominus}$

2. Stufe: $[CH_2OH\text{-}\overset{\oplus}{C}O] + HSO_4^{\ominus} + H_2O \longrightarrow CH_2OH\text{-}COOH + H_2SO_4$

Arbeitsweise

1. Stufe

Man liess Paraformaldehyd in konz. Schwefelsäure mit Kohlenoxyd unter Druck reagieren. Dabei wurde die Temperatur, der Druck und die Schwefelsäuremenge unter Konstanthaltung der Paraformaldehydmenge variiert.

2. Stufe

Die in der ersten Stufe erhaltene Flüssigkeit wurde, unter Kühlung mit Wasser, mit destilliertem Wasser versetzt und in einem Messkolben auf ein bestimmtes Volumen verdünnt. In sämtlichen Versuchen wurde die zweite Stufe auf die gleiche Art und Weise ausgeführt.

1. Temperatureinfluss

Der Einfluss der Temperatur wurde von 20°C bis 130°C unter 250 ± 5 at Kohlenoxyddruck während 2 Stunden Reaktionszeit (plus ca 1/2 Std. Aufheizzeit und ca 3 Std. Abkühlzeit) untersucht.

Tabelle 7

Temperatureinfluss bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser in zwei Stufen

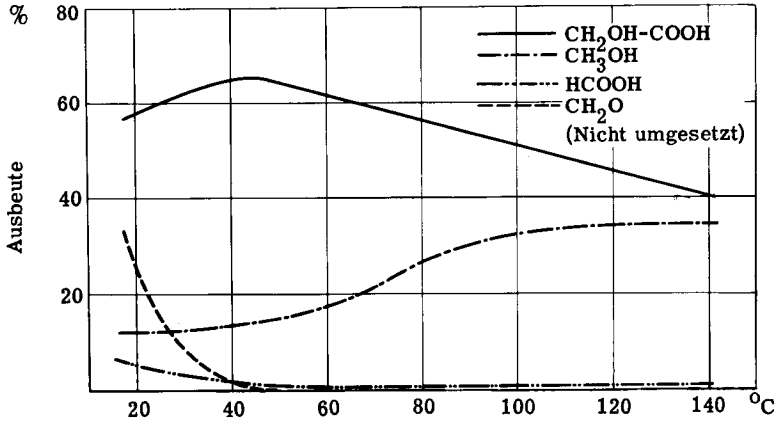
Füllung: 0,25 Mole Paraformaldehyd (95,0%ig)
0,25 Mole Schwefelsäure (96,0%ig)

Bedingungen: Druck 250 ± 5 at Kohlenoxyd
Dauer 2 Stunden

No	Temperatur °C	Ausbeute % der Theorie		Umsatz des Formaldehyds
		CH_2OH-COOH %	CH_3OH %	Gesamtumsatz %
22	20	57,2	14,2	74,6
23	48	64,7	12,9	100,0
24	80	55,7	30,3	100,0
25	130	42,8	33,2	100,0

Figur 6

Temperatureinfluss bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser in zwei Stufen



Wie zu vermuten war, findet in konz. Schwefelsäure zwischen Formaldehyd und Kohlenoxyd schon bei sehr milden Bedingungen eine Reaktion statt. Bei ca 45°C ist nach 2 Stunden bereits der gesamte vorgelegte Formaldehyd in Reaktion getreten. Die Ausbeute an Glykolsäure erreicht bei 45°C ein Maximum von 65%. Als Nebenreaktion tritt die Bildung von Methanol und Ameisensäure nach Cannizzaro auf, wobei die Ameisensäure in Gegenwart der konz. Schwefelsäure bei der erhöhten Temperatur entweder zersetzt oder an den Formaldehyd angelagert wird.

2. Druckeinfluss

Der Einfluss des Druckes wurde bei 20°C während 2½ Stunden zwischen 125 und 430 at Kohlenoxyd untersucht.

Tabelle 8

Druckeinfluss bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser in zwei Stufen

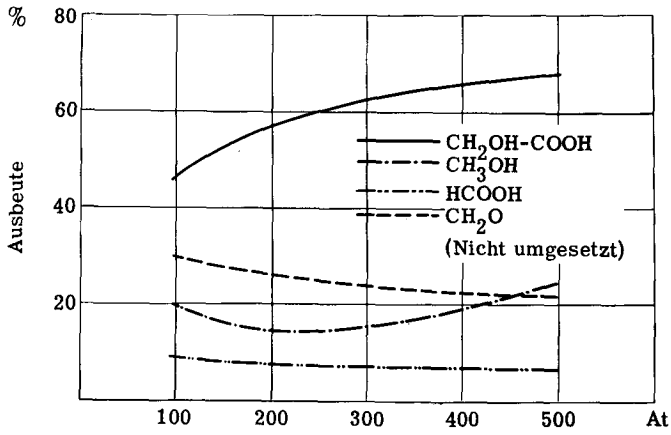
Füllung: 0,25 Mole Paraformaldehyd (95,0%ig)
0,25 Mole Schwefelsäure (96%ig)

Bedingungen: Temperatur 20°C
Dauer 2½ Stunden

No	Druck at	Ausbeute % der Theorie		Umsatz des Formaldehyds zu:		
		CH_2OH-COOH %	CH_3OH %	CH_2OH-COOH %	CH_3OH %	Gesamtumsatz %
26	125	49,2	21,0	34,8	14,8	70,7
27	245	57,3	14,1	42,7	10,5	74,6
28	350	65,1	16,0	49,9	12,3	76,7
29	430	66,8	21,3	51,7	16,5	77,4

Figur 7

Druckeinfluss bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser in zwei Stufen

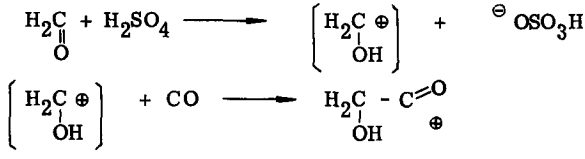


Die Ergebnisse in Tabelle 8 und Figur 7 zeigen, dass der Druck keinen wesentlichen Einfluss ausübt. Die Ausbeute an Glykolsäure steigt von 49, 2% bei 125 at auf 66, 8% bei 430 at an, während die Ausbeuten an Ameisensäure und an Methanol nicht stark beeinflusst werden.

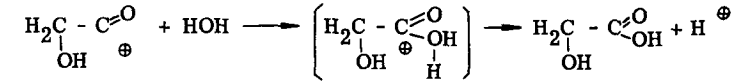
3. Einfluss der Schwefelsäuremenge

Die Formulierung der Reaktion dürfte folgenderweise lauten:

1. Stufe:



2. Stufe:



Tritt dieser Ablauf tatsächlich ein, so wird auf 1 Mol Formaldehyd 1 Mol Schwefelsäure verbraucht. Dies kann auf die Weise festgestellt werden, dass man eine Versuchsreihe mit konstanter Formaldehydmenge und variabler Schwefelsäuremenge anstellt. Mit zunehmender Schwefelsäuremenge unterhalb einem Mol sollte die Ausbeute

an Glykolsäure rasch zunehmen, um dann praktisch konstant zu verlaufen sobald die Menge an Schwefelsäure 1 Mol übertrifft.

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Die Menge Paraformaldehyd (95, 5%ig) betrug in der ganzen Reihe 3, 93 g (1/8 Mol). Es wurde mit konz. Schwefelsäure (96, 0%ig) gearbeitet, und deren Menge von 3, 12 g (1/4 · 1/8 Mol) bis 27, 47 g (2, 2 · 1/8 Mol) variert. Die Reaktionstemperatur betrug 49°C, der Reaktionsdruck 250 at Kohlenoxyd und die Reaktionsdauer 2 Stunden. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde unter Kühlung mit Wasser versetzt, bei 20°C auf 50 ccm aufgefüllt und auf Glykolsäure cerometrisch analysiert.

Tabelle 9

Einfluss der Schwefelsäuremenge bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser in zwei Stufen

Füllung: 1/8 Mol Paraformaldehyd (95, 0%ig)
X Mole Schwefelsäure (96, 0%ig)

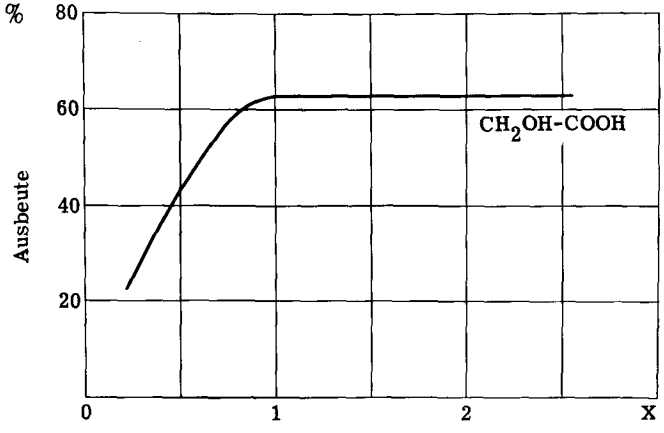
Bedingungen: Temperatur 49°C
Druck 250 at Kohlenoxyd
Dauer 2 Stunden

No	H_2SO_4 Mole	Umsatz des Formaldehyds zu:	
		CH_2OH-COOH %	Gesamtumsatz %
30	1/4 · 1/8	29, 3	100
31	2/4 · 1/8	42, 7	100
32	3/4 · 1/8	57, 1	100
33	1 · 1/8	63, 4	100
34	1, 5 · 1/8	64, 7	100
35	2, 2 · 1/8	60, 7	100

Figur 8

Einfluss der Schwefelsäuremenge bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser in zwei Stufen

$CH_2O : H_2SO_4$
1 : X



Die Ergebnisse in Tabelle 9 und Figur 8 zeigen, dass der Umsatz an Glykolsäure mit steigender Schwefelsäuremenge sehr rasch zunimmt, um bei X = 1, also bei äquimolekularen Mengen an Formaldehyd wie an Schwefelsäure, den Maximalwert von 65% Ausbeute zu erreichen.

Der oben formulierte Verlauf tritt tatsächlich ein. In allen Reaktionen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure werden nebst Glykolsäure auch Nebenprodukte gebildet. Methanol und Ameisensäure entstehen nach der Cannizzaro-Reaktion aus Formaldehyd. Weiterhin entstehen Diglykolsäure und höhere Glykolide. Bei der Anlagerung von Wasser in der zweiten Stufe entsteht Glykolsäure, welche aber in Gegenwart von konz. Schwefelsäure unter Wasserabspaltung Diglykolsäure und höhere Glykolide bildet.

In der cerometrischen Bestimmung von Glykolsäure wird Diglykolsäure mitbestimmt; sie wurde in Tabellen 7, 8, 9 und in Figuren 6, 7 und 8 als Glykolsäure angegeben. Eine genaue Bestimmung der einzelnen Nebenprodukte wurde hier nicht ausgeführt. Um weiterhin zu beweisen, dass das Zwischenprodukt bei der ersten Stufe tatsächlich ein Acyl-Ion ist, wurden die Versuche 36-40 angestellt.

Versuch 36

7,9 g (0,25 Mole) Paraformaldehyd (95,0%ig) wurden mit 24,5 g (0,25 Mole) Schwefelsäuremonohydrat während 2 Stunden bei 49°C unter 330 at Kohlenoxyddruck behandelt.

Das Reaktionsprodukt wurde unter getrockneter Kohlendioxyd-Atmosphäre vorsichtig am Hochvakuum destilliert. Bei ca 195°C trat Zersetzung ein.

Versuch 37

1. Stufe wie bei Versuch 36.

Es wurde erfolglos versucht, das Reaktionsprodukt mit wasserfreien Lösungsmitteln (Aether, Dioxan) zu extrahieren.

Versuch 38

1. Stufe wie bei Versuch 36.

Das Reaktionsprodukt wurde unter Kühlung mit überschüssigem, wasserfreiem Aethanol versetzt, mit Soda neutralisiert, mit Aether extrahiert, getrocknet, eingedampft und am Vakuum destilliert. Es wurden 2 Hauptfraktionen gesammelt:

1. bei 54°C/10 mm Hg, 9,4 g, n^{20} 1,4169
2. bei 125°C/10 mm Hg, 1,3 g, n^{20} 1,4270

Durch Verseifung, Bestimmung der Brechungsindex und Siedepunkte, verglichen mit selbst hergestellten Produkten (s.S. 36, 78) konnten die Fraktionen eindeutig nachgewiesen werden als:

1. Fraktion: Glykolsäureäthylester (36% Ausbeute),
2. Fraktion: Diglykolsäurediäthylester (5,5% Ausbeute).

Die wässrige Lösung wurde eingedampft, mit Methanol vom Natriumsulfat abgetrennt und auskristallisiert. Es entstanden 5,5 g eines Produktes, welches als ein höheres Glykolid identifiziert wurde (38% Ausbeute).

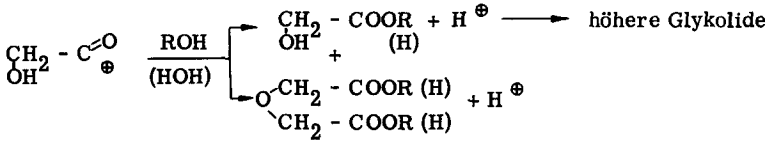
Versuch 39

Reiner Glykolsäureäthylester wurde unter den gleichen Bedingungen ausgesetzt, die der Veresterung des Zwischenproduktes mit Aethanol entsprachen. Der Versuch wurde zweimal ausgeführt. Es entstanden jeweils nur höhere Glykolide und kein Diglykolsäureester.

Versuch 40

Versuch 39 wurde mit reiner Diglykolsäure ausgeführt. Es konnten dabei keine höhere Glykolide festgestellt werden.

Die 2. Stufe der Reaktion verläuft somit nach:



VI. Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd und Ameisensäure

Bei der Synthese der Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser müssen Drucke von über 1000 at angewandt werden, um einen günstigen Verlauf der Reaktion zu erzielen. Gleichzeitig verläuft die durch Druck begünstigte direkte Synthese von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser. Die Frage liegt daher nahe, ob aus Kohlenoxyd und Wasser unter hohem Druck zuerst Ameisensäure entstehe, die dann mit Formaldehyd zu Glykolsäure reagieren könne.

