

309. Wl. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XIX. Mitteilung: Hydrogenisation aromatischer Säuren in Gegenwart von Nickeloxyd und Kupferoxyd.

(Eingegangen am 24. Mai 1909.)

In einer meiner früheren Arbeiten¹⁾ habe ich gezeigt, daß Natriumsalze aromatischer Säuren in Gegenwart von Nickeloxyd als Katalysator im Hochdruckapparat unter einem gewissen Druck Wasserstoff addieren; dabei binden Benzoesäure und Phthalsäure bis zu sechs Atomen Wasserstoff und gehen in die entsprechenden Polymethylensäuren über.

Die Untersuchung der Hydrogenisation von Äthylenkohlenwasserstoffen unter hohem Druck hatte gezeigt, daß in Gegenwart von reduziertem Kupfer, wie auch von Kupferoxyd, eine Anlagerung von Wasserstoff an die Doppelbindung stattfindet. Da aber unter Einfluß dieser beiden Katalysatoren — Kupferoxyd oder reduziertem Kupfer — eine Hydrogenisation des aromatischen Kerns auch bei hohen Drucken nicht stattfindet²⁾, erschien es mir wünschenswert, zu untersuchen, ob es nicht möglich wäre, in Gegenwart der erwähnten Katalysatoren Wasserstoff an eine Doppelbindung in der Seitenkette einer aromatischen Säure anzulagern. Zu diesem Zweck wurde die Hydrogenisation der Zimtsäure mit Kupferoxyd und reduziertem Kupfer als Katalysatoren untersucht. Andererseits untersuchte ich die Einwirkung des Wasserstoffs unter hohem Druck in Gegenwart von Nickeloxyd auf Zimtsäure, da dabei die Möglichkeit vorlag, vollständig hydrogenisierte Zimtsäure zu erhalten. Um außerdem die Möglichkeit einer Hydrogenisation aromatischer Säuren mit kondensierten Kernen in derselben Weise zu konstatieren, mußte man diese Reaktion auch bei Naphthoesäuren versuchen. Alle diese Fragen werden durch die folgenden Versuche entschieden.

Hydrogenisation der Zimtsäure.

Nickeloxyd als Katalysator. 20 g zimtsaures Natrium wurden mit 3 g Nickeloxyd gemischt und in den Hochdruckapparat eingeführt, in welchen darauf Wasserstoff bis zu einem Druck von 106 Atm. eingepumpt wurde; der so beschickte Apparat wurde während 12 Stunden auf 300° erhitzt. Nach dem Abkühlen des Apparats betrug der Druck 55 Atm., und das zurückgebliebene Gas bestand nach der Analyse aus reinem Wasserstoff.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1003 [1908]. ²⁾ Diese Berichte **42**, 2091 [1909].

Das erhaltene Natriumsalz wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedene flüssige Säure mit Äther extrahiert. Nach 24 Stunden wurde der Äther abdestilliert und die zurückgebliebene Säure der Destillation unterworfen, wobei sie beinahe vollständig bei 275—278° überging. Die einmal destillierte Säure war eine farblose, in Schnee erstarrende Flüssigkeit, hatte den unangenehmen Geruch der Polymethylensäuren und entfärbte weder Brom noch Kaliumpermanganat. Die Analyse gab folgende Resultate.

0.1762 g Sbst.: 0.4535 g CO₂, 0.1595 g H₂O. — 0.1873 g Sbst.: 0.4791 g CO₂, 0.1705 g H₂O.

C₆H₁₁.CH₂.CH₂.COOH. Ber. C 69.23, H 10.25.
Gef. » 70.19, 69.71 » 10.06, 10.11.

Die erhaltene Säure ist folglich das Produkt der vollen Hydrogenisation der Zimtsäure: die β -Cyclohexyl-propionsäure.

Reduziertes Kupfer als Katalysator. Wenn man das Natriumsalz der Zimtsäure im Hochdruckapparat mit Wasserstoff in Gegenwart von reduziertem Kupfer (3 g) unter denselben Bedingungen wie im vorhergehenden Versuch erhitzt, findet, nach den Anzeigen des Manometers zu urteilen, nur eine unbedeutende Anlagerung von Wasserstoff an Zimtsäure statt. Nachdem der Druck im Apparat während längerer Zeit sich konstant gehalten hatte, konnte man die Reaktion als beendet ansehen; aus dem erhaltenen Salz wurde auf gewöhnlichem Wege eine feste Säure ausgeschieden. Die (aus verschiedenen Versuchen stammende) Säure hatte keinen konstanten Schmelzpunkt, entfärbte Kaliumpermanganatlösung und bestand nach der Analyse aus einem Gemisch zweier Säuren — der Zimtsäure und der Hydrozimtsäure, C₆H₅.CH₂.CH₂.COOH.

