

Hydrierung von Diacetyl-morphin¹⁾ (Heroin). 0.1 g Platinchlorwasserstoffsäure und 0.1 g Gummi arabicum wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit einer sehr kleinen Menge kolloider Platinlösung, nämlich mit 0.0005 g Platin geimpft und mit Wasserstoff geschüttelt. Zu der auf diese Weise erhaltenen kolloiden Platinlösung wurden 5 g salzsaures Salz des Diacetylmorphins (Heroin) in 70 ccm Wasser gelöst, hinzugefügt.

Beim Schütteln mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck nahm diese Lösung 0.280 l Wasserstoff auf (0° und 760 mm), während sich für 2 Atome Wasserstoff 0.276 l berechnen.

Nach dem Versetzen der reduzierten Lösung mit Ammoniak wurde das hydrierte Heroin ausgeäthert und, aus Äther umkrystallisiert, in schönen Nadeln vom Schmp. 158° erhalten.

Das salzsaure Salz der Base wurde durch Versetzen seiner methyloalkoholischen Lösung mit konzentrierter Salzsäure dargestellt. In der Kälte schieden sich feine Nadeln aus, die aus Äther schön krystallisieren. Schmelzpunkt oberhalb 300°.

$C_{21}H_{23}O_5N, HCl$ (407.7). Ber. C 61.86, H 6.43, N 3.46, Cl 8.70.

Gef. » 61.83, » 6.68, » 3.60, » 8.81.

Bei dieser Arbeit haben wir uns der wertvollen Mithilfe des Hrn. F. F. Nord zu erfreuen gehabt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen.

474. A. Skita und W. A. Meyer: Ueber die Hydrierung von Aldehyden und Ketonen, sowie von aromatischen und heterocyclischen Stoffen in kolloiden Lösungen.

Katalytische Hydrierungen. VIII.

[Aus dem Chemisch-techn. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 25. November 1912.)

In den beiden vorhergehenden Abhandlungen²⁾ ist ausgeführt worden, daß aromatische und heterocyclische Substanzen sowie die meisten Aldehyde und Ketone im Gegensatz zu den übrigen Stoffen mit aliphatischen und alicyclischen Doppelbindungen nach den dort angegebenen katalytischen Hydrierungsmethoden nicht reduzierbar sind.

wendung von Palladiumchlorür und Gummi arabicum dargestellt; vergl. auch A. Skita und C. Paal, D. R.-P. 230724, A. Skita und H. H. Franck, B. 44, 2866 [1911], sowie Zimmer & Co., D. R.-P. 252136 (veröffentlicht 11. 12. 1911).
A. Skita.

¹⁾ Wright und Hesse, A. 222, 205.

²⁾ Siehe vorstehende Abhandlung, sowie B. 45, 3312 [1912].

Da aber wegen der größeren wirksamen Oberfläche kolloide Platin- oder Palladiumlösungen den Wasserstoff noch schneller übertragen müßten als dies bei noch so feiner mechanischer Verteilung der Fall war, so mußte ein besonderer Grund für das Versagen der Hydrierung in kolloider Lösung hier vorliegen. Es war daher zunächst die Frage zu prüfen, ob die Reaktionsgeschwindigkeit in einem anderen Lösungsmittel, als bisher angewandt wurde, eine größere war, denn schon S. Fokin¹⁾ hat gezeigt, daß Hydrierungen, welche nicht in Acetonlösung verlaufen, in einer alkoholischen Lösung glatt erfolgen können, und neuerdings haben auch R. Willstätter und D. Hatt²⁾ gefunden, daß die Hydrierung in Eisessig unter Verwendung von Platinschwarz als Katalysator schneller als in einem anderen Lösungsmittel erfolgt und in letzterem Falle infolge der gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit auch für die Hydrierung aromatischer Stoffe zu verwenden ist.