H. Pichler und H. Buffleb[115] haben die Synthese von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser mit Säure als Katalysator untersucht. Sie erhielten mit 5n Schwefelsäure während 3½ Stunden bei 180°C und 1350 at Enddruck eine 30%ige Ameisensäurelösung. Diese Bedingungen entsprechen denjenigen der Glykolsäuresynthese. Aus diesem Grunde wurde die Abhängigkeit der folgenden Reaktion von verschiedenen Faktoren untersucht:

$$CH_2O + HCOOH \longrightarrow CH_2OH - COOH$$

1. Temperatureinfluss

Der Temperatureinfluss wurde bei 400 at Kohlenoxyddruck zwischen 60°C und 180°C untersucht. Die Reaktionszeit betrug 3 Stunden (plus ca ½-¾ Std. Aufheizzeit und ca 1¼ Std. Abkühlzeit).

Tabelle 10

Temperatureinfluss bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd und Ameisensäure

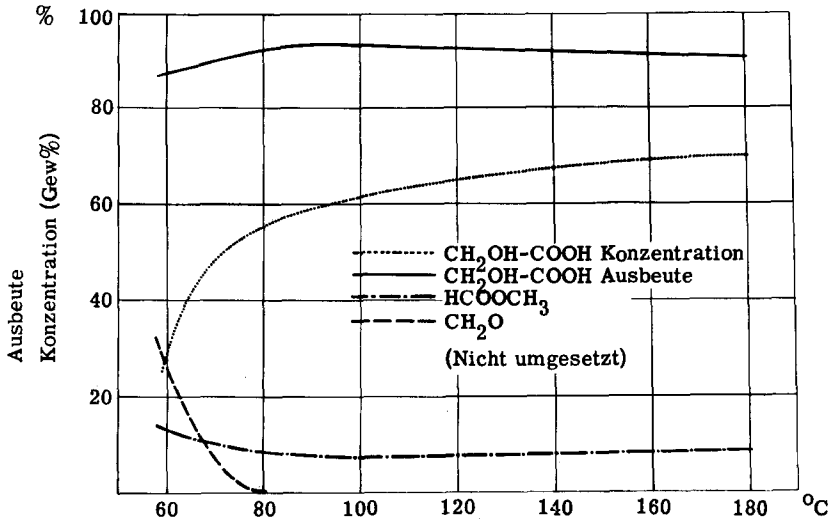
Füllung: 0,22 Mole Paraformaldehyd (98,0%ig)
0,30 Mole Ameisensäure (99,8%ig)
0,02 Mole Schwefelsäure (96,0%ig)

Bedingungen: Druck 395 ± 10 at Kohlenoxyd
Dauer 3 Stunden

No	Temperatur °C	Ausbeute % der Theorie		Umsatz des Formaldehyds zu:		
		CH_2OH-COOH %	$HCOOCH_3$ %	CH_2OH-COOH %	$HCOOCH_3$ %	Gesamtumsatz %
41	60	87,0	13,0	46,9	7,0	59,0
42	80	91,9	8,1	90,7	8,0	99,6
43	100	92,9	7,1	92,0	7,0	100,0
44	140	90,0	10,0	86,0	9,5	100,0
45	160	89,8	10,2	81,1	9,2	100,0
46	180	92,0	8,0	80,4	7,0	100,0

Figur 9

Temperatureinfluss bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd und Ameisensäure



Wie aus Tab. 10 und Fig. 9 ersichtlich ist, wurde bei der optimalsten Reaktionstemperatur von 90°C ein Formaldehydumsatz zu Glykolsäure von 92,9% erreicht. Unterhalb dieser Temperatur fällt der Formaldehydumsatz rasch ab, während bei höheren Temperaturen der Formaldehyd wohl vollständig umgesetzt wird, jedoch der Umsatz zu Glykolsäure langsam abnimmt. Mit zunehmender Temperatur ist an der Druckzunahme im Reaktionsgefäss während der Reaktion eine beginnende Zersetzung der Reaktionsprodukte festzustellen. In Fig. 9 wurde auch die Konzentration der anfallenden Glykolsäure in Gew% angegeben. Es kommt deutlich zum Ausdruck, dass die Glykolsäurekonzentration bei steigender Temperatur zunimmt, obwohl der Formaldehydumsatz zu Glykolsäure leicht abnimmt, d.h. sowohl Ameisensäure wie auch Glykolsäure beginnen sich zu zersetzen. Als Nebenreaktion konnte die Bildung von Methylformiat nachgewiesen werden, welches nach folgender Reaktion entstanden sein muss:

$$2\,CH_2O \longrightarrow HCOOCH_3$$

Die Konzentration an Methylformiat im Reaktionsprodukt betrug 1,7-3,0 Gew%.

2. Druckeinfluss (Kohlenoxyddruck)

Der Einfluss des Kohlenoxyddruckes wurde bei 80°C während 3 Stunden (plus ca 1/2 Std. Aufheizzeit und ca 1 1/2 Std. Abkühlzeit) zwischen 52 at und 525 at untersucht.

Tabelle 11

Druckeinfluss bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd und Ameisensäure

Füllung: 0,22 Mole Paraformaldehyd (99,6%ig)
0,30 Mole Ameisensäure (99,8%ig)
0,02 Mole Schwefelsäure (96,0%ig)

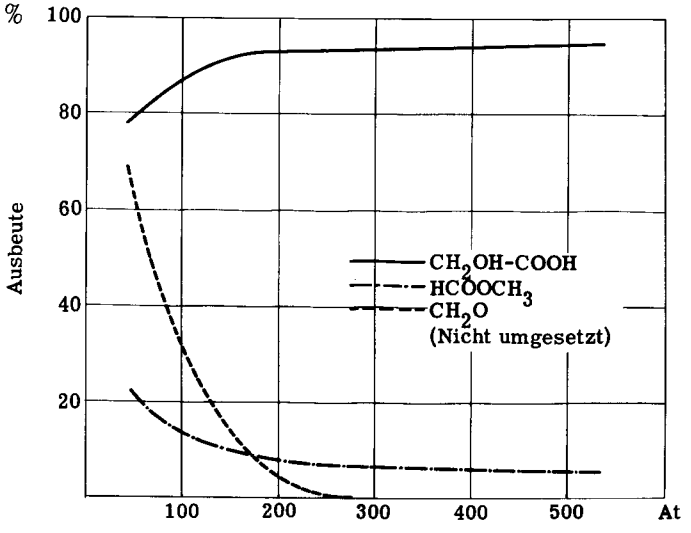
Bedingungen: Temperatur 80°C
Dauer 3 Stunden

No	Druck	Ausbeute % der Theorie		Umsatz des Formaldehyds zu:		
	at	CH_2OH-COOH %	$HCOOCH_3$ %	CH_2OH-COOH %	$HCOOCH_3$ %	Gesamtumsatz %
47*)	52	79,1	20,9	22,7	6,0	36,1
48	175	92,5	7,5	80,5	6,6	92,9
49	405	92,8	7,2	84,6	6,6	99,4
50	525	95,0	5,0	86,2	4,6	99,7

*) Mittelwerte von 3 Versuchen bei 52 ± 2 at.

Figur 10

Druckeinfluss bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd und Ameisensäure



Die Versuchsergebnisse in Tab. 11 und Fig. 10 zeigen, dass beim Arbeiten in einem geschlossenen System die Reaktion von Formaldehyd mit Ameisensäure bei einem Druck von über 175 at Kohlenoxyd druckunabhängig ist. Der Umsatz des Formaldehyds ist überhalb 175 at vollständig.

3. Einfluss des Verhältnisses von Formaldehyd zu Ameisensäure

Tabelle 12

Einfluss des Verhältnisses von Formaldehyd zu Ameisensäure

Füllung: 0,1 Mol Paraformaldehyd (99,6%ig)
0,01 Mol Schwefelsäure (96,0%ig)
X Mol Ameisensäure (99,8%ig)

Bedingungen: Druck 350 at Kohlenoxyd
Temperatur 80°C
Dauer 2½ Stunden

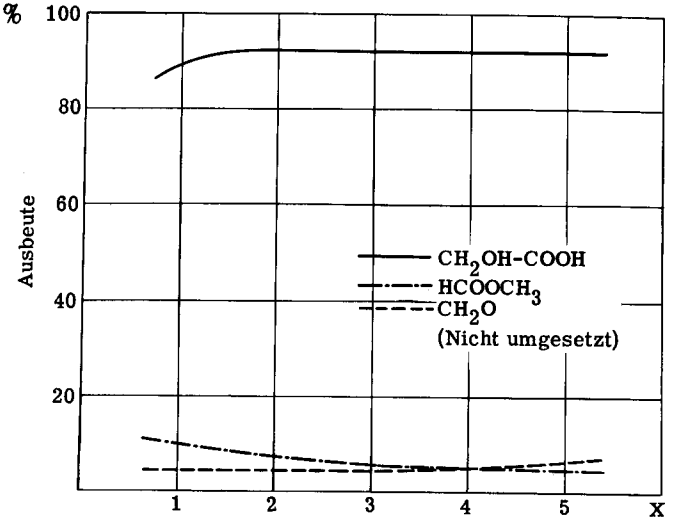
No	Molverhältnis CH_2O:HCOOH	Ausbeute % der Theorie		Umsatz des Formaldehyds zu		
		CH_2OH-COOH %	$HCOOCH_3$ %	CH_2OH-COOH %	$HCOOCH_3$ %	Gesamtumsatz %
51	1 : 1	89,3	10,7	75,0	9	94,8
52	1 : 1,5	91,7	8,3	77,0	7	94,9
53	1 : 2	89,8	10,2	79,0	9	95,6
54	1 : 3	95,2	4,8	79,0	4	92,5
55	1 : 5	91,8	8,2	78,5	7	92,8

Figur 11

Einfluss des Verhältnisses von Formaldehyd zu Ameisensäure

CH_2O : HCOOH

1 : X



Damit der Formaldehyd möglichst vollständig reagiert, muss ein gewisser Ueberschuss an Ameisensäure (1:2) vorhanden sein. Das Resultat ist plausibel, wenn man bedenkt, dass die Schwefelsäure auf die Ameisensäure zersetzend wirkt.

4. Zeiteinfluss

Es ist von Interesse, einen Einblick in den zeitlichen Verlauf der Reaktion zu gewinnen. Es wurden 3 Versuche bei 80°C und 360 at Kohlenoxyddruck während 2, 3 und 5 Stunden Reaktionszeit (plus ca 1/2 Std. Aufheizzeit und ca 1 1/2 Std. Abkühlzeit) ausgeführt.

Tabelle 13

Einfluss der Reaktionsdauer bei der Synthese von Glykolsäure aus Formaldehyd und Ameisensäure

Füllung: 0,2 Mole Paraformaldehyd (99,6%ig)
0,3 Mole Ameisensäure (99,8%ig)
0,02 Mole Schwefelsäure (96,0%ig)

Bedingungen: Druck 360 at Kohlenoxyd
Temperatur 80°C

No	Reaktionszeit Std.	Ausbeute % der Theorie		Umsatz des Formaldehyds zu		
		CH_2OH-COOH %	$HCOOCH_3$ %	CH_2OH-COOH %	$HCOOCH_3$ %	Gesamtumsatz %
56	2	89,0	11,0	73,0	9	92
57	3	89,8	10,2	79,0	9	98
58	5	89,0	11,0	81,0	10	98

Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit über 3 Stunden hinaus, ist keine Veränderung in den Reaktionsprodukten festzustellen.

5. Einfluss der Schwefelsäuremenge

Tabelle 14

Einfluss der Schwefelsäuremenge

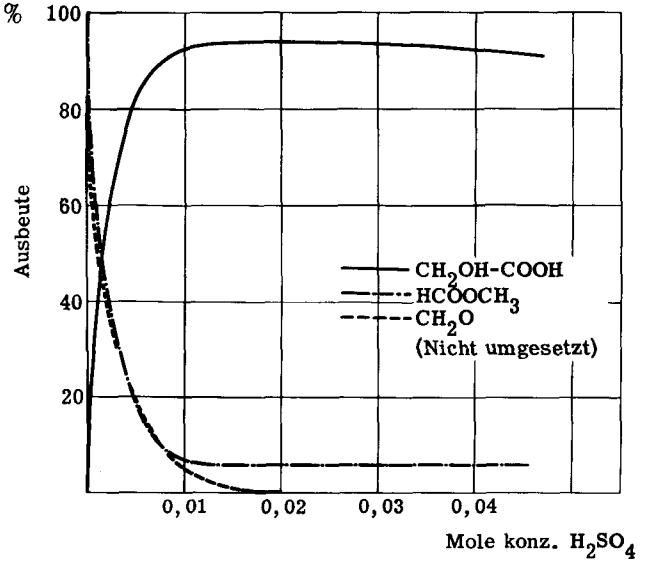
Füllung: 0,22 Mole Paraformaldehyd (99,6%ig)
0,30 Mole Ameisensäure (99,8%ig)

Bedingungen: Druck 385 at Kohlenoxyd
Temperatur 80°C
Dauer 3 Stunden

No	Mole H_2SO_4	Ausbeute % der Theorie		Umsatz des Formaldehyds zu		
		CH_2OH-COOH %	$HCOOCH_3$ %	CH_2OH-COOH %	$HCOOCH_3$ %	Gesamtumsatz %
59	0	0	100,0	0	12,1	15,0
60	0,01	92,6	7,4	77,6	6,2	94,2
61	0,02	94,1	5,9	90,7	5,7	99,6
62	0,03	94,5	5,5	86,9	5,0	99,7
63	0,04	92,7	7,3	88,0	6,9	99,7

Figur 12

Einfluss der Schwefelsäuremenge auf die Glykolsäuresynthese aus Formaldehyd und Ameisensäure



Die Ergebnisse nach Tabelle 14 und Figur 12 zeigen, dass unter den gegebenen Arbeitsbedingungen eine minimale Menge Schwefelsäure als Katalysator vorhanden sein muss (etwa der zehnte molare Teil des verwendeten Formaldehyds), damit der Formaldehydumsatz zu Glykolsäure einen optimalen Wert von 90,7% erreicht.

6. Dauerversuch ohne Schwefelsäure

Da einem Katalysator im allgemeinen lediglich die Rolle eines Reaktionsbeschleunigers zukommt, wäre es denkbar, dass auch die Ameisensäure selbst diese Funktion übernimmt, jedoch eine viel längere Zeit benötigt.

Versuch 64

Füllung:	0,2 Mole Paraformaldehyd (99,6%ig) 0,3 Mole Ameisensäure (99,8%ig)	
Bedingungen:	Druck	380 at Kohlenoxyd
	Temperatur	80°C
	Dauer	27 1/2 Stunden
Ergebnis:	CH_2O-Umsatz zu CH_2OH-COOH:	0,4%
	$HCOOCH_3$:	13%
	Gesamtumsatz :	17%

Dieser Dauerversuch zeigt, dass es einer starken Säure, wie die Schwefelsäure bedarf, um die Reaktion in Gang zu bringen. Dagegen findet die Umsetzung von Formaldehyd zu Methylformiat nach der Gleichung:

$$2\,CH_2O \longrightarrow HCOOCH_3$$

schon in Gegenwart von Ameisensäure statt.

