

435. A. Skita: Hydrierungen mit Platinmetallen als Katalysator. (VI.)

[Aus dem Chemisch-technischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]
(Eingegangen am 11. November 1912.)

H. Wieland¹⁾ hat vor kurzem der Ansicht Ausdruck gegeben, daß der endothermische Prozeß der Hydrierung von Benzol, Naphthalin, Anthracen und Azobenzol unter gleichen Verhältnissen nicht geleistet werden kann, wie der exothermische Prozeß der Hydrierung der Äthylene und weist auch in seiner letzten Arbeit²⁾ neuerdings darauf hin, daß seine Beobachtungen mit den Arbeiten von C. Paal und A. Skita darin übereinstimmen, daß ein großer Unterschied in der Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung der ungesättigten und aromatischen Stoffe bestehen bleibt.

Wie bereits mitgeteilt³⁾, lassen sich nach den von mir bisher beschriebenen Reduktionsverfahren unter Verwendung von Palladium als Katalysator neben den Äthylen-Doppelbindungen noch die mehrfachen Bindungen C:N, C:N, N:N und N:O mit Wasserstoff ab-sättigen.

War dies richtig, so mußte sich das Azobenzol leicht hydrieren lassen.

Um dies zu prüfen, wurde eine Lösung von 9.1 g Azobenzol ($\frac{1}{20}$ Mol.) in 250 ccm Alkohol mit 35 ccm kolloider Palladiumlösung versetzt, welche 0.03 g Palladium und 0.05 g Gummi arabicum enthielt. Als diese Lösung bei 1 At. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt wurde, erfolgte eine so rapide Aufnahme von Wasserstoff, daß die für Hydrazobenzol berechnete Menge von 1.12 l (0°, 760 mm Druck) schon in 5 Minuten absorbiert worden war. Hier wurde der Versuch abgebrochen, das Hydrazobenzol durch schwefeldioxyd-haltiges Wasser ausgefällt, aus Alkohol krystallisiert (Schmp. 126°) und durch Benzidinumlagerung und Kongorot-Reaktion identifiziert.

Die weitere Reduktion zu Anilin erfolgte viel langsamer, wie an einer zweiten Probe festgestellt wurde, und war erst in $4\frac{1}{2}$ Stunden beendigt.

Die Absorption, auf 0° und 760 mm Druck reduziert, betrug 2.26 l, während sich 2.24 l berechnen. Das Palladium war flockig ausgefallen, und eine Probe der Lösung gab beim Verdünnen mit Wasser keinen Niederschlag von Hydrazobenzol, das also völlig reduziert worden war. Das Anilin wurde ausgesalzen, ausgeäthert und durch seinen Sdp. 180—181°, Chlorkalk-Reaktion und Blaufärbung mit Bichromat und Schwefelsäure nachgewiesen.

¹⁾ B. 45, 487 [1912]. ²⁾ B. 45, 2616 [1912].

³⁾ A. Skita: Über katalytische Reduktionen. Mitteilungen Deutscher Naturforscher und Ärzte. Karlsruhe 1911, S. 224.

Dieser Befund war auch in Übereinstimmung mit älteren Versuchen, nach welchen eine wäßrige Lösung von Helianthin, die mit kleinen Mengen (0.1 g) Palladiumchlorür und Gummi arabicum versetzt war, sich unter lebhafter Wasserstoff-Aufnahme sehr bald entfärbte.

Wir glauben daher, daß die eingangs erwähnten Fragen nunmehr darauf beschränkt sind, ob ein wesentlicher Unterschied in der Absorption olefinischer Bindungen einerseits und aromatischer bzw. heterocyclischer Bindungen andererseits besteht.

I. Unter Mitarbeit der HHrn. W. A. Meyer und J. v. Bergen.

Von unseren bisher beschriebenen Reduktionsmethoden hatte sich die unter Verwendung kolloider Palladiumlösungen besonders gut bei der Reduktion ungesättigter Ketone und Aldehyde bewährt¹⁾, und die nachfolgend beschriebene Hydrierung der Jonone soll noch außerdem klarlegen, daß die Geschwindigkeit der Aufhebung der Äthylen-Bindungen um so rascher erfolgt, je näher sich diese an der Keto- bzw. Aldehyd-Gruppe befinden.