Da es sich, wie in der vorangehenden Abhandlung erwähnt wurde, gezeigt hat, daß kolloide Platinmetalle in Essigsäure selbst beim Kochen der Lösung beständig sein können, so lag es nahe, an Stelle der alkoholisch-wäßrigen eine essigsäure Lösung anzuwenden. Hierbei stellte sich heraus, das kolloide Platinmetalle in dieser Lösung sehr wohl imstande waren, Aldehyde und Ketone, sowie aromatische und heterocyclische Substanzen zu hydrieren, und daß diese Hydrierung auch, wie erwartet, bedeutend rascher verlief als nach R. Willstätter unter Verwendung von Platinschwarz.

Zu dem einfachsten Verfahren, diese Substanzen zu hydrieren, kommt man jedoch unter Anwendung der in der vorherigen Abhandlung angeführten Impfmethode.

Man stellt eine homogene essigsäure Lösung von Platinchlorid (H_2PtCl_6), Gummi arabicum und der zu hydrierenden Substanz her, fügt eine geringe Menge kolloider Platin- oder Palladiumlösung hinzu und schüttelt das ganze Gemisch mit Wasserstoff, bis die theoretisch erforderliche Menge des Gases absorbiert ist. Die Impflösung kann man sich leicht herstellen, z. B. durch Reduktion weniger cem einer verdünnten, mit Gummi arabicum versetzten Platinchlorid-Lösung mit einigen Tropfen Formaldehyd und Natronlauge oder noch einfacher durch Einleiten von Wasserstoff in eine heiße Palladiumchlorür-Gummi-arabicum-Lösung, wie in der vorhergehenden Abhandlung ausgeführt wurde.

Während, wie früher erwähnt³⁾, die Reduktion von Isophoron bei dem Dihydro-isophoron stehen blieb, erfolgte in kolloider essig-

¹⁾ *Ж.* **39**, 607 [1907].

²⁾ *B.* **45**, 1471 [1912].

³⁾ *B.* **42**, 1630 [1909].

saurer Lösung eine glatte Reduktion unter Bildung von *trans*-Dihydro-isophorol. Letztere Substanz wurde bekanntlich durch die Reduktion von Isophoron durch Natrium und Alkohol in einer Ausbeute von 70—75 % der Theorie von E. Knoevenagel¹⁾ hergestellt.

Ganz ähnlich verlief die Reduktion von Heptylaldehyd (Önanthaldehyd), der in kolloider essigsaurer Lösung quantitativ in den Heptylalkohol umgewandelt werden konnte.

Ähnlich wie die Reduktion der Keto- und Aldehydgruppe verläuft auch die Hydrierung aromatischer Substanzen. Wie im experimentellen Teil ausgeführt wird, gehen die Benzole glatt in die korrespondierenden cyclischen Kohlenwasserstoffe oder Benzoesäure in Hexahydrobenzoesäure über.

Besonders interessant gestaltet sich die Hydrierung einiger heterocyclischer Substanzen, da diese Stoffe nach den pyrogenen katalytischen Reduktionsmethoden von P. Sabatier oder W. Ipatiew, wie beim Pyridin entweder überhaupt nicht, oder wie beim Chinolin nur unvollkommen ausgeführt werden konnten. In kolloider essigsaurer Lösung verlief die Reduktion von Chinolin unter Anwendung von Platin vollständig glatt und quantitativ bis zum Dekahydrochinolin.

Unterbricht man jedoch die Zuführung von Wasserstoff, nach Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff, so erhält man in ebenso glatter Reaktion unter Hydrierung des Pyridinkerns des Chinolins das Tetrahydrochinolin. Diese beiden letzteren Substanzen waren bisher nicht leicht zugänglich. C. Darzens²⁾ hatte durch Hydrierung des Chinolins nach Sabatier über Nickel bei 160—180° Tetrahydrochinolin keineswegs in befriedigender Ausbeute erhalten, während Bamberger und Lengfeld³⁾ mit großen Schwierigkeiten aus dem Tetrahydrochinolin durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor neben Dekahydrochinolin noch Hexahydrochinolin sowie zwei Kohlenwasserstoffe erhielten. Dekahydrochinolin hatte noch W. Ipatiew aus Chinolin erhalten durch Behandlung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickeloxyd⁴⁾ unter einem Überdruck von 110 Atm. bei 240° im Verlauf von 12—14 Stunden.