7. Synthese von Glykolsäuremethylester aus Formaldehyd und Ameisensäuremethylester

Für eine praktische Durchführung der Glykolsäuresynthese würde sich im Hinblick auf die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte das Arbeiten mit Estern besser eignen, da diese durch Destillation leicht trennbar sind. Es wurde deshalb versucht, Paraformaldehyd mit Methylformiat in Gegenwart von Schwefelsäure unter Kohlenoxyddruck reagieren zu lassen. Der Methylester wurde zur besseren Aufarbeitung mit Isobutanol umgeestert. Die zu erwartende Reaktion hätte folgenden Reaktionsverlauf:

$$CH_2O + HCOOR \longrightarrow CH_2OH - COOR$$

Versuch 65

Füllung:	0,4 Mole Paraformaldehyd (99,6%ig) 0,8 Mole Methylformiat 0,04 Mole Schwefelsäure (96,0%ig)	
Bedingungen:	Temperatur	95°C
	Druck	278 at Kohlenoxyd
	Dauer	3 1/2 Stunden + Aufheizzeit: ca 1/2 Stunde
		+ Abkühlzeit: ca 1 1/2 Stunde

Aufarbeitung:

Das Reaktionsprodukt wurde bei Zimmertemperatur unter vermindertem Druck vom überschüssigen Methylformiat teilweise befreit. Mit 100 ccm Methanol versetzt, wurde es am Rückfluss gekocht um aus dem nicht umgesetzten Formaldehyd leicht destillierbares Dimethylformal zu erhalten. Bei 40°C wurde unter vermindertem Druck eingeengt. Durch Zusatz von 100 g Isobutanol wurde während 3 Stunden am Rückfluss umgeestert. Es wurde mit Sodalösung neutralisiert, die wässrige Lösung abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Produkt am Vakuum destilliert. Bei 68-70°C/9 mm Hg destillierten 16,5 g eines Esters mit n^{18}: 1,4174 und von einer E.Z.: 420. Das entspricht dem Isobutylester der Glykolsäure. Der erzielte Umsatz von Formaldehyd zu Isobutylglykolat betrug 31,2%. Die oben formulierte Reaktion hat somit stattgefunden.

VII. Schlussfolgerungen

Es wurde gezeigt, dass aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser in Gegenwart von Schwefelsäure bei einem Druck von über 1000 at Glykolsäure entsteht. Diese Reaktionsbedingungen entsprechen genau denjenigen der Ameisensäuresynthese aus Kohlenoxyd und Wasser. Anderseits wurde ebenfalls gezeigt, dass die Glykolsäuresynthese aus Formaldehyd und Ameisensäure bei wesentlich milderen Bedingungen verläuft. Diese Tatsachen können in folgender Weise erklärt werden: Das protonisierte Formaldehydmolekül reagiert nur dann mit dem Kohlenoxyd, wenn am Kohlenstoffatom des Kohlenoxyds eine negative Ladung vorhanden ist. Diese Ladung bildet sich, wenn ein Proton einer starken Säure an Ameisensäure angelagert wird. Es muss sich zuerst unter sehr hohem Druck Ameisensäure bilden. Durch Anlagerung eines Protons der Schwefelsäure tritt eine Elektronenverschiebung im Sinne der Pfeile, unter Entstehung einer partiellen negativen Ladung am Kohlenstoffatom. Diese tritt in die Elektronenlücke des Formaldehydkohlenstoffs unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser und eines Protons in Form eines Hydroxoniumions. Es entsteht das in konzentrierter Schwefelsäure stabile Acyl-Ion.

Für diesen Reaktionsmechanismus spricht noch die Tatsache, dass, wenn man Formaldehyd und Ameisensäure ohne Schwefelsäure miteinander reagieren lässt, selbst nach über 24 Stunden keine, oder höchstens geringe Spuren Glykolsäure entstehen.

II. Teil

KATALYTISCHE REDUKTION VON GLYKOLSAEURE UND GLYKOLSAEUREESTERN

THEORETISCHER TEIL

I. Eigenschaften und Verwendung von Aethylenglykol

Als Glykole oder auch Diole bezeichnet man die organischen Verbindungen der aliphatischen Reihe, die zwei Hydroxylgruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen tragen, also zweiwertige Alkohole von der allgemeinen Formel $C_2H_{2n}(OH)_2$. Das einfachste und technisch bedeutendste Glied dieser Reihe ist das Aethylenglykol CH_2OH-CH_2OH, auch 1, 2-Aethandiol bzw. Dioxyäthylen bezeichnet. Es wurde erstmalig 1859 von A. Wurtz aus Aethylenbromid und Silberacetat mit anschliessender Verseifung des Diacetats hergestellt.

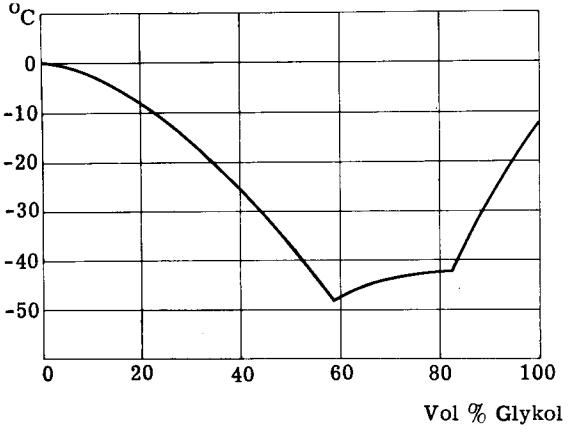
Das Aethylenglykol blieb ein Laboratoriumprodukt, bis man im Jahre 1904 entdeckte, dass Glykoldinitrat den Gefrierpunkt von Dynamit herabsetzt. Im ersten Weltkrieg nahm die Bedeutung des Glykols als Glycerinersatz rasch zu, und wird heute in mehreren hunderttausend Tonnen pro Jahr verbraucht. Aethylenglykol besitzt ausgedehnte Anwendungsgebiete. Die Hauptbedeutung besitzt es als Gefrierschutzmittel, mit Zusatz von Korrosionsinhibitoren als Kühlmittel. Kleine Zusätze bewirken verhältnismässig starke Gefrierpunktserniedrigungen, und infolge seines hohen Siedepunktes wird es beim Verdunsten des Kühlwassers nicht mitverdampft. Figur 13 zeigt das Gefrierpunktsdiagramm für Aethylenglykol-Wasser. Auch als Hochtemperaturkühlmittel findet Glykol weitverbreitete Verwendung, weil es kleinere Kühler benötigt und damit Platz- und Gewichtsersparnis erlaubt.

Eine grosse Bedeutung hat Glykol in der Herstellung von Sicherheitssprengstoffen. Glykoldinitrat hat einen Gefrierpunkt von -22, 3°C und setzt je nach dem Beimengungsgrad den Gefrierpunkt von Glycerintrinitrat (+13°C) erheblich herab. Glykol wird in Verbindung mit Borsäure und Ammoniak in Elektrolytkondensatoren verwendet. Grosse Verwendung findet Glykol als Weichmacher für die Herstellung von Zellglas (Cellophan, Cuprophan), für hydraulische Flüssigkeiten, Druckfarben und Tinten. Die Hygroskopizität und die Viskosität des Glykols und seiner Homologen machen es geeignet für

Feuchthaltungsmittel, Stempelfarben usw. Durch Reaktion mit Terephthalsäure erhält man ausgezeichnete Polyester-Fasern (Terylen, Dacron). Durch Reaktion von Glykol mit mehrwertigen Carbonsäuren oder ihren Derivaten erhält man Polykondensationsprodukte, die als Kunststoffe, Lackkomponenten usw. verwendet werden.

Figur 13

Gefrierpunktsdiagramm für Aethylenglykol-Wasser



Di- und Triäthylenglykol haben sehr ähnliche Eigenschaften und damit Verwendungszwecke wie das Monomere. So dienen sie besonders als Weichmacher für Zellglas, als Veresterungskomponente für Kunststoffweichmacher und als Feuchthaltungs- bzw. Trocknungsmittel. Triglykol hat bakterizide Eigenschaften und genügt schon in grösster Verdünnung, um die Luft keimfrei zu machen. Die höheren Polyglykole haben als Ersatz für Kakaobutter in Suppositorienmassen und als wasserlösliche Wachse beträchtliche Anwendungsgebiete gefunden. Die Glykoläther finden als hochsiedende und geruchsschwache Verbindungen ihre Anwendung in der Lackindustrie als ausgezeichnete Lösungsmittel, da sie hervorragende Löser sind für Kunstharze, Naturharze, Nitrocellulose usw. Ferner als Lösungsmittel für Farben in der Färberei und im Textildruck, in der Oelindustrie, als hydraulische Flüssigkeiten usw. Polyglykoläther sind ausserordentlich wichtige Hilfsmittel zur Herstellung von oberflächenaktiven Substanzen in der Textilchemie, als Emulgatoren, Dispergiermittel, Waschmittel, Egalisiermittel usw. Die Ester des Glykols und der Glykoläther, besonders die Acetate und die Phthalate, eignen sich als Weichmacher und Lösungsmittel in der Lack- und Kunststoffindustrie.

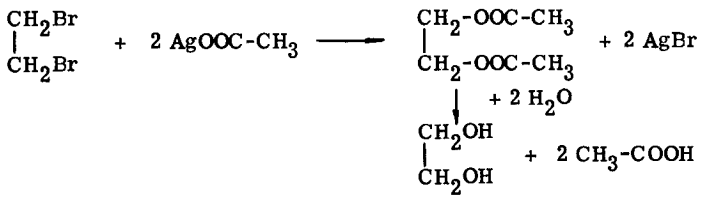
Aethylenglykol ist eine farblose, geruchlose, süss schmeckende, hygroskopische Flüssigkeit. Sie nimmt aus der Luft im Laufe einer Woche 30%, im Laufe zweier Wochen 60% Wasser auf. Glykol erstarrt bei starkem Abkühlen zu stern- oder federförmigen Kristallen. Smp.: -12,3°C, Sdp: 197,2°C. Es ist in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, mit einfachen Alkoholen, mit Glycerin, Essigsäure, Aceton und Pyridin. Aethylenglykol ist schwer löslich in Aether, Benzol und seinen Homologen, Benzin, Mineralöl, Halogen-Kohlenwasserstoffen und Schwefelkohlenstoff. Glykol kann aus seiner wässrigen Lösung durch Fraktionierung leicht wasserfrei gewonnen werden. Es löst Calciumhydroxyd und sehr leicht Aetzkali.

Aethylenglykol liefert beim Erhitzen über Platin Glykolaldehyd neben Glyoxal und Formaldehyd. Bei 500-560°C geht es an Bimsstein in Acetaldehyd über, der weiter in Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff zerfällt. Glykol gibt mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat je nach den Bedingungen Acetaldehyd, Glykolaldehyd oder Kohlendioxyd und Ameisensäure. Mit Salpetersäure entstehen Glykolsäure, Oxalsäure und Glyoxylsäure. Beim Erhitzen auf 150-160°C mit Chlorwasserstoff erhält man Glykolchlorhydrin. Mit überschüssiger, rauchender Salzsäure bei 100° im Rohr entsteht Aethylenchlorid. Glykol gibt beim Erwärmen mit Aethylenoxyd auf 100°C Diäthylenglykol und Triäthylenglykol. Mit Kupfer bilden sich in alkalischer Lösung Komplexe. Glykol wird von Perjodsäure quantitativ zu Formaldehyd reduziert unter Bildung von Jodsäure.

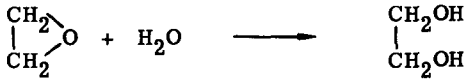
II. Herstellung von Aethylenglykol

1. Nach allgemeinen Methoden

Im Jahre 1859 wurde erstmalig von A. Wurtz[63] Aethylenglykol hergestellt aus Dibromäthan und Silberacetat mit anschliessender Verseifung des Diacetates:



Ein Jahr später gelang A. Wurtz[64] bereits die klassische Darstellung des Aethylenglykols durch Hydratisierung von Aethylenoxyd:

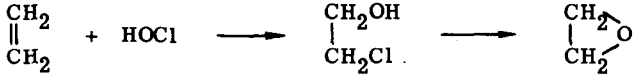


Diese Umsetzung wurde die Grundlage für die auch heute noch geübte grosstechnische Herstellung des Aethylenglykols und der Polyglykolen:

Diäthylenglykol reagiert mit Aethylenoxyd analog weiter zu Triäthylenglykol usw.

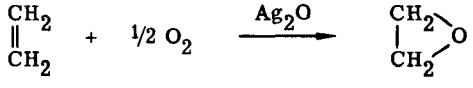
Das als Ausgangsmaterial dienende Aethylenoxyd wird grosstechnisch nach zwei Methoden hergestellt:

a) Nach dem Chlorhydrinverfahren:



wobei Aethylen mittels unterchloriger Säure (erzeugt durch Einleiten von Chlor in Wasser) über Aethylenchlorhydrin und anschliessende Salzsäureabspaltung durch Behandlung mit etwa 10%iger heisser Kalkmilch. Als nachteilig bei diesem Verfahren erwiesen sich das Arbeiten mit Salzlösungen und die damit verbundenen Korrosionsprobleme. Die leichte Wasserlöslichkeit des Glykols macht mehrfaches Abschleudern vom Salzrückstand nötig.

b) Nach dem Direktoxydationsverfahren:



bei welchem Aethylen direkt durch Luftsauerstoff bei 150 bis 300°C und unter einem Druck von mindestens 50 at, in Anwesenheit von Wasser und in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren, z.B. Silberoxyd, zu Aethylenoxyd oxydiert wird. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass man kein Chlor braucht und keine Abwasser anfallen. Der Nachteil liegt darin, dass die Ausbeute 25-30% niedriger ist als beim Chlorhydrinverfahren, dass die quantitative Isolierung des Aethylenoxyds aus den Reaktionsgasen schwierig und teuer ist und dass man nur mit konz. Aethylen arbeiten kann.