9.6 g α -Jonon²⁾ (Sdp.₁₄ = 128–129.5°), 0.01 g Palladiumchlorür und ebensoviel Gummi arabicum wurden in einer Lösung von 100 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser mit Wasserstoff unter einem Überdruck einer Atmosphäre geschüttelt. Nachdem im Lauf von 45 Minuten 1.14 l Wasserstoff aufgenommen waren, während sich für 2 At. Wasserstoff 1.12 l berechnen (auf 0° und 760 mm Druck berechnet) wurde der Versuch abgebrochen. Das Reaktionsprodukt war eine Flüssigkeit, welche nach der zweiten Destillation den Sdp.₁₄ = 121–122° zeigte. Ausbeute 9 g.

Dihydro-jonon, C₁₃H₂₂O (194). Ber. C 80.41, H 11.34.

Gef. » 80.26, » 11.31.

Dieses Dihydro-jonon hatte bis auf einen schwachen, an Cedernholz erinnernden Geruch seinen Riechstoff-Charakter vollständig verloren.

9.6 g β -Jonon (Sdp.₁₃ = 130–132°), 0.05 g Palladiumchlorür und ebensoviel Gummi arabicum in einer Lösung von 200 ccm Weingeist und 100 ccm Wasser wurden mit Wasserstoff von $\frac{1}{4}$ At. Überdruck geschüttelt. In $\frac{1}{4}$ Stunde waren 1.08 l Wasserstoff aufgenommen, während sich für 2 Atome 1.12 l (0°, 760 mm Druck) berechnen. Hier wurde der Versuch unterbrochen. Es war in fast quantitativer Ausbeute eine Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ = 126–129° entstanden, die also höher siedete, als das vorher beschriebene isomere Keton.

¹⁾ B. 42, 1629 [1909]; 43, 3393 [1910].

²⁾ Die Chemische Fabrik Haarmann & Reimer in Holzminden a. W. hatte die große Freundlichkeit, mir für diese Versuche reines α - und β -Jonon zur Verfügung zu stellen.

$C_{13}H_{22}O$ (194). Ber. C 80.41, H 11.34.

Gef. » 79.96, » 11.37.

Mit essigsäurem Bromphenylhydrazin wurde ebenfalls ein Hydrazon erhalten.

Hydrierung der Jonone zu Tetrahydro-jonon.

9.6 g α -Jonon, 0.05 g Palladiumchlorür und dieselbe Menge Gummi arabicum, 100 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser absorbierten bei 1 At. Überdruck anfangs sehr rasch Wasserstoff. Nach Aufnahme der für eine Doppelbindung theoretisch erforderlichen Menge erfolgte eine weitere Absorption viel langsamer. Nach 75 Minuten erfolgte keine weitere Wasserstoff-Aufnahme; die Gesamtabsorption betrug 2.27 l, während sich für 2 Doppelbindungen 2.24 l Wasserstoff berechnen (0°, 760 mm Druck).

Die reduzierte Lösung wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit geglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde das erhaltene Öl zweimal im Vakuum destilliert. $Sdp_{13} = 126-127^\circ$.

$C_{13}H_{24}O$ (196). Ber. C 79.60, H 12.36.

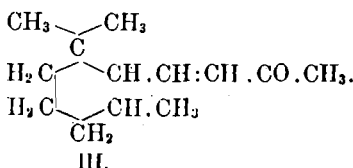
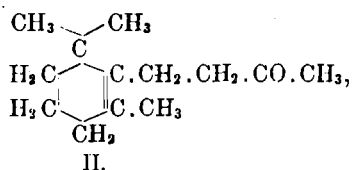
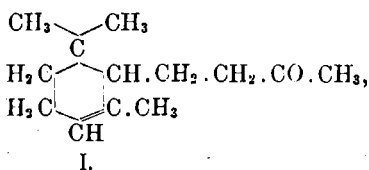
Gef. » 79.75, » 12.45.

9.6 g β -Jonon nahmen in derselben Lösung in 70 Minuten 2.20 l Wasserstoff auf, während die theoretische Menge Wasserstoff zur Absättigung beider Doppelbindungen 2.24 l, auf 0° und 760 mm Druck berechnet, beträgt. Das wie vorher beschrieben isolierte Öl hatte denselben Siedepunkt ($Sdp_{14} = 128-129^\circ$) und nahm kein Brom mehr auf.