0.1920 g Sbst.: 0.5150 g CO₂, 0.1162 g H₂O. — 0.2035 g Sbst.: 0.5448 g CO₂, 0.1217 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 71.92, H 6.66.
Gef. » 73.15, 73.01, » 6.72, 6.64.

Zur Trennung der beiden Säuren wurde als Lösungsmittel Ligroin in der Kälte angewandt, in dem sich hauptsächlich die Hydrozimtsäure löste, während die in Ligroin wenig lösliche Zimtsäure im Rückstand blieb. Die aus Ligroin in der Kälte umkrystallisierte Hydrozimtsäure hatte jedoch keinen konstanten Schmelzpunkt und schmolz bei 55—65°; sie entfärbte die ersten Tropfen Kaliumpermanganatlösung, und ihre Analyse zeigte, daß sie noch eine gewisse Menge Zimtsäure enthielt.

0.2016 g Sbst.: 0.5375 g CO₂, 0.1176 g H₂O. — 0.2173 g Sbst.: 0.5779 g CO₂, 0.1266 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 71.92, H 6.66.
Gef. » 72.66, 72.54, » 6.48, 6.47.

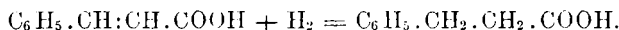
Die in Ligroin wenig lösliche Säure erwies sich nach der Analyse und nach ihren Eigenschaften als Zimtsäure mit einer geringen Beimengung von Hydrozimtsäure: sie schmolz bei 125°.

0.1894 g Sbst.: 0.5088 g CO₂, 0.0995 g H₂O. — 0.1878 g Sbst.: 0.5042 g CO₂, 0.0992 g H₂O.

C₉H₈O₂. Ber. C 72.97, H 5.45.
Gef. » 73.26, 73.22, » 5.84, 5.92.

Auf diese Weise geht die Hydrogenisation der Zimtsäure bei hohem Wasserstoffdruck mit reduziertem Kupfer als Katalysator, ungeachtet der verschiedenen angewandten Reaktionsbedingungen, nicht bis zu Ende, und wir erhalten immer ein Gemisch von Zimtsäure mit Hydrozimtsäure, so daß die Hydrogenisation der Zimtsäure in diesem Falle, wie es scheint, eine umkehrbare Reaktion: C₆H₅.CH:CH.COOH + H₂ ⇌ C₆H₅.CH₂.CH₂.COOH ist.

Kupferoxyd als Katalysator. Wenn man zur Hydrogenisation der Zimtsäure pulverförmiges, käufliches Kupferoxyd nimmt und die Reaktion im Hochdruckapparat unter den oben beschriebenen Bedingungen leitet, geht das Natriumsalz der Zimtsäure vollständig in das entsprechende Salz der Hydrozimtsäure oder β-Phenylpropionsäure über:



Die erhaltene Säure schmilzt bei 48--49°, entfärbt nicht Kaliumpermanganat, ist leicht löslich in Ligroin, aus dem sie gut kristallisiert, und hat alle Eigenschaften der β-Phenylpropionsäure.

0.1998 g Sbst.: 0.5314 g CO₂, 0.1260 g H₂O. — 0.1953 g Sbst.: 0.5167 g CO₂, 0.1244 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 71.92, H 6.66.
Gef. » 72.08, 72.15, » 7.00, 7.07.