Die technische Durchführung der Hydratisierung von Aethylenoxyd wird in zahlreichen Patentschriften beschrieben. Nach allen wird Aethylenoxyd mit hydroxylhaltigen Verbindungen, z. B. Wasser oder Alkohol, umgesetzt, sei es in neutralem, saurem (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure) oder alkalischem (Soda, Natronlauge, Kalkmilch usw.) Milieu, mit oder ohne erhöhtem Druck, bei erhöhter Temperatur, mit kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Arbeitsweise. Arbeitet man mit Wasser so erhält man Aethylenglykol nebst Di- und Triäthylenglykol als Nebenprodukte, besonders in alkalischem Medium. In saurem Medium, z. B. bei einer Säurekonzentration von 0,1% bei ca 60-70°C[65], erhält man vornehmlich das Monomere. Verwendet man statt Wasser hierbei Alkohole, so erhält man die entsprechenden Monoäther des Glykols. Durch Zugabe von Glykol zu dem für die Umsetzung verwendeten Wasser kann die Bildung von Diglykol, bzw. durch Zugabe von Diglykol die Bildung von Triglykol bevorzugt werden. Die Aufarbeitung erfolgt durch Abtrennen der Säure z. B. als Calciumsalz[66] oder durch Ionenaustausch[67]. Nach Befreiung von der Hauptmenge des Verdünnungswassers in einem Mehrstufenverdampfer wird das Produkt fraktioniert.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Glykol, die zum Teil auch technische Bedeutung hatte, ist die Verseifung von 1,2-Dichloräthan. Man erhitzt Aethylenchlorid mit Natriumcarbonat- oder Natriumbicarbonatlösung auf 130-140°C unter allmählichem Zusatz von Natriumhydroxyd[68] ev. in Gegenwart von Kupfer als Katalysator, oder man behandelt das Dichlorid in wässriger Alkalicarbonatlösung bei 150-200°C unter Druck[69]. Weitere Möglichkeiten zur Glykolherstellung sind: die Reduktion von Oxalsäuredialkylester bei 240-260°C und 200-1000 at über Kupferchromit-Katalysatoren[70], die Hydrierung von Kohlenhydraten unter Druck, bei erhöhter Temperatur und mit Nickel als Katalysator[71], die katalytische Hydrierung von mehrwertigen Alkoholen[72], die Kondensation von Formaldehyd mit kondensierend wirkenden alkalischen Mitteln und anschliessender Hydrierung in Gegenwart von Nickel-, Kobalt- oder Palladium-Katalysatoren[73], oder schliesslich die Reaktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff[74] bei 180-300°C und 1500-5000 at Druck in Gegenwart eines Kobalt- oder Wolframsalzes einer organischen Säure.

2. Aus Glykolsäure und Glykolsäureestern

Die Herstellung von Glykol durch katalytische Reduktion von Glykolsäure und besonders von Glykolsäureestern wird in einigen Patentschriften der E. I. du Pont de Nemours beschrieben. Es wird sowohl in der gasförmigen wie in der flüssigen Phase gearbeitet. Nachstehend seien diese Patente zusammengestellt:

Reduktion von Glykolsäureestern

$$CH_2OH\text{-}COOR \longrightarrow CH_2OH\text{-}CH_2OH + ROH$$

Gasphase

I. G. Farbenindustrie A. G.	F. P.	689 713 (1930)	Cu-Cr
E. I. du Pont de Nemours	A. P.	2 305 104 (1942)	Cu-Zn-Cr
	B. P.	555 240 (1943)	
	B. P.	575 380 (1946)	Cu-Zn-Cr

Flüssige Phase

E. I. du Pont de Nemours	A. P.	2 285 448 (1942)	CuO-MgO

Reduktion von Glykolsäure

$$CH_2OH\text{-}COOH \longrightarrow CH_2OH\text{-}CH_2OH + H_2O$$

E. I. du Pont de Nemours	A. P.	2 607 805 (1952)	RuO_2

Im Jahre 1930 wurde von der I. G. Farbenindustrie A. G. ein Verfahren zur katalytischen Reduktion von organischen Carbonsäureestern, u.a. auch von Glykolsäureestern patentiert (F. P. 689 713). Mit Glykolsäureestern wird in der Gasphase, mit oder ohne Druck bei einer Temperatur von 215-230°C gearbeitet. Als Katalysatoren kommen besonders solche in Frage, welche Kupfer, Silber, Zink oder Nickel enthalten.

1942 patentierte die E. I. du Pont de Nemours (B. P. 555 240) ein Verfahren zur Reduktion von Glykolsäureestern, besonders von Methylglykolat. Ein Gemisch von 3% Ester und 97% Wasserstoff wird, bei einem Druck von ca 30 at und 210-215°C, über einen in verschiedenen Betten angeordneten Katalysator durchgeleitet. Der Katalysator enthält Kupfer, Zink und Chrom. Als Alkoholkomponente sollen sich besonders eignen: Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Butyl-Alkohol. Das gleiche Verfahren wurde in den Vereinigten Staaten patentiert (A. P. 2 305 104), wobei speziell die stufenweise Anordnung des Katalysators und die Apparatur beschrieben werden. Von E. I. du Pont de Nemours (B. P. 575 380) wird die Reduktion von Glykolsäureestern in der Gasphase näher beschrieben. Sie arbeiten bei 200-225°C unter einem Druck von 20-40 at. Der Estergehalt in der Gasphase soll zwischen 1,5 und 8 Vol% und die Raumgeschwindigkeit zwischen 7500 und 15000 betragen. Der Druck und die Temperatur müssen so aufeinander abgestimmt sein, dass weder Ester noch Glykol an den Wänden oder auf dem Katalysator kondensieren können, da sonst der Katalysator

sehr rasch an Wirksamkeit einbüssen könnte. Es werden Kupfer-Chromit, Kupfer-Zink-Chromit, Kupfer-Zink-Oxyd und Kupfer-Magnesium als Katalysatoren angegeben. Bei all diesen Verfahren soll die Ausbeute an Aethylenglykol nahezu quantitativ sein.

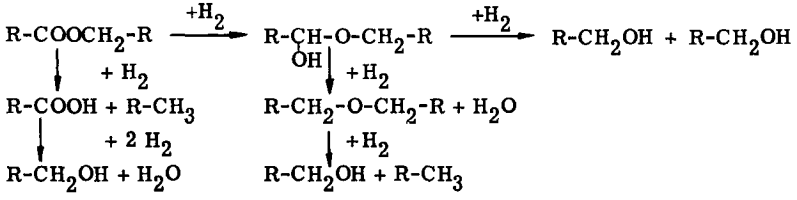
Die Reduktion von Glykolsäure besonders von Glykolsäureestern in der flüssigen Phase erfolgt nach E.I. du Pont de Nemours (A.P. 2 285 448) bei sehr hohem Druck (700-900 at) und Temperaturen von 190-225°C. Als Katalysatoren sollen geschmolzene Metalloxyde geeignet sein, wie z.B. Kupferoxyd und Magnesiumoxyd, oder anstatt Magnesiumoxyd die Oxyde von Nickel, Eisen, Mangan, Chrom, Calcium, Barium usw. Bei der Reduktion von freier Glykolsäure, wird diese mit Vorteil vorangehend partiell dehydratisiert. Die Umsetzungen sollen sich über 95% belaufen. E.I. Carnahan und W.F. Gresham [75), 76)] reduzierten freie Glykolsäure in einer 20%igen wässrigen Lösung bei 145-149°C unter 700-775 at Druck mit Rutheniumdioxyd als Katalysator. Der beste erhaltene Umsatz betrug 83%. Ueber die katalytische Reduktion von Glykolsäureestern mit Kupfer-Chrom-Barium-Katalysator hat auch G.A. Nussberger [77)] gearbeitet.

III. Reaktionsmechanismus

Der Mechanismus der katalytischen Reduktion von Carbonsäuren ist nach W. Normann [79)] sehr einfach, indem sich aus der Säure unter Wasserstoffaufnahme und Wasserabspaltung direkt der Alkohol bildet:

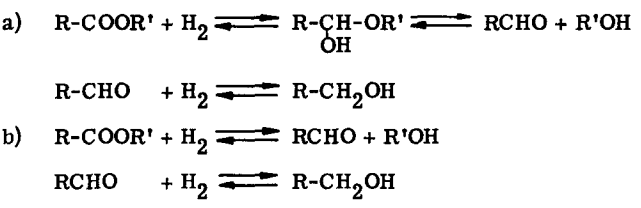
$$R\text{-}COOH + 2\,H_2 \longrightarrow R\text{-}CH_2OH + H_2O$$

Als Nebenreaktion tritt hinzu, dass der entstandene Alkohol mit der noch nicht reduzierten Säure Veresterung eingehen kann. Die Reduktion von Estern ist hingegen komplizierter. Primär soll ein (noch nicht isoliertes) Halbacetal entstehen, welches entweder in zwei Alkohole oder in Aether und Wasser zerlegt wird. Der Aether wird dann weiter zum Alkohol oder Kohlenwasserstoff reduziert. Anderseits kann der Ester zunächst in freie Säure und einen Kohlenwasserstoff gespalten werden, worauf dann die Säure wie oben angegeben zu Alkohol reduziert wird:



Nach H. Adkins[78] gibt es zwei Möglichkeiten:

a) entweder wird der Ester über ein hypotetisches Halbacetal zu einem Aldehyd und weiter zum Alkohol reduziert, oder
b) der Aldehyd wird direkt gebildet und dann weiter reduziert:



Eine ganz analoge Formulierung liesse sich für Glykolsäure und Glykolsäureester ableiten.

IV. Katalysatoren

Die Reduktion von Carbonsäureestern zum entsprechenden Alkohol kann prinzipiell nach folgenden Methoden ausgeführt werden:

1. Nach L. Bouveault und H. G. Blanc[80] mit Natrium und Alkohol.
2. Mit Lithium-Aluminiumhydrid.
3. Durch katalytische Reduktion.

Für die katalytische Reduktion werden als Katalysatoren verwendet:

a) Fein verteilte Metalle (Typus Raney) (z. B. Edelmetalle, Nickel, Kobalt usw.).
b) Metalloxyde (z. B. Rutheniumdioxyd).
c) Metalloxydgemische (Typus Adkins) (z. B. Kupfer, Chrom, Zink).

Um die Wirksamkeit der Katalysatoren zu erhöhen werden sie vielfach auf Träger (z. B. Kieselgur, Silicagel, Aktivkohle) aufgebracht. Damit werden folgende Zwecke erfüllt:

a) Vergrösserung der Oberfläche und damit verbunden eine Erhöhung der Aktivität.
b) Durch bessere Wärmeableitung wird die Rekristallisation verhindert und so die Lebensdauer des Katalysators verlängert.
c) Sie erlauben einen sparsamen Einsatz von teuren Katalysatorsubstanzen.

Die Verwendung von Raney-Nickel-Katalysatoren zur Reduktion von α-Hydroxyestern wurde von H. Adkins und H. Billica[81] untersucht. Sie fanden ausgezeichnete Umsetzungen der Ester schon bei 50-100°C jedoch mit grossen Katalysatormengen.

Es ist aber fraglich, ob sich die Anwendung von Raney-Nickel gegenüber Kupfer-Chromit lohnt, wenn man die Umständlichkeit der Herstellung, die Instabilität bei der Lagerung und die relative Gefährlichkeit bei der Verwendung in Betracht zieht.

Besonders selektive Reduktionseigenschaften zeigte der Kupfer-Chromit-Katalysator von H. Adkins[82), 83)]. Dieser ist eine ungefähr äquimolekulare Kombination von Kupferoxyd und Kupferchromit mit der Formel $CuO.CuCr_2O_4$. Kupferchromit-Katalysatoren finden weitverbreitete Anwendung als Reduktionskatalysator. Der frisch hergestellte, aktive Katalysator besitzt schwarze Farbe. Wird er während der Reaktion inaktiviert z.B. durch Anwesenheit von Wasser oder besonders von Säure, so erhält er rote Farbe. Die Aktivität rührt nach H. Adkins[82), 83), 84)] vom Kupfer(II)oxyd her, das im Chromoxyd fein verteilt ist. Wenn dieses zum Kupfer(I)-oxyd reduziert wird nimmt der Katalysator rote Farbe an und wird unwirksam.

Nach den Arbeiten von J. D. Strompe[85)], I. Rabes und R. Schenck[86)] und von P. W. Selwood[87)] scheint der aktive Bestandteil des Katalysators fein verteiltes metallisches Kupfer zu sein, welches bei der Inaktivierung durch Rekristallisation in die rote Farbe übergeht.

Besonders aktiv zeigt sich der Katalysator bei Zusatz von Barium als Stabilisator[84)]. Ausser mit Barium wurde er mit einer ganzen Reihe anderer Elemente kombiniert. Ganz allgemein werden Alkali- und Erdalkalioxyde durch gleichzeitige Fällung dem Katalysator beigemischt, um ihn gegen Inaktivierung zu schützen was besonders notwendig ist bei Gegenwart von Wasser, Säure und Kontaktgiften. Die Reduktion der freien Säuren, besonders der niederen Homologen gelang bisher mit den Chromit-Katalysatoren[77)] nicht, da der Katalysator in die inaktive rote Form übergeführt wurde. Nach I. E. Carnahan und Mitarbeiter[75), 76)] wurde Glykolsäure in einer wässrigen 20%igen Lösung mit Rutheniumdioxyd mit Erfolg zu Glykol reduziert.

PRAKTISCHER TEIL

I. Apparatives

Die Apparatur bestand im wesentlichen aus einem kleinen Autoklaven aus rostfreiem V4A-Stahl. Für die Versuche bis zu 500 at verwendete man einen Autoklaven von 100 ccm Inhalt, Typus Ipatieff, mit einem Aluminiumring als Dichtung. Die Versuche bei höherem Druck wurden in einem Autoklaven Typus Aminco (1000 at) von 200 ccm Inhalt ausgeführt. Der Autoklav wurde in einen schräg stehenden Röhrenofen geschoben und mit Hilfe eines Elektromotors in Schüttelbewegung versetzt. Die Beheizung des Ofens erfolgte über Schieberwiderstände. Die Temperaturmessung geschah mittels eines Thermoelementes in einem kleinen Thermostutzen entweder am Grunde (Ipatieff) oder am oberen Ende (Aminco) des Gefässes, und die Konstanthaltung der Temperatur mit einem Kontaktmillivoltmeter. Am Deckel war ein Nadelventil aufgeschraubt und eine federnde Kapillare führte zu einem T-Stück, welches direkt mit einem Feinmessmanometer verbunden war. Anderseits war es mit weiteren Nadelventilen verbunden, welche zum Auslass und zu einer mit komprimiertem Wasserstoff gefüllten Stahlflasche führten. Das Manometer und die Ein- und Auslassventile waren an einer Stahlwand befestigt, welche das unter Druck stehende System von der Umgebung abschirmten. Die zur Reduktion gelangende Glykolsäure oder der Glykolsäureester wurden zusammen mit dem Katalysator in den Autoklaven eingefüllt. Nachdem der Autoklav dicht verschlossen war, wurde die im Hohlraum verbleibende Luft durch 2-3 maliges Spülen mit 25-30 at reinem, elektrolytisch hergestelltem Wasserstoff verdrängt und der gewünschte Anfangsdruck hergestellt. Die Schüttelmaschine wurde in Gang gesetzt und die Heizung eingeschaltet. Nach ca 1/2 Stunde war im allgemeinen die Reaktionstemperatur erreicht und wurde bis zum Ende der Reaktion konstant gehalten. Nach bestimmten Zeitintervallen wurden die Temperatur und der Druck überprüft. Nach beendetem Versuch wurde der Autoklav auf Zimmertemperatur abgekühlt, und durch Oeffnen des Nadelventils liess man den Wasserstoff ausströmen. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde aus dem Autoklaven pipettiert und vom Katalysator abfiltriert. Die Lösung wurde mit Methanol auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Davon wurden aliquote Teile zur Analyse entnommen. Man bestimmte den Gehalt an nicht umgesetzten Ester, freier Glykolsäure und Glykol.