Die Versuche, das Schutzkolloid Gummi arabicum durch ein anderes Schutzmittel zu ersetzen, waren bisher vergeblich. Am besten war noch Traganth, aber auch dieses Material erwies sich, wie alle anderen Schutzkolloide, bei unseren Versuchen dem Gummi arabicum gegenüber als minderwertig; insbesondere konnten Kolloide tierischen Ursprungs, wie Eiweißstoffe oder Gelatine wegen der antikatalytischen

¹⁾ A. 297, 194.

²⁾ C. r. 149, 1001; C. 1910, 363.

³⁾ B. 23, 1138 [1890].

⁴⁾ B. 41, 992 [1908].

Wirkung des darin enthaltenen Schwefels als Schutzkolloid keine Verwendung finden.

Nachdem von kollegialer Seite öfters der Wunsch nach der Beschreibung unseres Hydrierungsapparates geäußert wurde, geben wir am Schluß des experimentellen Teiles neben einer kurzen Beschreibung der Apparatur noch eine Abbildung des Apparates, wie er sich im Verlauf der letzten Jahre entwickelt¹⁾ hat.

Experimenteller Teil.

Toluol. 0.31 g reversibles Platinkolloid²⁾, enthaltend 0.1 g Platin und 0.21 g Gummi arabicum, wurden in 100 ccm Wasser gelöst, dann eine Lösung von 1 g Toluol in 120 ccm Eisessig zugefügt und das Gemisch mit Wasserstoff von 1 Atm. Überdruck geschüttelt. Die Absorption war nach 3½ Stunden beendet und betrug 0.76 l, auf 0° und 760 mm berechnet. Theoretische Menge 0.73 l.

Das erhaltene Produkt erwies sich als Hexahydro-toluol.

C_7H_{14} (98). Ber. C 85.63, H 14.37.

Gef. » 85.47, » 14.28.

Benzoessäure. Aus 100 ccm einer kolloiden Platinlösung, enthaltend 0.145 g Platin und 0.3 g Gummi arabicum, 5 g Benzoessäure »Kahlbaum« und 100 ccm Eisessig, wurde eine homogene Mischung hergestellt. Durch Einwirkung von Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck nahm diese Lösung in 5 Stunden 2.79 l (0° und 760 mm) auf.

Die erhaltene Hexahydro-benzoessäure hatte einen Siedepunkt von 229—232°.

Naphthalin. 3 g durch mehrmalige Krystallisation gereinigtes Naphthalin wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und mit einer kolloiden Platinlösung, enthaltend 0.4 g Platin und 0.85 g Gummi arabicum, vermischt. Zur vollständigen Lösung wurden dem Gemisch noch 50 ccm Äther hinzugefügt, wodurch wiederum das Platin ausfiel. Trotz der Ausfällung konnte aber die Perhydrierung vollständig erfolgen. Sie währte natürlich länger als in einer homogenen Mischung: erst nach 11 Stunden war keine weitere Wasserstoffaufnahme zu verzeichnen. Es wurden 2.65 l (0° und 760 mm) aufgenommen. Theoretische Menge 2.62 l.

Siedepunkt des erhaltenen Produktes = 187—189°.

Pyridin. Zu 50 ccm einer kolloiden Platinlösung, enthaltend 0.2 g Platin und 0.43 g Gummi arabicum, wurden 50 ccm Eisessig und 3 g Pyridin hinzugefügt. Beim Schütteln mit Wasserstoff nahm diese homogene Mischung in 70 Minuten 2.56 l (0° und 760 mm) Wasserstoff auf. Theoretische Menge ist gleich 2.55 l. Es war in fast quantitativer Ausbeute Piperidin entstanden.

¹⁾ B. 42, 1630 [1909].

²⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung.

Hydrierungen nach der Impfmethode.

1. Reduktion von Heptylaldehyd (Önanthaldehyd).

Eine Lösung von 1 g Platinchlorid, 1 g Gummi arabicum und 100 ccm Wasser wurden mit 10 ccm einer kolloiden Platinlösung, enthaltend 0.01 g Platin, versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Zu der so erhaltenen kolloiden Lösung wurden 5.7 g Heptylaldehyd vom Sdp. = 155–156°, sowie 150 ccm Eisessig zugefügt. Beim Schütteln mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck wurden in 55 Minuten 1.17 l (0° und 760 mm) absorbiert. Die theoretische Menge für die Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff betrug 1.12 l.