Die beschriebenen Versuche der Hydrogenisation der Zimtsäure in Gegenwart von reduziertem Kupfer und Kupferoxyd als Katalysatoren zeigen, daß es für eine katalytische Reaktion nicht gleichgültig ist, ob man fein verteiltes, reduziertes Metall oder sein Oxyd anwendet. Unter den Bedingungen, welche in meinen Versuchen vorhanden sind (hoher Druck und hohe Temperatur), wird ein Teil des Kupferoxyds zu metallischem, fein verteiltem Kupfer reduziert, und es könnte scheinen, daß wir denselben Verlauf der Reaktion haben müßten, gleichviel, ob wir Kupferoxyd oder gleich von Anfang reduziertes Kupfer anwenden. In Wirklichkeit aber beobachten wir einen wesentlichen Unterschied in den Erscheinungen der Hydrogenisation in Gegenwart dieser beiden Katalysatoren, und diese Tatsache überzeugt

nich noch mehr davon, daß die Hydrogenisationen und Dehydrogenisationen organischer Verbindungen unter Mitwirkung verschiedener Katalysatoren nicht durch eine intermediäre Bildung von Wasserstoffverbindungen der Metalle zu deuten sind, sondern nach meiner Hypothese ¹⁾, welche die Bildung intermediärer Metalloxyde und die Beteiligung des Wassers in katalytischen Prozessen zuläßt, erklärt werden müssen.

Hydrogenisation der Naphthoesäuren.

Die von mir unter hohen Drucken in Gegenwart von Nickeloxyd untersuchte Hydrogenisation des Naphthalins geht bedeutend schwerer als diejenige des Benzols vor sich; die Hydrogenisation des Phenanthrens erfordert eine noch höhere Temperatur ²⁾. Überhaupt läßt sich hinsichtlich der Hydrogenisationstemperatur aromatischer Kohlenwasserstoffe folgende Regelmäßigkeit konstatieren: je mehr aromatische Kerne in dem Kohlenwasserstoff enthalten sind, desto höher muß die Temperatur sein, und außerdem muß man zur Erzielung einer vollständigen Hydrogenisation die Reaktion mehreremal wiederholen.

Dasselbe kann auch bei aromatischen Säuren beobachtet werden: die Hydrogenisation der Naphthoesäuren erfordert eine höhere Temperatur als die Hydrogenisation der Benzoesäure, und die Reaktion muß zweimal wiederholt werden. Außerdem ist auch ein bedeutender Unterschied in den Endprodukten der Hydrogenisation der beiden isomeren (α - und β -) Naphthoesäuren vorhanden. Während β -Naphthoesäure dabei Säuren verschiedener Hydrogenisationsstufen bildet, wird α -Naphthoesäure zu Tetrahydronaphthalin reduziert.

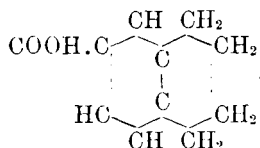
β -Naphthoesäure, β -C₁₀H₇.COOH

Die Hydrogenisation des Natriumsalzes der β -Naphthoesäure wurde im Hochdruckapparat in derselben Weise wie in den früheren Fällen ausgeführt; die Temperatur betrug 360°, der Druck des eingepumpten Wasserstoffs 119 Atm. und die Dauer der Reaktion gegen 50 Stunden. Die aus dem erhaltenen Salz ausgeschiedene Säure hatte keinen konstanten Schmelzpunkt und wurde in der Kälte mit Petroleumäther behandelt; von letzterem wurde eine geringe Menge einer festen Säure mit dem Schmp. 70—90° extrahiert, die nach aller Wahrscheinlichkeit aus einem Gemisch verschiedener Hydrogenisationsstufen der Naphthoesäure bestand. Die Hauptmenge ger bei der Hydrogenisation gebildeten Säure war in Petroleumäther in der Kälte unlöslich, schmolz

¹⁾ Diese Berichte **34**, 3579 [1901].

²⁾ Diese Berichte **41**, 996 [1908].

bei 143—144°, entfärbte weder Kaliumpermanganatlösung noch Brom und mußte nach der Analyse aus Tetrahydro- β -naphthoesäure,



bestehen.

0.1863 g Sbst.: 0.5152 g CO₂, 0.1140 g H₂O. — 0.2143 g Sbst.: 0.5925 g CO₂, 0.1334 g H₂O.

C₁₀H₁₁.COOH. Ber. C 75.00, H 6.81.
Gef. » 75.42, 75.40, » 6.79, 6.91.

Die erste Hydrogenisation der β -Naphthoesäure führt folglich zur Bildung der Tetrahydro- β -naphthoesäure. Bei einer zweiten Hydrogenisation der letzteren Säure im Hochdruckapparat bei 340° findet eine weitere Anlagerung von Wasserstoff unter Bildung des Produkts der vollständigen Hydrogenisation der β -Naphthoesäure statt.