Bei Hydrierungen müssen die Gefässwandungen gründlich gereinigt werden. Bei Verwendung von kupferhaltigen Katalysatoren kommt es oft vor, dass sich die Wand mit einer dünnen roten Kupferschicht bedeckt und durch Inaktivierung des Katalysators reaktionshemmend wirken kann. Deshalb wurde der Autoklav mit Methanol und Wasser und eventuell mit Salpetersäure gereinigt.

II. Analytisches

1. Allgemeines

Die Reduktion von freier Glykolsäure soll, wie im theoretischen Teil beschrieben wurde, verhältnismässig einfach verlaufen. Aus der vorgelegten Säure entstehen das Glykol und Wasser. In einer Nebenreaktion reagiert das Glykol mit noch nicht reduzierter Glykolsäure unter Bildung von Ester. Das Glykol wird je nach den Reaktionsbedingungen weiter zu Aethanol und Kohlenwasserstoff reduziert. Um die Reaktionsverhältnisse zu untersuchen, wurden Glykolsäure, Glykol und Glykolsäureglykolester quantitativ erfasst. Die Bildung von Aethanol wurde nur qualitativ festgestellt.

Bei der Reduktion von Glykolsäureester liegen die Verhältnisse etwas komplizierter. Aus dem zu reduzierenden Glykolsäureester entstehen nicht nur Glykol und der entsprechende Alkohol, sondern ausserdem noch freie Glykolsäure. Diese freie Säure könnte theoretisch sowohl mit dem Glykol wie auch mit dem aus dem Ester entstandenen Alkohol zu einem weiteren Ester reagieren. Die analytische Erfassung dieses Esters in Gegenwart des zur Reduktion vorgelegten Esters gestaltet sich schwierig und wurde in dieser Arbeit nicht speziell ausgeführt. Das gebildete Glykol wird ebenfalls je nach Bedingungen weiter zu Aethanol und Kohlenwasserstoff reduziert. Die quantitative Erfassung der Reaktionsprodukte erstreckte sich auf Glykolsäureester, freie Glykolsäure und Glykol. Qualitativ wurde Aethanol nachgewiesen.

2. Bestimmung der Reaktionsprodukte

a) Glykolsäure

Glykolsäure wurde mit 0,1n Natronlauge auf "Kleinzeller"-Indikator[96)] titriert.

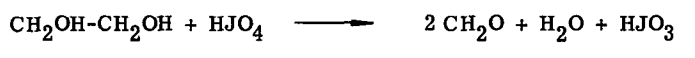
b) Glykolsäureester

Die Glykolsäureester wurden durch Verseifung auf übliche Weise bestimmt.

Eine bestimmte Menge des Reaktionsproduktes wurde mit einem Ueberschuss an 0,5n alkoholischer Kalilauge versetzt, während 1 Stunde am Rückfluss gekocht und mit 0,1n Schwefelsäure auf Phenolphthalein oder "Kleinzeller"-Indikator zurücktitriert. Aus der Differenz zu einer Blindprobe ergab sich der Verbrauch an Kalilauge und daraus der Estergehalt.

c) Glykol

Der qualitative Nachweis von Glykol kann nach G. Denigès[108] erfolgen, indem beim Erwärmen einiger Tropen Glykollösung mit Resorzinschwefelsäure weinrote Färbung auftritt. Nach C. Neuberg und J. A. Mandel[109] färbt sich eine 1%ige wässrige Lösung, nach vorausgegangener Behandlung mit wenig Natriumhypochlorit, mit Orcin und Salzsäure grün. Die quantitative Bestimmung von Glykol beruht auf der Feststellung, dass Glykol von Perjodsäure quantitativ zu Formaldehyd und Jodsäure umgesetzt wird:



$$CH_2OH\text{-}CH_2OH + HJO_4 \longrightarrow 2\,CH_2O + H_2O + HJO_3$$

Die Reaktion ist nach M. L. Malaprade[110] spezifisch für Diole, Dioxo- und Oxo-Oxyverbindungen in α-Stellung. Die C-C-Bindung wird mit Perjodsäure quantitativ gespalten unter Bildung der entsprechenden Aldehyde oder Ketoverbindungen.

C. S. Marvel und C. E. Denon[111] erwähnen, dass α-Oxycarbonsäuren erst in der Wärme und auch dann sehr langsam von Perjodsäure angegriffen werden. Eine Zusammenstellung der Oxydationen mit Perjodsäure wurde von E. L. Jackson [112] publiziert.

Die Ausführung wurde nach der Vorschrift von I. G. Reznikov und E. L. Farber[113] ausgeführt: Die Glykollösung wird mit Kaliumperjodat in der Kälte versetzt und nach 10 Minuten das überschüssige Perjodat jodometrisch bestimmt.

Ausführung: Eine Probe von 25 ccm (ca 25 mg Glykol) Lösung wurde in einem Erlenmeyerkolben mit 25 ccm Kaliumperjodatlösung (hergestellt durch Lösen von 5,3 g Kaliumperjodat in 100 ccm 1n Schwefelsäure und auf 1 Liter verdünnt (ev. filtrieren)) versetzt. Nach 10 Minuten wurden der Reihe nach 20 ccm 10%ige Kaliumjodidlösung, 20 ccm 20%ige Salzsäure und 100 ccm Wasser zugegeben. Das frei gewordene Jod wurde mit 0,1n Natriumthiosulfatlösung unter Zugabe von Stärke titriert. Die Differenz mit dem Verbrauch einer Blindprobe ergibt den Gehalt an Glykol.

1 ccm 0,1 n Natriumthiosulfatlösung = 3,1 mg Glykol

Diese Methode kann in Gegenwart von α-Oxycarbonsäuren, α-Oxycarbonsäureestern und einwertigen Alkohole rasch und genau (± 1-2%) ausgeführt werden.

d) Einwertige Alkohole

Die qualitative Bestimmung von Aethanol, welches durch Weiterreduktion von Aethylenglykol entstanden ist, konnte mit Hilfe der Gaschromatographie ausgeführt werden. Man verwendete ein Gerät der Firma Carlo Erba, Milano, und arbeitete bei 133°C mit Wasserstoff als Trägergas und Dinonylphthalat auf Celit als feste Phase.

Zur genauen Bestimmung der Laufzeit der im Reaktionsprodukt enthaltenen Verbindungen wurden entsprechende synthetische Gemische hergestellt.

III. Präparatives

1. Katalysatoren

a) Allgemeines

Die Reduktion von Carbonsäureestern und von Oxycarbonsäureestern zu den entsprechenden Alkoholen bzw. Diolen lässt sich, wie den vielen Literaturangaben zu entnehmen ist, im allgemeinen befriedigend durchführen. Als Katalysatoren verwendet man meist Mischkatalysatoren, bei denen Kupfer eine massgebende Rolle spielt. Um die Reduzierbarkeit von Glykolsäure und Glykolsäureester zu untersuchen, wurde eine Reihe Kupfer-Mischkatalysatoren hergestellt, um deren Eignung zu prüfen.

Ausserdem wurde Rutheniumdioxyd auf Kieselgur gebraucht, um die Reduzierbarkeit von Glykolsäure und Glykolsäureester untereinander zu vergleichen.

b) Herstellung

Die Katalysatoren wurden nach Angaben aus der Literatur oder nach eigener Methode hergestellt.

Kupfer-Zink (1:1) No 1 [118)]

Hergestellt aus Kupfersulfat und Zinksulfat durch Fällen bei 50°C mit Soda.
Träger: Kieselgur.

Kupfer-Zink (2:3) No 2 [118)]

Hergestellt aus Kupfersulfat und Zinksulfat durch Fällen bei 50°C mit Soda.
Träger: Kieselgur.

Kupfer-Zink (1:1) No 3 [118)]

Hergestellt aus Kupfernitrat und Zinknitrat durch Fällen bei 50°C mit Soda.
Träger: Kieselgur.

Kupfer-Zink-Barium (2:3:0,5) No 4 [118)]

Hergestellt aus Kupfernitrat, Zinknitrat und Bariumnitrat durch Fällen bei 50°C mit Soda.
Träger: Kieselgur.

Kupfer-Zink-Chrom (1,25:1,25:1) No 5 [118]

Hergestellt aus Kupfersulfat, Zinkacetat und Amoniumbichromat durch Fällen bei Zimmertemperatur mit Ammoniak.
Zersetzung bei 300°C während 45 Minuten über freier Flamme.

Kupfer-Zink-Eisen (1:1:0,02) No 6 [118]

Hergestellt aus Kupfernitrat, Zinknitrat und Eisennitrat durch Fällen bei 50°C mit Soda.
Träger: Kieselgur.

Kupfer-Eisen (1:1) No 7 [118]

Hergestellt aus Kupfernitrat und Eisennitrat durch Fällen bei Zimmertemperatur mit Pottasche.
Träger: Kieselgur.

Kupfer-Nickel (1:1) No 8

Hergestellt aus Kupfernitrat und Nickelnitrat durch Fällen bei Zimmertemperatur mit Pottasche.
Träger: Kieselgur.

Kupfer-Nickel-Barium (2:1:0,2) No 9

Hergestellt aus Kupfernitrat, Nickelnitrat und Bariumnitrat, durch Fällen bei 50°C mit Pottasche.
Träger: Kieselgur.

Kupfer-Chrom-Barium (1,8:1:0,2) No 10 [119]

Hergestellt aus Kupfernitrat, Ammoniumbichromat und Bariumnitrat durch Fällen bei 80°C mit Ammoniak.
Zersetzung bei 250-300°C während 45 Minuten über freier Flamme.

Kupfer-Chrom (0,5:1) No 11 [120]

Hergestellt aus Kupfernitrat und Ammoniumbichromat durch Fällen bei Zimmertemperatur mit Ammoniak.
Zersetzung bei 250-300°C während 45 Minuten über freier Flamme.

Kupfer No 12 [121]

Hergestellt aus Kupferacetat durch Fällen bei Zimmertemperatur mit Soda.
Zersetzung bei 250-300°C während 45 Minuten über freier Flamme.

Raney-Nickel

Raney-Nickel wurde hergestellt durch Zersetzung einer 50/50%igen Nickel-Aluminiumlegierung mit 6 n Natronlauge und bei 50°C während einer Stunde digeriert. Es wurde mit Wasser neutral gewaschen, zuletzt mit 95%igem Aethanol und unter absolutem Aethanol aufbewahrt.

Rutheniumdioxyd

Die Darstellung des Katalysators erfolgte nach der Methode von O. Ruff und E. Vidic [122] nach folgenden Gleichungen:

1. $Ru + 2KMnO_4 + 4\,KOH \longrightarrow K_2RuO_4 + 2K_2MnO_3 + 2H_2O$
2. $3K_2RuO_4 + 2KMnO_4 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 3RuO_4 + 4K_2SO_4 + 4H_2O + 2MnO_2$

Das Ausgangsmaterial, ein aus metallischem Rutheniumdioxyd bestehendes Gemisch, wurde portionenweise in geschmolzenes Aetzkali eingetragen und mit Kaliumpermanganat zu Ruthenat mit sechswertigem Ruthenium oxydiert. Der Schmelzkuchen wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit weiterem Kaliumpermanganat zum Rutheniumtetroxyd oxydiert. Beim Hindurchblasen eines Luftstromes durch die Lösung wurden gelbe Dämpfe von Rutheniumtetroxyd ausgetrieben, die in Wasser bei 0°C aufgefangen wurden. Die wässrige Lösung wurde auf einen Brei von Kieselgur in Wasser bei 0°C gegossen. Durch Zugabe von wenig Methanol fand Reduktion zu Rutheniumdioxyd statt.

c) Aktivitätsbestimmung

Stearinsäure lässt sich bekanntlich quantitativ zu Octadecylalkohol reduzieren. Zur Bestimmung der Aktivität der Katalysatoren No 1-12 wurde diese Testreaktion ausgeführt. Es wurden jeweils 5 g Stearinsäure mit 0,5 g (10%) Katalysator vermischt und bei 300°C und 310 at Wasserstoffdruck während 1 Stunde reduziert.

Die Testversuche zeigten, dass mit allen geprüften Katalysatoren ein Umsatz der Stearinsäure von 97-100% erzielt wird.

d) Analyse des Rutheniumdioxyd-Katalysators

Die Bestimmung von Rutheniumdioxyd auf Kieselgur erfolgte durch Auflösen des Rutheniumdioxyds mit Hypochloritlösung[117]. Dieser Vorgang ist quantitativ, denn in der zurückgebliebenen Kieselgur konnte durch Blaufärbung einer Thioharnstofflösung kein Ruthenium ($< 3\,\gamma$ Ru/ccm)[123] mehr nachgewiesen werden. Unter den gleichen Bedingungen wurden Blindwerte mit reiner Kieselgur angesetzt, die innerhalb der Analysengenauigkeit keinen Gewichtsverlust zeigten.

Der Katalysator enthielt im Mittel von 3 Analysen 7,16% Rutheniumdioxyd.

2. Darstellung der Glykolsäureestern

Die Glykolsäureester wurden nach folgenden Methoden hergestellt:

a) Aus Monochloressigsäure

Eine konzentrierte Lösung von Monochloressigsäure wurde mit einem geringen Ueberschuss an Kaliumhydroxyd neutralisiert und die Lösung am Rückflusskühler während 30 Stunden gekocht. Die dadurch erhaltene Lösung von Glykolsäure wurde unter vermindertem Druck vom Wasser grösstenteils befreit, wobei man die Temperatur nicht über 70°C ansteigen liess. Der breiige Rückstand wurde mit viel Aceton übergossen, vom ungelösten Kaliumchlorid abfiltriert. Nachdem die Lösung ebenfalls bei nicht über 70°C konzentriert worden war, erhielt man kristalline Glykolsäure. Diese wurde mit der fünffachen Menge Alkohol und 3% Schwefelsäure am Rückfluss verestert. Dann dampfte man 2/3 des Alkohols weg, nahm den Rest in Aether auf, neutralisierte mit Soda, filtrierte, trocknete mit Natriumsulfat, dampfte den Aether ab und fraktionierte am Vakuum.

b) Aus Glykolsäure

Käufliche Glykolsäure wurde mit der 4-5 fachen Menge der Theorie an Alkohol versetzt, 2-3% konz. Schwefelsäure zugefügt und wie unter a) verestert.

c) Glykolsäurebutylester konnte als Handelsprodukt erhalten werden, und wurde nach Destillation verwendet.