$C_{13}H_{24}O$ (196). Ber. C 79.60, H 12.36.

Gef. » 79.49, » 12.30.

Die Tatsache, daß durch Reduktion von α - und β -Jonon zwei verschiedene Dihydro-jonone entstanden waren, weist darauf hin, daß zuerst die extracyclische Äthylenbindung aufgehoben worden war. Damit stand auch in Übereinstimmung, daß durch weitere Hydrierung der beiden verschiedenen Dihydro-jonone I und II dasselbe Tetrahydrojonon entstanden war.



Daß die Riechstoffnatur des Jonons schon bei der Aufhebung der ersten Doppelbindung verloren gegangen war, ist ein weiterer Beleg dafür, daß die Doppelbindung der Seitenkette und nicht des Kerns aufgehoben wurde, da bekanntlich schon F. Tiemann der Ansicht Ausdruck gegeben hatte, daß die Riechstoffnatur des Jonons eine Funktion seiner α, β -Doppelbindung sei¹⁾. War dies richtig, so mußte ein im Kern hydriertes Dihydro-jonon, das also noch in seiner Seitenkette eine α, β -Doppelbindung hatte (III), ein Riechstoff sein.

Um diese Substanz zu bekommen, haben wir das von uns schon früher hergestellte Dihydro-cyclocitral²⁾ in weinsaurer Lösung acetyliert, ähnlich wie dies bei der Herstellung des Pseudojonons aus Citral vorgeschrieben ist, wobei Citral und Aceton in Gegenwart einer Bariumhydratlösung mehrere Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt werden³⁾. Das mit Äther aufgenommene Reaktionsprodukt siedete nach Entfernung von etwas Vorlauf bei 14 mm und 124—125°.

$C_{13}H_{22}O$ (194). Ber. C 80.41, H 11.34.

Gef. » 80.74, » 11.89.

Die leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit zeigte tatsächlich einen an Jonon erinnernden kräftigen Geruch und unterschied sich damit scharf von seinen beiden zuerst beschriebenen Isomeren. Es dürfte sich daher empfehlen, für das zuletzt beschriebene Keton, welches den Charakter des Jonons beibehalten hat, den Namen Dihydro-jonon zu wählen und die beiden isomeren Nicht-Riechstoffe im Sinne der M. M. Richterschen Nomenklatur als γ -Ketobutane-(2) der Trimethyl-(1.1.3)-tetrahydro-benzole-(2) und -(3) zu bezeichnen.

Alle diese Jonon-Hydrierungen waren dadurch charakterisiert, daß lediglich die Reduktion der Äthylen-Bindungen, in keinem Fall aber die der Ketogruppe, stattfand. Im Fall des Pseudojonons wurden von den vorhandenen 3 Äthylenbindungen sogar nur zwei aufgehoben, so daß die reduzierte Substanz neben der Carbonylgruppe noch eine Äthylenbindung aufzuweisen hatte.

Pseudojonon (Sdp.₁₂ = 143—145°) wurde, wie bei den Jononen angegeben, hydriert. Es fand eine Wasserstoffaufnahme statt, die etwas größer war, als 4 Atomen entsprach.

Die erhaltene Flüssigkeit war ein Tetrahydro-pseudojonon, Sdp.₁₄ = 126—127°, das sich durch seine Reaktion mit *p*-Bromphenylhydrazin ebenfalls als ein Keton erwies.

$C_{13}H_{24}O$ (196). Ber. C 79.60, H 12.36.

Gef. » 79.64, » 12.65.

¹⁾ B. 31, 867 [1898]. ²⁾ B. 42, 1635 [1909]. ³⁾ B. 26, 2692 [1893].