Das isolierte Reduktionsprodukt zeigte keine Aldehydreaktion mehr und erwies sich als Heptylalkohol vom Sdp. = 177°. Die Ausbeute ist quantitativ.

2. Reduktion von Dihydro-isophoron.

Eine Lösung von 4.6 g Dihydro-isophoron vom Sdp.₁₆ = 73–75°, 1 g Platinchlorid, 1 g Gummi arabicum, 100 ccm Wasser und 125 ccm Eisessig wurde mit 10 ccm einer kolloiden Platinlösung, enthaltend 0.02 g Platin, versetzt und mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck geschüttelt. Während 1/2 Stunde wurden 0.70 l Wasserstoff (0° und 760 mm) absorbiert; die theoretische Menge betrug 0.73 l.

Das Reduktionsprodukt wurde alkalisch gemacht; das ausgeschiedene Öl erstarrte bald zu Krystallen, die abgesaugt und aus Äther umkrystallisiert wurden. Die Krystalle zeigten den Schmp. 52° (bisher gef. 34.5° und 37°).

Analyse des *trans*-Dihydro-isophorols:

$C_9H_{18}O_8$ (142.1). Ber. C 75.98, H 12.76.
Gef. » 75.69, » 12.56.

3. Hydrierung von Benzol.

Zu einem homogenen Gemisch von 1 g Platinchlorwasserstoffsäure (= 0.475 g Pt) und 1 g Gummi arabicum in 100 ccm Wasser und 2 g Benzol (Kahlbaum, »Zur Analyse«) in 200 ccm Eisessig wurde eine Impflösung, enthaltend 0.005 g Platin, hinzugefügt. Nach kurzem Schütteln mit Wasserstoff von 1 Atm. Überdruck trat Schwarzfärbung der Reaktionsflüssigkeit und gleichzeitig verhältnismäßig rasche Wasserstoffaufnahme ein. Nach 40 Minuten hörte die Absorption auf; sie betrug 1.83 l (0° und 760 mm), während die theoretische Menge für Hexahydro-benzol 1.73 l verlangte.

C_6H_{12} (84). Ber. C 85.61, H 14.39.
Gef. » 85.49, » 14.10.

4. a) Hydrierung von Chinolin zu Dekahydro-chinolin.

Eine Lösung von 0.7 g Platinchlorid und ebenso viel Gummi arabicum in 50 ccm Wasser wurden mit 5 ccm einer kolloiden Platinlösung von 0.01 g

Platin versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Zu der erhaltenen kolloiden Platinlösung wurden 10 g Chinolin und 50 ccm Eisessig hinzugefügt und das Gemisch mit Wasserstoff bei 3 Atm. Überdruck geschüttelt.

Im Verlauf von 9 Stunden waren 8.76 l Wasserstoff (0° und 760 mm) absorbiert, während die theoretische Menge 8.69 l beträgt.

Das Reduktionsprodukt wurde aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf abgetrieben und das Dekahydro-chinolin in essigsaurom Wasser aufgenommen. Nach dem Versetzen mit Alkali wurde die Base mit Äther ausgeschüttelt, nach dem Verdampfen des Äthers destilliert. Sdp. 204°. Schmp. der weißen Nadeln 48°.

$C_9H_{17}N$ (139). Ber. C 77.69, H 12.23, N 10.08.
Gef. » 77.44, » 12.09, » 10.18.

b) Partielle Reduktion von Chinolin zu Tetrahydro-chinolin.

Genau in der vorher angegebenen Weise wurden 10 g Chinolin bis zur Aufnahme von 3.44 l Wasserstoff (0° und 760 mm) hydriert. Die theoretische Menge für Tetrahydro-chinolin betrug 3.47 l.

Das aus der alkalischen Lösung erhaltene Reduktionsprodukt wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base in das salzsaure Salz verwandelt, das aus absolutem Alkohol in feinen Prismen erhalten wurde. Schmp. 180°.