Tabelle 15

Ester	Siedepunkt		n^{20}	Esterzahl gef.
	°C	mm Hg		
Glykolsäure-Methylester	47-48	9	1,4159	624
" -Aethylester	51-52	9	1,4175	539
" -Propylester	62-63	9	1,4221	478
" -Butylester	69-71	9	1,4265	428

IV. Reduktion von Glykolsäurebutylester mit Hilfe von kupferhaltigen Katalysatoren

Um entscheiden zu können, welche Katalysatoren sich für die Reduktion von Glykolsäurebutylester eignen, wurden alle hergestellten Katalysatoren systematisch untersucht. Glykolsäurebutylester wurde mit den Katalysatoren bei 250°C und 245 at Wasserstoffdruck während 2 Stunden (+ Aufheizzeit und Abkühlzeit, je ca 1/2 Stunde) reduziert. Anschliessend wurden die Versuche bei 300°C und 500 at Druck wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16 zeigt, dass der Umsatz des vorgelegten Esters selbst bei energischen Bedingungen gering ist. Als Reaktionsprodukte entstehen Glykol, Glykolsäure und durch Weiterreduktion Aethanol und Kohlenwasserstoff. Die Materialbilanz zeigt, dass durch Temperatursteigerung eine Förderung der Weiterreduktion eintritt. Die oxydischen Katalysatoren werden zum Teil unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls reduziert. Das gebildete Wasser verseift teilweise den Ester unter Entstehung freier Glykolsäure, welche ihrerseits zur Inaktivierung des Katalysators beiträgt. Das Reaktionsprodukt war auch mehr oder weniger durch gelöste Katalysatorteile gelb bis grün gefärbt.

Tabelle 16

Reduktion von Glykolsäurebutylester mit Hilfe von Kupferkatalysatoren

Füllung:	Glykolsäurebutylester	7,0 g
	Katalysator	0,7 g
Bedingungen:	Reaktionsdauer	2 Stunden
	Temperatur	250°C bzw. 300°C
	Druck	245 ± 5 at bzw. 500 ± 15 at

No	Katalysator		Ausbeute % der Theorie		Umsatz des Esters zu			Farbe des gebrauchten Katalysators
	No	Art	Glykol %	Glykolsäure %	Glykol %	Glykolsäure %	Gesamtumsatz %	
245 ± 5 at, 250°C								
66	1	Cu-Zn	23,4	31,4	3,2	4,4	13,7	braun
67	2	Cu-Zn	29,6	31,3	3,4	3,6	11,5	braun
68	3	Cu-Zn	34,2	18,4	5,2	2,8	15,2	rot-braun
69	4	Cu-Zn-Ba	30,3	23,0	3,7	2,8	12,2	rot
70	5	Cu-Zn-Cr	34,6	29,3	4,8	4,1	14,0	rot-braun
71	6	Cu-Zn-Fe	29,6	22,4	3,7	2,8	12,5	braun
72	7	Cu-Fe	21,2	21,2	3,5	3,5	16,5	rot-braun
73	8	Cu-Ni	31,1	53,8	4,5	7,8	14,5	schwarz
74	9	Cu-Ni-Ba	33,7	47,6	5,8	8,2	17,2	schwarz
75	10	Cu-Cr-Ba	46,1	20,3	10,0	4,4	21,7	braun
500 ± 15 at, 300°C								
76	1	Cu-Zn	20,4	24,3	7,5	8,9	36,8	braun
77	2	Cu-Zn	21,7	25,0	7,7	8,9	35,5	braun
78	3	Cu-Zn	25,2	11,6	11,3	5,2	44,8	rot
79	4	Cu-Zn-Ba	29,4	9,4	14,1	4,5	47,9	rot
80	5	Cu-Zn-Cr	21,8	25,9	9,0	10,7	41,3	rot-braun
81	6	Cu-Zn-Fe	23,0	12,0	10,9	5,7	47,4	braun
82	7	Cu-Fe	24,7	20,2	9,4	7,7	38,0	rot
83	8	Cu-Ni	26,4	18,9	11,7	8,4	44,4	schwarz
84	9	Cu-Ni-Ba	28,0	9,2	20,9	6,9	74,8	schwarz
85	10	Cu-Cr-Ba	59,8	1,6	52,6	1,4	87,9	schwarz

Es wurden nochmals einige Versuche bei mittleren Bedingungen (275°C, 410 at) mit den bisher geeignetsten Katalysatoren ausgeführt. Diese waren Kupfer-Chrom-Barium (No 10), Kupfer-Nickel-Barium (No 9) und Kupfer-Zink-Barium (No 4). Dazu wurden noch Kupfer-Chrom (No 11) und Kupferoxyd (No 12) auf ihre Eignung als Katalysator geprüft. Diese erwiesen sich aber als weniger geeignet. Um sich über die Reproduzierbarkeit der Kupfer-Chrom-Barium-Katalysatoren zu vergewissern, wurden diese nochmals zweimal hergestellt. (Katalysatoren No 10* und 10**) Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17

Reduktion von Glykolsäurebutylester mit Hilfe von bariumhaltigen Kupfer-Katalysatoren

Füllung:	Glykolsäurebutylester	7,0 g
	Katalysator	0,7 g
Bedingungen:	Druck	410 ± 10 at
	Temperatur	275°C
	Dauer	2 Stunden

No	Katalysator		Ausbeute % der Theorie		Umsatz des Esters zu			Farbe des gebrauchten Katalysators
	No	Art	Glykol %	Glykolsäure %	Glykol %	Glykolsäure %	Gesamtumsatz %	
86	10	Cu-Cr-Ba	57,8	4,4	38,0	2,9	65,7	braun-schwarz
87	10*	Cu-Cr-Ba	48,3	7,4	25,3	3,9	52,4	braun
88	10**	Cu-Cr-Ba	59,7	4,2	38,5	2,7	64,5	braun
89	9	Cu-Ni-Ba	11,6	34,4	3,7	11,0	32,0	schwarz
90	4	Cu-Zn-Ba	20,8	31,7	2,1	3,2	10,1	rot-braun

Der Umsatz des Glykolsäureesters und die Ausbeute an Glykol bei den Kupfer-Chrom-Barium-Katalysatoren zeigten eine gewisse Streuung von ca 10%. Aus der bräunlichen Farbe des gebrauchten Katalysators ist auf eine partielle Inaktivierung zu schliessen.

Von allen bisher geprüften Katalysatoren (Tabellen 16, 17) zeigte keiner vollständig befriedigende Resultate. Am besten bewährte sich Kupfer-Chrom-Barium (No 10).

1. Reduktion von Gylkolsäurebutylester mit Hilfe von Raney-Nickel

Es wurde ein Versuch angestellt zur Reduktion von Gylkolsäurebutylester mit Hilfe von Raney-Nickel in Gegenwart von Trimethylamin.

Füllung:	Butylglykolat	7,0 g
	Raney-Nickel	10,5 ccm (150%)
	Aethanol (99,5%ig)	10,0 ccm
	Trimethylamin (ca. 35%ig)	1,5 ccm
Bedingungen:	Druck	350 at
	Temperatur	90°C
	Dauer	4 Std. (+20 Min. Aufheizzeit)
Ergebnis:	Gesamtumsatz	30,6%
	Umsatz zu Glykol	20,5%
	Ausbeute an Glykol	67,0%

Dieser Versuch zeigte, dass die Reduktion des Esters mit Raney-Nickel nicht wesentlich anders verläuft als mit Kupfer-Chrom-Barium.

2. Reduktion von Glykolsäurebutylester in der Gasphase über Kupfer-Chrom-Barium-Katalysator

Zwei Versuche sollten zeigen ob sich Glykolsäurebutylester in der Gasphase bei Atmosphärendruck reduzieren lässt. Zu diesem Zweck wurde der Katalysator (No 10**) zu Pillen (4 mm ø) gepresst und in einem Rohrofen bei 230°C vorher reduziert.

Tabelle 18

Versuchs No		91	92
Katalysator	No Art	10** Cu-Cr-Ba	10** Cu-Cr-Ba
Temperatur	°C	230	290
Kontaktzeit	Sek.	0,66	0,44
Molverhältnis Ester:Wasserstoff		1:10	1:15
Ausbeute	Glykol%	40	44,4
	Glykolsäure%	40	55,6
Umsatz zu	Glykol%	2	4
	Glykolsäure%	2	5
	Gesamt%	5	9
Farbe des gebrauchten Katalysators		schwarz	schwarz

Der Esterumsatz ist bei diesen Bedingungen (Atmosphärendruck) äusserst gering.

V. Reduktion von freier Glykolsäure mit Hilfe von Ruthenium-Katalysatoren

Die Reduktion freier Glykolsäure wurde mit Hilfe eines auf Kieselgur niedergeschlagenen Ruthenium-Katalysators versucht. Die mit dem Katalysator vermischte Glykolsäure wurde in einem 200 ccm Autoklaven reduziert. Zur Festlegung der günstigsten Reaktionsbedingungen wurden einige systematische Versuchsreihen ausgeführt. Man untersuchte die Einflüsse von Temperatur, Druck, Katalysatormenge, Zeit und Wasserzusatz.

1. Temperatureinfluss

Der Einfluss der Temperatur wurde zwischen 130°C und 220°C während 2 Stunden unter 790 at Wasserstoffdruck untersucht.

Tabelle 19

Temperatureinfluss auf die Reduktion von Glykolsäure

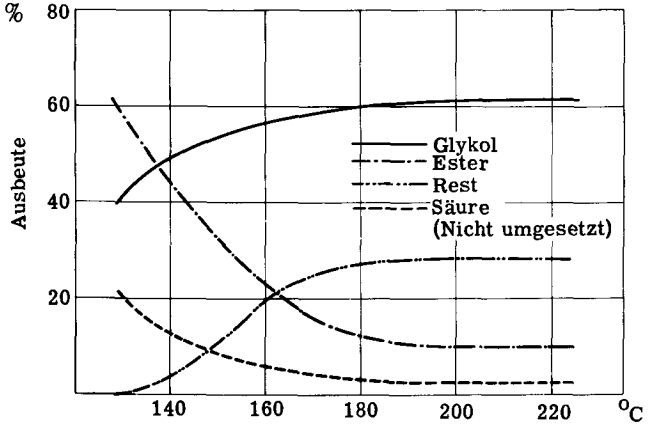
Füllung: Glykolsäure 5,0 g
Ru/Kieselgur 0,5 g

Bedingungen: Druck 790 ± 10 at
Dauer 2 Stunden

No	Temperatur °C	Ausbeute % der Theorie			Umsatz von Glykolsäure zu			
		Glykol %	Ester %	Rest %	Glykol %	Ester %	Rest %	Gesamtumsatz %
93	130	41,8	58,2	--	33,2	46,2	--	79,4
94	160	57,3	23,3	19,4	53,6	21,8	18,1	93,5
95	190	61,0	10,7	28,3	59,2	10,4	27,5	97,1
96	220	61,2	10,7	28,1	59,5	10,4	27,3	97,2

Figur 14

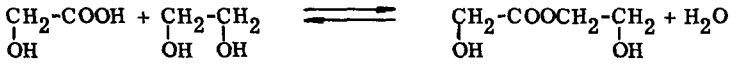
Temperatureinfluss auf die Reduktion von Glykolsäure



Die vorgelegte Glykolsäure reagierte bei 190°C beinahe vollständig. Es entstand primär Glykol, welches zum Teil mit der noch nicht umgesetzten Glykolsäure zu Glykolsäureglykolester reagierte. Dieser Ester wird auch seinerseits mit zunehmender Temperatur zu Glykol reduziert. Parallel zu diesen Reaktionen nimmt bei steigender Temperatur auch die Weiterreduktion zu Aethanol und Kohlenwasserstoff zu. Das Ausmass dieser Weiterreduktion wird in Tabelle 19 und in Figur 14 und in den folgenden unter "% Rest" bezeichnet. Die nicht umgesetzte Glykolsäure wird in Figur 14 und in den folgenden als "% Säure" eingetragen.

2. Einfluss von Wasserzusatz

Die Temperaturreihe zeigt, dass das entstandene Glykol zum Teil mit der Glykolsäure zum entsprechenden Glykolsäureglykolester reagiert. Es sollte möglich sein, diese Gleichgewichtsreaktion durch Zugabe von Wasser zum Ausgangsgemisch auf die Seite der freien Säure zu verschieben:



Die Versuche wurden bei 130°C und bei 190°C angestellt. Siehe Tab. 20 und Fig. 15.

Tabelle 20

Einfluss von Wasser auf die Reduktion von Glykolsäure

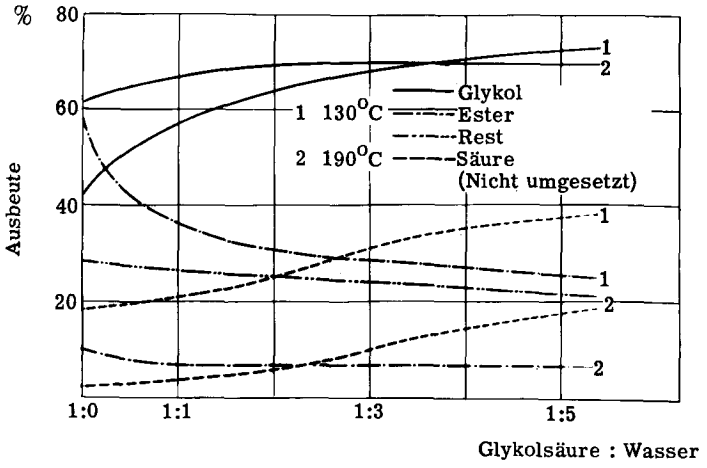
Füllung: Glykolsäure 5,0 g
Ru/Kieselgur 0,5 g

Bedingungen: Druck 790 at
Dauer 2 Stunden

No	Molverhältnis Säure:Wasser	Ausbeute % der Theorie			Umsatz von Glykolsäure zu			
		Glykol %	Ester %	Rest %	Glykol %	Ester %	Rest %	Gesamtumsatz %
130°C								
97	1 : 0	41,8	58,2	--	33,2	46,2	--	79,5
98	1 : 1	59,3	36,0	--	48,0	29,1	--	80,9
99	1 : 3	65,3	29,1	--	44,9	20,0	--	68,9
100	1 : 5	74,0	26,0	--	44,9	15,8	--	60,7
190°C								
101	1 : 0	61,0	10,7	28,3	59,2	10,4	27,5	97,1
102	1 : 1	66,7	6,9	26,3	64,6	6,7	25,5	96,8
103	1 : 5	70,0	8,0	22,0	57,2	6,5	18,0	81,7

Figur 15

Einfluss von Wasser auf die Reduktion von Glykolsäure



Die Resultate beweisen deutlich, dass Wasserzusatz die Esterbildung zu Gunsten des Glykols zurückdrängt. Anderseits fällt der Glykolsäureumsatz bei gleichbleibender Temperatur mit zunehmender Verdünnung.