Nach den bei den Jononen beobachteten Gesetzmäßigkeiten in der Aufhebung der Äthylendoppelbindungen ungesättigter Ketone kommt diesem Tetrahydro-pseudojonon folgende Konstitution zu:



Auch bei den bisher untersuchten anderen ungesättigten Aldehyden und Ketonen war mit wenigen Ausnahmen diese Reduktion bei der Carbonylgruppe stehen geblieben. Diese Ausnahmen sind das Mesityloxyd¹⁾ und das Phoron²⁾, welche bei dieser Reduktion zu den gesättigten Carbinolen reduziert werden konnten, und das Acrolein, das neben der in überwiegender Menge des regulär entstehenden Propionaldehyds noch eine deutlich nachweisbare Quantität von Allylalkohol lieferte, ähnlich wie dies Harries und Haga³⁾ bei der Reduktion des Acroleins mit Amalgam beschrieben haben.

Acrolein (Kahlbaum, 30-prozentige Lösung) wurde mit kolloider Palladiumlösung reduziert und die von 90—100° destillierende Fraktion nach Schotten-Baumann benzooyliert. Der Benzoesäure-allylester siedete bei 229—230°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (162). Ber. C 74.03, H 6.22.

Gef. » 73.87, » 6.16.

Zur Isolierung des Propionaldehyds wurde die Fraktion des Reduktionsprodukts bis 90° mit Bisulfidlösung geschüttelt und die Bisulfidverbindung (schöne Krystalle aus Wasser) durch Kochen mit Pottaschelösung zerlegt. Propionaldehyd vom Sdp. 48—49° war in einer Menge von 70% des Ausgangsmaterials erhalten worden.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (58). Ber. C 62.00, H 10.34.

Gef. » 61.80, » 9.99.

Der Aldehyd wurde in das von E. Fischer⁴⁾ zuerst hergestellte Phenylhydrazon überführt und durch die bekannte Skatolreaktion (Erhitzen des Hydrazons mit Chlorzink) weiter identifiziert.

Immerhin sind die Beispiele der Reduktion der Keto- und Aldehydgruppe nach obigem Verfahren vereinzelt, und es muß gesagt werden, daß unter den geschilderten Bedingungen die Reduktion dieser Gruppen im allgemeinen auf einen ähnlichen Widerstand stößt, wie die Versuche, aromatische und heterocyclische Substanzen nach diesem Verfahren zu reduzieren, worüber ich teilweise schon berichtet⁵⁾ habe.

II. Unter Mitarbeit des Hrn. F. Nord.

Während sich nach obiger Methode ungesättigte Aldehyde und Ketone mit besonderem Vorteil reduzieren ließen, hat sich für andere Substanzen, insbesondere für Alkaloide und Fette eine zweite Re-

¹⁾ B. 43, 3397 [1910]. ²⁾ B. 42, 1633 [1909]. ³⁾ A. 330, 226 [1904].

⁴⁾ B. 22, 104 [1889]. ⁵⁾ B. 42, 1636 [1909].

duktionsmethode als geeignet erwiesen, bei welcher die Reduktion nicht in kolloider Lösung, sondern unter Weglassung jedes Schutzkolloides erfolgte.

Wie vor einiger Zeit beschrieben¹⁾, besteht diese Reduktionsmethode darin, daß man — bei Basen zweckmäßig zu ihrer sauren Lösung — kleine Mengen Palladiumchlorür hinzufügt, und Wasserstoff unter geringem Überdruck (gewöhnlich unter dem Überdruck 1 Atm.) bis zur Absättigung in die Lösung einpreßt.

Den früher beschriebenen¹⁾ hydrierten Chinaalkaloiden, dem Dihydro-chinin und dem Dihydro-cinchonin können wir heute zwei weitere anfügen, das Dihydro-chinidin (Dihydro-Conchinin) und das Dihydro-cinchonidin (Cinchamidin).

20 g Chinidin bzw. 20 g Cinchonidin²⁾ wurden in 300 ccm Wasser unter Zugabe von 12 ccm konzentrierter Salzsäure und 10 ccm einer 1-prozentigen Palladiumchlorürlösung aufgelöst. Unter dem Überdruck von 1 Atm. wurde innerhalb von 2 Stdn. 1.72 l Wasserstoff vom Cinchonidin aufgenommen (ber. 1.61 l) bei 20° und 760 mm, während vom Chinidin innerhalb 1 Stde. 1.50 l Wasserstoff absorbiert wurden, während die theoretische Menge für 2 Atome 1.48 l beträgt, ebenfalls bei 20° und 760 mm Druck berechnet.