Die Hydrogenisation des Natriumsalzes der Tetrahydro- β -naphthoesäure wurde in derselben Weise wie die erste Hydrogenisation der Naphthoesäure ausgeführt und gab zwei Produkte: eine Flüssigkeit und ein Salz.

Die Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen und siedete bei 200—202°; sie reagierte weder mit Kaliumpermanganat noch mit einem Salpeterschwefelsäuregemisch und erwies sich nach der Analyse als Dekahydro-naphthalin.

0.2000 g Sbst.: 0.6375 g CO₂, 0.2390 g H₂O.
C₁₀H₁₈. Ber. C 86.96, H 13.03.
Gef. » 86.93, » 13.27.

Aus dem Salz wurde auf gewöhnliche Weise die entsprechende Säure zunächst als eine ölige Flüssigkeit, welche sehr bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte, ausgeschieden; die auf einer Tonplatte getrockneten Krystalle schmolzen bei 79—81° und gaben bei der Analyse folgende Resultate:

0.1665 g Sbst.: 0.4392 g CO₂, 0.1541 g H₂O. — 0.1824 g Sbst.: 0.4812 g CO₂, 0.1664 g H₂O.

C₁₀H₁₇.COOH. Ber. C 72.52, H 9.89.
Gef. » 71.94, 71.94 » 10.29, 10.14.

Die Säure entfärbt nicht Kaliumpermanganatlösung, löst sich in Petroleumäther und muß als Dekahydro- β -naphthoesäure angesprochen werden. Der Kohlenwasserstoff Dekahydronaphthalin tritt in dieser Reaktion als ein Reduktionsprodukt der hydrogenisierten Naphthoesäure auf, und der im Apparat nachbleibende Wasserstoff enthält nach der Gasanalyse gegen 6% Methan.

α -Naphthoesäure, α -C₁₀H₇.COOH.

Das Natriumsalz der α -Naphthoesäure wurde bei 350° in Gegenwart von Nickeloxyd unter denselben Bedingungen wie die β -Naphthoesäure der Hydrogenisation unterworfen, wobei aber ganz andere Resultate erhalten wurden. Das Reaktionsprodukt bestand hauptsächlich aus einem bei 215—220° siedenden flüssigen Kohlenwasserstoff, der sich nach seinen Eigenschaften und den Ergebnissen der Analyse als das Tetrahydro-naphthalin erwies.

0.2048 g Subst.: 0.6846 g CO₂, 0.1588 g H₂O. — 0.1950 g Stbst.: 0.6543 g CO₂, 0.1536 g H₂O.

C₁₀H₁₂. Ber. C 90.90, H 9.09.

Gef. » 91.17, 91.47. » 8.67, 8.75.

Ein speziell angestellter Versuch zeigte ferner, daß die Naphthoesäuren bei hohen Temperaturen und Drucken in Gegenwart von Kupferoxyd keine Hydrogenisation erleiden.

St. Petersburg, 14./27. April 1909, Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie.

310. P. A. Levene und W. A. Jacobs: Über die Pentose in den Nucleinsäuren.

(Eingegangen am 14. April 1909.)

[Aus dem Rockefeller-Institute for Medical Research, New York.]

In den letzten Jahren ist nachgewiesen worden, daß einige Nucleinsäuren in ihrem Molekül eine Pentose enthalten. Eine eingehende Untersuchung über die Natur dieser Pentose wurde bisher nur von C. Neuberg¹⁾ ausgeführt. Dieser Forscher benutzte als Ausgangsmaterial das Nucleoprotein der Pankreasdrüse und kam zu dem Schluß, daß die darin vorliegende Pentose eine *l*-Xylose ist. Auch aus dem Nucleoprotein der Leber sollte man denselben Zucker isolieren können, und schließlich wollten Neuberg und Brahn²⁾ die *l*-Xylose auch in der Inosinsäure nachgewiesen haben. Die Nucleinsäuren, in denen eine Pentose vorkommt, sind: die Guanylsäuren (aus der Leber und der Pankreasdrüse), die Hefe-Nucleinsäure und die Inosinsäure. Was die Natur der Pentose in der Inosinsäure angeht, so ist durch die Arbeiten von Haiser und Wenzel³⁾ und von uns festgestellt, daß sie keine Xylose und auch

¹⁾ Diese Berichte **35**, 1467 [1902]. ²⁾ Biochem. Ztschr. **5**, 438 [1907].

³⁾ Monatsh. für Chem. **30**, 147 [1909].