3. Druckeinfluss

Die Abhängigkeit des Wasserstoffdruckes auf die Reduktion der Glykolsäure wurde zwischen 100 und 1000 at untersucht.

Tabelle 21

Druckeinfluss auf die Reduktion von Glykolsäure

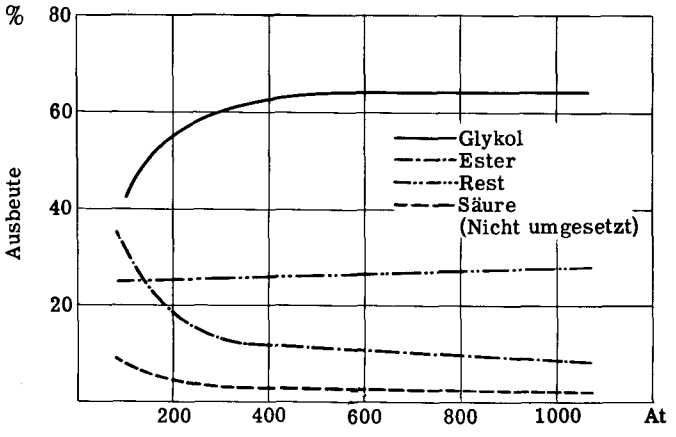
Füllung: Glykolsäure 5,0 g
Ru/Kieselgur 0,5 g

Bedingungen: Temperatur 190°C
Dauer 2 Stunden

No	Druck at	Ausbeute % der Theorie			Umsatz von Glykolsäure zu			
		Glykol %	Ester %	Rest %	Glykol %	Ester %	Rest %	Gesamtumsatz %
104	111	44,2	30,8	25,0	40,8	28,4	23,1	92,3
105	301	60,2	13,2	26,6	58,1	12,7	25,7	96,5
106	591	64,6	11,3	24,1	62,9	11,0	23,5	97,4
107	790	61,0	10,7	28,3	59,2	10,4	27,5	97,1
108	998	64,1	7,2	28,6	62,7	7,1	28,0	97,8

Figur 16

Druckeinfluss auf die Reduktion von Glykolsäure



Oberhalb von 400 at macht sich der Druck nicht mehr stark bemerkbar. Bei kleineren Drucken fällt der Umsatz zu Glykol und deren Ausbeute ab, zu Gunsten der Esterbildung, d.h. der primär gebildete Glykolsäureglykolester wird erst über 400 at weitgehend reduziert.

4. Zeiteinfluss

Es wurde der Einfluss der Reaktionsdauer nach erreichter Reaktionstemperatur, abgesehen von der Aufheizzeit untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 22 und Fig. 17 zusammengestellt.

Tabelle 22

Zeiteinfluss auf die Reduktion von Glykolsäure

Füllung: Glykolsäure 5,0 g
Ru/Kieselgur 0,5 g

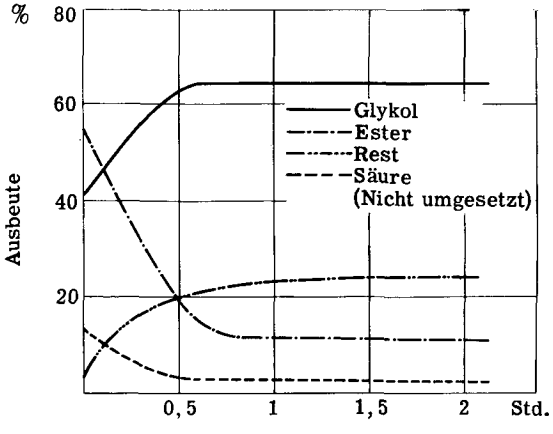
Bedingungen: Druck 590 at
Temperatur 190°C

No	Zeit Std	Ausbeute % der Theorie			Umsatz der Glykolsäure zu			
		Glykol %	Ester %	Rest %	Glykol %	Ester %	Rest %	Gesamtumsatz %
109	0	42,0	55,0	3,0	36,3	47,5	2,6	86,4
110	1/4	47,1	37,1	15,8	42,0	33,1	14,1	89,2
111	1/2	65,3	15,2	19,5	62,9	14,7	18,8	96,4
112	2	64,6	11,3	24,1	62,9	11,0	23,5	97,4

In Versuch No 109 wurde lediglich auf 190°C aufgeheizt und nach Erreichung dieser Temperatur sofort wieder abgekühlt.

Figur 17

Zeiteinfluss auf die Reduktion von Glykolsäure



Nach der ersten halben Stunde ist die Reduktion grösstenteils beendet. Der Gesamtumsatz der vorgelegten Glykolsäure erreicht bereits 96,4%.

5. Einfluss der Katalysatormenge

Tabelle 23

Einfluss der Katalysatormenge auf die Reduktion von Glykolsäure

Füllung: Glykolsäure 5,0 g

Bedingungen: Druck 590 at
Temperatur 190°C
Dauer 1/2 Stunde

No	Katalysator %	Ausbeute % der Theorie			Umsatz der Glykolsäure zu			
		Glykol %	Ester %	Rest %	Glykol %	Ester %	Rest %	Gesamtumsatz %
113	5	43,6	47,6	8,8	38,4	41,9	7,8	88,1
114	10	65,3	15,2	19,5	62,9	14,7	18,8	96,4
115	20	63,3	10,9	25,9	61,4	10,6	25,1	97,7

Es muss wie Tabelle 23 zeigt, eine Mindestmenge von 10% Katalysator anwesend sein, um einen maximalen Umsatz zu Glykol zu erzielen. Grössere Mengen begünstigen die Weiterreduktion zu Aethanol und Kohlenwasserstoff.

VI. Reduktion von Glykolsäurebutylester mit Hilfe von Ruthenium-Katalysatoren

Um die Reduzierbarkeit der freien Glykolsäure mit jener der veresterten Säure vergleichen zu können, wurde Glykolsäurebutylester bei verschiedenen Temperaturen und Reduktionszeiten der Reduktion unterzogen.

1. Temperatureinfluss

Tabelle 24

Temperatureinfluss auf die Reduktion von Glykolsäureester

Füllung: Glykolsäurebutylester 7,0 g
Ru/Kieselgur 0,7 g

Bedingungen: Druck 605 at
Dauer 1 Stunde

No	Temperatur °C	Ausbeute in % der Theorie			Umsatz des Esters zu			
		Glykol %	Glykolsäure %	Rest-Ausbeute %	Glykol %	Glykolsäure %	Rest-umsatz %	Gesamt-umsatz %
116	130	97,3	2,0	--	35,8	0,7	--	36,5
117	160	91,3	1,5	7,2	59,3	1,0	4,7	65,0
118	190	78,7	0,7	20,6	77,5	0,7	20,3	98,5
119	225	65,0	0,6	34,4	64,0	0,6	34,0	98,6
120	250	37,6	0,6	61,8	37,2	0,6	61,2	99,0

Graphische Darstellung siehe Figur 18.

Figur 18

Temperatureinfluss auf die Reduktion von Glykolsäureester

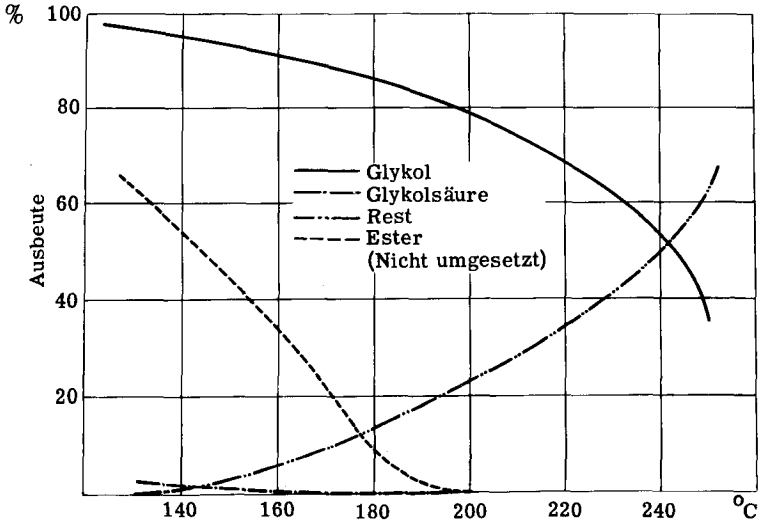


Tabelle 24 und Figur 18 zeigen, dass bei relativ niedrigen Temperaturen der Umsatz des vorgelegten Esters wohl gering ist, die Ausbeute an Glykol hingegen hoch. Steigende Temperatur erhöht erwartungsgemäss den Umsatz, begünstigt aber auch die Bildung von Nebenprodukten, die aus der Weiterreduktion von Glykol zu Aethanol und Kohlenwasserstoff entstehen, was deutlich an der Abnahme der Glykolausbeute zu erkennen ist.

2. Zeiteinfluss

Um Anhaltspunkte über die Reaktionsgeschwindigkeit zu gewinnen wurde Butylglykolat unter den üblichen Bedingungen reduziert. In Tabelle 25 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Bei Versuch No 121 wurde das Reaktionsgemisch lediglich aufgeheizt und wieder abgekühlt.

Tabelle 25

Zeiteinfluss auf die Reduktion von Glykolsäureester

Füllung: Glykolsäurebutylester 7,0 g
Ru/Kieselgur 0,7 g

Bedingungen: Temperatur 160°C
Druck 600 at

No	Dauer Std	Ausbeute % der Theorie		Umsatz des Esters zu		
		Glykol %	Glykolsäure %	Glykol %	Glykolsäure %	Gesamtumsatz %
121	0	91,5	1,2	29,2	0,4	31,9
122	1/4	90,5	1,0	44,7	0,5	49,4
123	1/2	96,0	1,4	61,0	0,9	63,5
124	1	91,3	1,5	59,3	1,0	65,0

In der ersten halben Stunde verläuft die Reduktion des Esters sehr rasch, um anschliessend nur noch sehr langsam zuzunehmen. Die Ausbeute an Glykol ist bei dieser Temperatur (160°C) über 90% und bleibt bei längerer Versuchsdauer nahezu unverändert.

VII. Einfluss der Alkoholkomponente der Ester auf die Reduktion von Glykolsäureestern mit Hilfe von Ruthenium-Katalysatoren

Verschiedene Ester der Glykolsäure wurden, durch Reduktion bei den üblichen Bedingungen von 160°C und 600 at Druck, während einer Stunde miteinander verglichen. Um vergleichbare Werte zu erhalten musste die Katalysatormenge den verschiedenen Molekulargewichten der Ester entsprechend berechnet werden. Bei zunehmendem Molekulargewicht des Esters nimmt die Konzentration X der CH_2OH-COO-Gruppe ab. Verwendet man für die Durchführung der Versuche in der homologen Reihe immer die gleiche Gewichtsmenge an Ester, so muss die prozentuale Gewichtsmenge Y an Katalysator der Konzentration der CH_2OH-COO-Gruppe proportional sein.

Bei der Reduktion von freier Glykolsäure hatte es sich gezeigt, dass eine Mindestmenge von 10 Gew% Katalysator verwendet werden sollte. Für die nachstehend beschriebenen Versuche wurde die Menge mit 15 Gew%, bezogen auf Glykolsäure, festgelegt. Die Versuchsergebnisse sind aus Tabelle 26 ersichtlich.

Die Berechnung der prozentualen Katalysatormenge Y, erfolgte mit Hilfe der Formel:

$$Y = \frac{15,0 \cdot X}{98,7} \text{ in } \% \quad \text{wobei} \quad X = \frac{75,04 \cdot 100}{MG}$$

(MG = Molekulargewicht des Esters)

Beispiel

Für Glykolsäure ist X = 98,7 und Y = 15,0%

Für Glykolsäurebutylester ist X = 56,8 und Y = 8,5%

Tabelle 26

Katalytische Reduktion verschiedener Glykolsäureestern mit Verwendung von Ruthenium als Katalysator

Füllung: Ester (Säure) 7,0 g
Ru/Kieselgur 7,0 · Y/100 g

Bedingungen: Temperatur 160°C
Druck 600 at
Dauer 1 Stunde

No	Ester (Säure)	Ausbeute % der Theorie		Umsatz des Esters zu		
		Glykol %	Rest-Ausbeute %	Glykol %	Rest-umsatz %	Gesamt-umsatz %
125	Glykolsäure	51,7	48,3	50,1	46,8	96,9
126	Glykolsäure-Methylester	60,8	39,2	59,8	38,7	98,5
127	Glykolsäure-Aethylester	67,7	32,3	65,1	31,0	96,1
128	Glykolsäure-Propylester	77,8	22,2	72,2	20,6	92,8
129	Glykolsäure-Butylester	97,3	2,7	70,0	2,0	72,0

Unter gleichen Bedingungen ist, wie Tabelle 26 zeigt, die Glykolausbeute bei der Reduktion von Glykolsäureestern höher als bei derjenigen der freien Glykolsäure und nimmt mit zunehmender Grösse der Alkoholkomponente noch zu. Die Bildung von Nebenprodukten wird mit Vergrösserung der Alkoholkomponente herabgesetzt. Bei der Reduktion von Glykolsäure (Versuch No 125) entstand Glykolsäureglykolester in einer Ausbeute von 13,5% (Umsatz der Glykolsäure zu Glykolsäureglykolester = 13,1%) als Nebenprodukt. Dieser Wert ist in "% Rest-Ausbeute" (bzw. "% Restumsatz") enthalten.

Zusammenfassung

A) Es wurde die Synthese von Glykolsäure und Glykolsäureestern aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser bzw. Formaldehyd und Ameisensäure mit Schwefelsäure als Katalysator untersucht.

1. Die direkte Synthese der Glykolsäure aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser setzte zur Erzielung eines hohen Umsatzes die Anwendung hoher Drucke und möglichst geringer Formaldehyd-Konzentrationen in der Lösung voraus.