Die salzsauren Lösungen beider Alkaloide wurden mit Natronlauge alkalisch gemacht und die ausgefallene weiße Masse nach dem Trocknen aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Dihydro-chinidin, $C_{20}H_{26}N_2O_2 + H_2O$ (344).

Ber. C 69.76, H 8.13.

Gef. » 69.61, 69.91, » 7.85, 7.88.

Das Jodmethylat des Dihydro-chinidins, hergestellt durch Behandlung der Base mit äquimolekularen Mengen Jodmethyls auf dem Wasserbade, krystallisiert in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 224—225°.

$C_{21}H_{27}N_2O_2J$ (468). Ber. C 53.85, H 6.20, J 27.14.

Gef. » 54.04, » 6.13, » 27.31.

Das Phosphat scheidet sich in schönen Krystallen ab, wenn die Base in verdünnter, methylalkoholischer Lösung mit äquimolekularen Mengen Phosphorsäure geschüttelt wird. Zersetzungspunkt 212°.

$C_{20}H_{26}N_2O_6P$ (424). Ber. C 56.60, H 6.84, P 7.31.

Gef. » 56.40, » 6.84, » 7.04.

Dihydro-cinchonidin, $C_{19}H_{24}N_2O$ (296). Ber. C 77.02, H 8.11.

Gef. » 76.82, » 8.19.

Das Jodmethylat vom Schmp. 248° und das Phosphat vom Schmp. 113° wurden wie beim Dihydro-chinidin hergestellt.

¹⁾ B. 44, 2862 [1911].

²⁾ Die Chemische Fabrik von C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof war so freundlich, mir diese beiden Alkaloide zur Verfügung zu stellen.

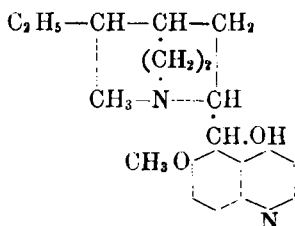
Jodmethylat, $C_{20}H_{27}N_2OJ$ (438). Ber. C 54.80, H 6.16, J 29.00.
Gef. » 54.61, » 6.34, » 29.25.

Phosphat, $C_{19}H_{27}N_2O_3P$ (394). Ber. C 57.86, H 6.85, P 7.87.
Gef. » 57.72, » 7.07, » 7.89.

Das Dihydro-chinidin zeigte den Schmp. 165° und eine Rechtsdrehung $[\alpha]_D^{20} = 265.3^\circ$, beim Dihydro-cinchonidin wurde der Schmp. 229° und eine Linksdrehung $[\alpha]_D^{20} = 97.5^\circ$ festgestellt.

Die erste Base ist identisch mit dem natürlichen Hydro-conchiuin (Schmp. 166°), letzteres mit dem natürlichen Hydro-cinchonidin (Schmp. 230°), welche sich in kleiner Menge neben dem Chinin und Cinchonin in der Chinarinde vorfinden¹⁾.

Dem Dihydro-chinin und Dihydro-chinidin ist die nachstehende Formel zu erteilen:



Wie also früher bei dem Chinin und Cinchonin beschrieben ist, hatte auch nach dieser Methode nur die Aufhebung der Äthylen-Bindung stattgefunden, ohne daß weitere Reduktionen, etwa der Alkoholgruppe $CH(OH)$ zu CH_3 , ähnlich wie sie Willstätter²⁾ nach seiner Reduktionsmethode unter Anwendung von Platinschwarz beobachtete, stattgefunden hatte.

Besonders auffällig bleibt es, daß die kolloiden Platinmetalllösungen nicht kräftiger hydrierend wirken, sollen, als die noch so fein verteilten, suspendierten Metalle, also auch wie das Löw-Willstättersche Platinschwarz, mit welchem R. Willstätter und D. Hatt³⁾ vor kurzem die Reduktion zahlreicher aromatischer Substanzen ausführen konnten.

Die Gründe hierfür festzustellen, wird die Aufgabe der nächsten Arbeiten sein.

¹⁾ B. 14, 1683, 1955 [1881]; 15, 519, 1665 [1882]; A. 214, 1; 300, 42.

²⁾ B. 41, 1475 [1908].

³⁾ B. 45, 1471 [1912].