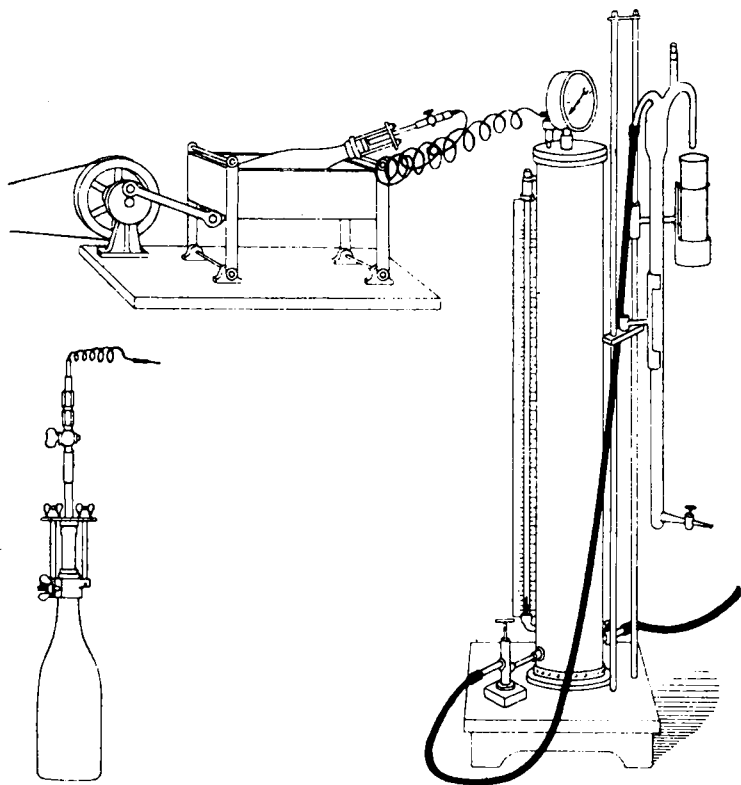
$C_9H_{11}N, HCl$ (169.5). Ber. C 63.70, H 7.14, N 8.25.
Gef. » 64.21, » 6.89, » 8.36.

Beschreibung der Apparatur.

Als Gasbehälter dient ein ungefähr 8 l fassender Messingzylinder. Ein daran befindliches Wasserstandsglas ermöglicht die Bestimmung des jeweils vorhandenen Gasinhaltes. Die Druckregelung erfolgt durch ein Manometer und bei Versuchen bis zu 1 Atm. Überdruck durch eine besondere Reguliervorrichtung. Diese ist in der Weise tätig, daß beim Ersetzen des verbrauchten Wasserstoffes durch Wasser der Überschuß des in dem Gasbehälter einströmenden Wassers erst nach Überwindung einer Quecksilbersäule, die entsprechend dem erwünschten Überdruck auf 760 mm Höhe oder weniger gehalten wird, abfließen kann. Zur Ausschaltung der durch Niveaudifferenzen entstehenden Fehler ist die Reguliervorrichtung in ihrer Längsachse verschiebbar.

Als Reaktionsgefäß dient eine starkwandige Flasche (Sektflasche). Das mit einem Hahn versehene Gaszuleitungsrohr ist an einer Stelle erweitert und in den Hals der Flasche eingeschliffen; es ist gleichzeitig somit ein gasdichter und kautschukfreier Verschuß geschaffen. Die Verbindung mit dem Zylinder erfolgt durch eine Kupfercapillare. Aus der Abbildung ist die Anordnung der Apparatur näher ersichtlich.

Der erforderliche Wasserstoff wird zur Füllung des Gasbehälters aus Stahlbomben entnommen. Vorherige Reinigung ist in der Regel nicht er-



forderlich. Die durch den Sauerstoffgehalt und die Tension der Alkoholdämpfe bedingten Fehler sind sehr gering und waren auf die Versuche ohne Einfluß.

Nach dem Einfüllen der Lösung wird das Reaktionsgefäß evakuiert, mit dem Gaszylinder verbunden und auf einer Schüttelmaschine geschüttelt.

Bei der Ausführung dieser Arbeit wurden wir von Hrn. L. Schön in sehr dankenswerter Weise unterstützt.