2. Neben der Hauptreaktion verliefen die Cannizzaro-Reaktion unter Bildung von Ameisensäure und Methanol sowie die Bildung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser. Diese letztere Reaktion wurde unter den Bedingungen der Glykolsäure-Synthese besonders untersucht.

3. Glykolsäure wurde aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser in zwei Stufen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure hergestellt. In der ersten, druckabhängigen Stufe wurde Kohlenoxyd an Formaldehyd unter Bildung eines Acyl-Ions angelagert. Der Reaktionsmechanismus wurde aufgeklärt und die Bildung von höheren Glykoliden festgestellt. Die Bildung von Glykol- und Diglykolsäure verlief bei dieser Arbeitsweise unter relativ milden Bedingungen.

4. Es wurden Glykolsäure und Glykolsäureester aus Formaldehyd und Ameisensäure bzw. Ameisensäureester mit Schwefelsäure als Katalysator hergestellt. Dabei wurde festgestellt, dass der Umsatz von Formaldehyd mit Ameisensäure zu Glykolsäure, verglichen mit der Glykolsäure-Synthese aus Formaldehyd, Kohlenoxyd und Wasser, bei wesentlich milderen Bedingungen verläuft.

B) Es wurde die katalytische Reduktion von Glykolsäure und Glykolsäureestern zu Aethylenglykol untersucht.

1. Glykolsäurebutylester wurde unter Verwendung einer Reihe kupferhaltiger Mischkatalysatoren reduziert. Sämtliche verwendeten Katalysatoren bewirkten eine nur teilweise Reduktion zu Aethylenglykol.

2. Freie Glykolsäure wurde mit Hilfe eines Ruthenium-Katalysators weitgehend zu Aethylenglykol reduziert. Es zeigte sich, dass mit zunehmender Temperatur eine Weiterreduktion des Aethylenglykols zu Alkohol und Kohlenwasserstoff stattfindet. Ferner wurde gefunden, dass Glykol mit Glykolsäure unter den Reaktionsbedingungen teilweise zu Glykolsäureglykolester verestert wird.

3. Glykolsäurebutylester konnte mit Hilfe eines Ruthenium-Katalysators nahezu vollständig zu Aethylenglykol reduziert werden.

4. Es wurde die Reduktion der freien Glykolsäure mit jener einer Reihe homologer Glykolsäureester bei Verwendung eines Ruthenium-Katalysators verglichen. Es ergab sich, dass mit zunehmender Grösse der Alkoholkomponente die Ausbeute an Glykol ansteigt.

Literaturverzeichnis

1) A. Strecker: A. 68 55 (1848).

2) H. Debus: A. 100 1 (1856).
E. Drechsel: A. 127 150 (1863).

3) S. Cloez: A. 84 282 (1852).

4) J. U. Nef: A. 357 216, 223.

5) R. S. Morrel, J. M. Crofts: Soc 83 1290.

6) J. U. Nef: A. 357 277.

7) J. Habermann, M. Hönig: M 5 209.
Anderson: Am 42 406, 410.

8) E. Buchner, J. Meisenheimer, H. Schade: B 39 4228, 4231.

9) R. S. Morrel, J. M. Crofts: Soc 83 1290.

10) J. Habermann, M. Hönig: M 3 655, 661.
J. U. Nef: A. 357 259, 266.

11) H. Kiliani: A. 205 163, 168.
B. 14 2530.
R. Smith, B. Tollens: B 33 1285.

12) J. Habermann, M. Hönig: M 5 212.

13) J. Habermann, M. Hönig: M 5 212.
Lewis: Am 42 303, 311.

14) J. Habermann, M. Hönig: M 3 655, 658, 661.

15) C. A. Bischoff, P. Walden: B 26 263; A 279 48.

16) Th. Curtius: J.pr. 146 413-40 (1888).

17) A. Ayres: A.P. 1 741 394 (1929).

18) Consortium für elektrochem. Ind.: DRP 257 878 (1912).

19) M. Mugdan, J. Sixt (Consortium): DRP 581 828 (1932).

20) A. Wurtz: A 103 366.

21) J. U. Nef: A 357 246.

22) H. Debus: A 102 26.

23) E. I. du Pont de Nemours: A.P. 1 988 455 (1930).

24) I. G. Farbenindustrie A. G.: DRP 459 602 (1925).

25) D. L. Hammick, A. R. Boeree: Soc 123 2881 (1923).

26) L. Kohn: M 20 904.

27) F. C. Bersworth, A. M. Martell: A.P. 2 686 797 (1954).

28) L. Henry: C.r. 110 759.
Ges. f. Kohlentechnik: DRP 637 447 (1936).
M. Tokime: Japan. P. 1074 (1953).

29) W. Heintz: Ann. der Physik 115 462; J 1861 444.
R. Fittig, G. Thomson: A 200 76 (1880).
A. Wacker: F.P. 728 119 (1931).

30) W. Heintz: Ann. der Physik 109 475; 112 87; J 1859 363; 1861 439.
W. Lossen, R. Eichloff: A 342 116.
A. Wacker: DRP 463 139 (1926).
Cohman: Proced. chem. Soc. 1892 72.
A. Sporzyusky, W. Kocay, H. V. A. Briscoe: Rec.trav.chim. 68 613 (1949).
Dow Chemical: A.P. 2 028 064 (1935).

31) H. v. Euler, A. Fahlander: Ph.Ch. 100 174.

32) W. Lossen, R. Eichloff: A 342 121.
E. J. Witzemann: Am Soc 39 110 (1917).

33) W. Traube, W. Lange: B 58 2773 (1925).

34) Degussa: DRP 194 038, 204 787 (1903), 239 312 (1910). 243 746 (1910).
F. Reinhold: F.P. 378 276 (1907).
V. Toja, U. Ceva: Giorn. Chim. ind. appl. 8 3 (1926).

35) E. Fischer, A. Speier: B 28 3254, 3256 (1895).

36) E. Clemmensen, A. H. C. Heitmann: Am 42 326 (1909).

37) E. Fischer, B. Helferich: A 383 81 Anm.

38) E. I. du Pont de Nemours: E.P. 552 083 (1943).

39) A. Wacker: DRP 463 139 (1926).
I. G. Farbenindustrie A. G.: E.P. 337 609 (1929).
DRP 522 786 (1929).
A.P. 1 823 528 (1929).

40) H. R. Henze, W. B. Leslie: DRP 562 390 (1928).

41) I. G. Farbenindustrie A. G.: DRP 459 603 (1925).

42) W. Reppe: A 582 1-161 (1953).

43) H. Kröper: Methoden der org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl. 4 (2) 387 (1955).

44) Ullmann: Enzykl. d. techn. Chem. 5 131 (1954).

45) Ullmann: Ibid 5 137 (1954).
J. Schmidt: Das Kohlenoxyd 2. Aufl. (Leipzig) 233 (1950).

46) H. Kröper: Meth. d. org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl. 4 (2) 376 (1955).

47) H. Koch: Brennstoff-Chemie 36 321 (1955).
Ibid, Fette-Seifen-Anstrichmittel 59 493 (1957).

48) A. Bistrzycki, L. Mauron: B 40 4370 (1907).

49) L. P. Hammett, H. P. Treffers: Am Soc 59 1708 (1937).

50) M. S. Newman: Am Soc 63 2431 (1941).

51) H. Kröper: Meth. d. org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl. 4 (2) 400 (1955).

52) P. H. Emmet: Catalysis 5 16 (1957).

53) S. K. Bhattacharyya, D. Vir: Advances in Catalysis 9 625 (1957).

54) British Celanese: Ltd F.P. 692 735 (1930).

55) Ibid, E.P. 334 207 (1929).

56) E. I. du Pont de Nemours: A.P. 2 443 482 (1948); DBP 829 594 (1950).

57) E. I. du Pont de Nemours: A.P. 2 211 625 (1940); E.P. 534 697 (1939).

58) E. I. du Pont de Nemours: A.P. 2 211 693 (1940).

59) E. I. du Pont de Nemours: E.P. 552 083 (1941).

60) S. Kodama, Y. Takezaki: J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect. 58 4010 (1955); vgl. CA 50 4010 (1956).

61) Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Atom- und Molekularphysik 1 (3) 388 (1951).

62) J. W. Lawrie: "Glycerol and the Glycols" 378 (1928).

63) A. Wurtz: A. Ch. (3) 55 406.

64) Ibid, A. Ch. (3) 69 329 (1863).

65) Chem. Fabr. Kalk: DRP 416 604 (1923).

66) Soc. Carbochimique Belge: DRP 701 463 (1937).

67) F. Metzger: A.P. 2 409 441 (1946).
Comp. d. prod. chim. et électrochim.: E.P. 676 891 (1952).
F.P. 976 783 (1951).

68) O. Matter: DRP 299 074 (1920); A.P. 1 237 076 (1917).

69) H. Hibbert: A.P. 1 270 759 (1918).

70) E. I. du Pont de Nemours: A.P. 2 060 880 (1933).

71) G. Natta, R. Rigamonti, E. Beati: Chim. e Ind. 24 419 (1942).
B 76 641 (1943).
E. J. Lorand: A.P. 2 271 083 (1942).

72) E. I. du Pont de Nemours: E.P. 430 576 (1933).

73) I. G. Farbenindustrie A. G.: F.P. 827 673 (1937); E.P. 509 484 (1937).

74) E. I. du Pont de Nemours: E.P. 655 237 (1948); A.P. 2 534 018 (1949);
A.P. 2 636 046 (1948).

75) I. E. Carnahan, W. F. Gresham, T. A. Ford: Am Soc 77 3766 (1955).

76) E. I. du Pont de Nemours: A.P. 2 607 805 (1952).

77) G. A. Nussberger: Diss. ETH (1954).

78) H. Adkins: "Organic Reactions" 8 2 (1954).

79) W. Normann: Z. angew. Ch. 44 714 (1931).

80) L. Bouveault, H. G. Blanc: Bl (3) 29 787 (1903); 31 666 (1904).
C.r. 136 1676 (1903); 137 60 (1903).

81) H. Adkins, H. Billica: Am. Soc. 70 3121 (1948).

82) H. Adkins: "Reaction of Hydrogen with organic Compounds"
Wisconsin (1937).

83) H. Adkins, R. Connor: Am Soc 53 1091 (1931).

84) R. Connor, K. Folkers, H. Adkins: Am Soc 54 1138 (1932).

85) J. D. Strompe: Am Soc 71 569 (1949).

86) I. Rabes, R. Schenck: Z. El. Ch. 52 37 (1948).

87) P. W. Selwood, F. N. Hill, H. Boardman: Am Soc 68 2055 (1946).

88) J. F. Walker: "Formaldehyde" 2. Aufl. New York 379 (1953).

89) E. Eegriwe: Fr 89 123 (1932); 110 22 (1937).

90) Houben-Weyl: "Meth. d. org. Chemie" (Anal. Ed.) II 945 (1953).

91) Ibid: "Meth. d. org. Chemie" (Anal. Ed.) II 464 (1953).

92) B. Wurzschmitt: Fr 128 549 (1948).

93) G. Romijin: Fr 36 1921 (1897).

94) R. Signer: Helv. 13 44 (1930).

95) W. D. Treadwell: "Lehrb. d. anal. Chem." 11. Aufl. 2 597 (1946).

96) A. Kleinzeller: Analyst 69 241 (1944).

97) P. Fleury, J. Courtois, R. Perlès: Mikroch. verein. Mikroch. Acta 36/37 863 (1951).

98) R. Salomé Pereira: Mikroch. verein. Mikroch. Acta 36/37 398 (1951).

99) H. H. Willard, Ph. Young: Am Soc 52 132 (1930).
W. Petzold: "Die Cerimetrie" 229 (1955).

100) I. M. Kolthoff: "Die Massanalyse" 356 (1931).

101) W. M. Grant: Anal. Chem. 20 267 (1948).

102) H. Meyer: "Nachw. u. Best. v. org. Verbdg." 98 (1933).
J. W. Hopton: Analytica Chim. Acta 8 429 (1953).

103) H. Wieland, W. Franke: A 457 13 (1927).

104) W. D. Treadwell: "Anal. Chem." II 535 (1946).

105) S. S. Kistler: Science 69 457 Coll. of the Pacific; vgl. C 1929 II 197.
Th. v. Fellenberg: Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 18 290 Bern; vgl. C 1927 II 2086.

106) H. F. Launer, Y. Tomimatsu: Anal. Chem. 25 1767 (1953).

107) O. Samuelson: Z. El. Ch. 57 207 (1953).
O. Samuelson: "Ion exchangers in anal. chem." 94 (1952).

108) G. Denigès: Bl (4) 5 323 (1909).

109) C. Neuberg, J. A. Mandel: Bio. Z. 71 217.

110) M. L. Malaprade: Bl 39 325 (1926); 43 683 (1928); (5) 1 833 (1934).

111) C. S. Marvel, C. E. Denoon: Am. Soc. 60 1045 (1938).

112) E. L. Jackson: Org. React. II 341 New York (1944).

113) I. G. Reznikov, E. L. Farber: Maslobĭno-Zhirovaya Prom. 18 No 5 13 (1953); vgl. CA 1953 9863.

114) H. J. Prins: Rec. Trav. Chim. Pays Bas 71 1131 (1952).

115) H. Pichler, H. Buffleb: Brennstoffchemie 23 73 (1942).

116) R. Anschütz, F. Biernaux: A 273 66.

117) C. F. Schönbein: J. pract. Chem. 98 77 (1866).

118) R. Himmel: Diss. ETH (1958).

119) W. A. Lazier, H. R. Arnold: Org. Synthesis 19 31 (1939).

120) H. Adkins, R. Connor: Am. Soc. 53 1091 (1931).

121) K. Jaberg: Diss. ETH (1948).

122) O. Ruff, E. Vidic: Z. anorg. Chem. 136 49 (1924).

123) W. D. Treadwell: Tab. z. qual. Anal. 87 (1947).

Curriculum vitae

Am 22. September 1931 wurde ich in San Salvador (El Salvador) geboren. In Bogotá (Kolumbien) besuchte ich die Primar- und Mittelschule, welche ich im Dezember 1948 als "Bachiller" abschloss. Im Herbst 1949 trat ich in das Kollegium Maria Hilf in Schwyz ein, wo ich im Sommer 1951 mit der Matura (Typus C) abschloss. An der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich erwarb ich im Sommer 1955 das Diplom eines Ingenieur-Chemikers. Seither arbeitete ich an der vorliegenden Promotionsarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer und war gleichzeitig während einem Jahr am Laboratorium für anorganisch-technische Chemie als Assistent tätig.

Zürich, im Juli 1958