

60. Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche: Über die katalytische Reduktion organischer Halogenverbindungen.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1917.)

In diesen Berichten hatten W. Borsche und G. Heimbürger¹⁾ über ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung von organischen Halogenverbindungen berichtet und gezeigt, daß sich in vielen Fällen das Halogen glatt durch Wasserstoff ersetzen läßt. Unabhängig von diesen hatten Stöve²⁾ und Busch³⁾ dieses Verfahren derart ausgebildet, daß es sich für die quantitative Bestimmung des Halogens verwenden ließ. C. Kelber⁴⁾ hatte fernerhin das von vorgenannten Autoren benutzte Palladium durch Nickel ersetzt und die Brauchbarkeit seiner Methode für die quantitative Halogenbestimmung durch zahlreiche Analysen bewiesen.

Wir hatten bereits vor diesen Autoren oder gleichzeitig mit ihnen Untersuchungen über den gleichen Gegenstand ausgeführt, sind jedoch durch den Ausbruch des Krieges als Feldzug-Teilnehmer an der Bekanntgabe unserer bereits im Sommer 1914 abgeschlossenen Untersuchungen verhindert worden.

Der Zweck dieser Untersuchungen war ein mehrfacher:

1. Überführung organischer Halogenverbindungen in die ihnen zu Grunde liegenden halogenfreien, 2. Darstellung gesättigter Halogenverbindungen aus Halogenverbindungen mit Kohlenstoff-Doppelbindung, 3. Überführung von Dihalogenverbindungen in Monohalogenverbindungen.

1. Das Wesen des Verfahrens ist bereits durch die genannten Arbeiten bekannt geworden; es beruht darauf, daß die organische Halogenverbindung bei Gegenwart eines Katalysators (Palladium usw.) mit Wasserstoff behandelt wird, wobei an Stelle des Halogens Wasserstoff in die Verbindung eintritt.

Als Katalysatoren wurden anfangs kolloide Palladium- und Platinslösungen nach Skita benutzt, später jedoch ausschließlich fein verteilte oder auf indifferenten Stoffen (wie Bariumsulfat) niedergeschlagene Metalle verwandt, deren Trennung vom Reaktionsgemisch durch einfaches Filtrieren möglich ist. Der Ersatz des Halogens durch Wasserstoff gelang in allen untersuchten Fällen, besonders wenn für Entfernung des entstehenden Halogenwasserstoffs gesorgt wurde. Die Entfernung der entstehenden Säure etwa durch Alkalien oder Carbo-

¹⁾ B. 48, 452, 850 [1915].

²⁾ Z. Ang. 27, 432 [1914].

³⁾ B. 49, 1063 [1916].

⁴⁾ B. 50, 305 [1917].

nate ist dort angebracht, wo die Reaktion infolge des gebildeten Halogenwasserstoffs an Geschwindigkeit stark abnimmt oder sogar zum Stillstand kommt.

2. Für den Verlauf der katalytischen Reduktion ungesättigter organischer Halogenverbindungen sind theoretisch drei Möglichkeiten denkbar:

a) Das Halogen wird entfernt, und die Doppelbindung bleibt bestehen; b) die Doppelbindung wird aufgehoben, und das Halogen bleibt in der Verbindung; c) der Ersatz des Halogens und die Aufhebung der Doppelbindung verlaufen gleichzeitig.

Daß der Ersatz des Halogens leichter erfolgt als die Aufhebung der Doppelbindung, konnte bei allen den Verbindungen erwartet werden, die das gleiche Verhalten bereits gegen die bisher üblichen Reduktionsmittel gezeigt haben. Reduziert man Chlor-crotonsäure mit Natriumamalgam, so erhält man Crotonsäure; dasselbe Ergebnis ergab nun auch die katalytische Reduktion im alkalischen Medium.

Doch nicht immer verläuft die Reaktion bei der Konkurrenz zwischen Halogen und Kohlenstoff-Doppelbindung in zwei scharf getrennten Phasen, wie bei der Chlor-crotonsäure.

So bildet sich aus *o*-Chlor-zimtsäure bei der katalytischen Reduktion gleichzeitig *o*-Chlor-hydrozimtsäure und Hydrozimtsäure.

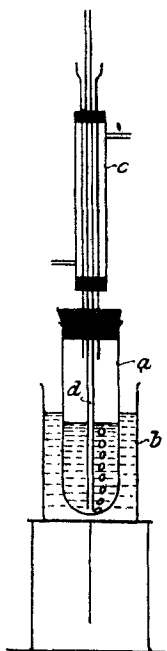
Es ist wahrscheinlich, daß die Bildung der letzteren auf die Reduktion der zuerst entstandenen *o*-Chlor-hydrozimtsäure zurückzuführen ist. Daß jedoch dieser sekundäre Prozeß langsamer verläuft, als die Absättigung der Kohlenstoff-Doppelbindung, ergibt sich aus den relativ geringen Mengen im Reaktionsgemisch befindlicher Hydrozimtsäure.

Der unter c) erwähnte Fall, daß die Reaktion gleichzeitig an der Doppelbindung und am Halogen angreifen kann, findet sich bei der katalytischen Hydrierung des ω -Brom-styrols, bei welcher nach Verbrauch eines Mol. Wasserstoffs lediglich das Ausgangsmaterial und ein halogenfreies Produkt erhalten wurde. Der Gedanke, die bereits erwähnte hemmende Wirkung des Halogenwasserstoffs auf die Abspaltung von Halogen auszunutzen und nur die Aufhebung der Doppelbindung zu erzwingen, ließ sich jedoch nicht verwirklichen. Der Versuch, ω -Brom-styrol in Bromwasserstoff-haltigem Eisessig zu ω -Brom-äthyl-benzol zu reduzieren, mißlang, da eine Aufnahme von Wasserstoff überhaupt unterblieb.

3. Gleichfalls ergebnislos verliefen Versuche, Dihalogenverbindungen in Monohalogenverbindungen überzuführen. So fand sich im Reaktionsgemisch, wenn man den Versuch nach Aufnahme des für den Ersatz nur eines Bromatoms nötigen Wasserstoffs unterbrach, beispielsweise Bernsteinsäure und unveränderte Dibrom-bersteinsäure.

Es ist nicht immer nötig, den zu reduzierenden Körper im gelösten Zustande in Reaktion zu bringen, Brombenzol und Chlorkaffein können in wäßrigem Alkali aufgeschwemmt reduziert werden.

Mit Rücksicht auf die bereits veröffentlichten Resultate anderer Forscher (l. c.) werden im experimentellen Teil nur einige der angeestellten Versuche mitgeteilt.



Für die präparative Darstellung halogenfreier Verbindungen aus halogenhaltigen, bei der nur das Endprodukt der Reaktion isoliert werden soll, und bei welcher sich die Feststellung des verbrauchten Wasserstoffs erübrigt, kann mit Vorteil folgende Apparatur verwandt werden:

Die Substanz bzw. die Lösung wird in ein weites, etwa 20—25 cm langes Reagenzglas oder einseitig zugeschmolzenes Einschlußrohr a (siehe Abbildung), das sich, falls man bei erhöhter Temperatur arbeiten will, in einem Wasser- oder Ölbad b befindet, gebracht. Das Rohr ist mit einem Kühler c, der ein weites Kühlrohr besitzt, verbunden. Durch dieses führt ein dünnes Glasrohr d von 3—4 mm lichter Weite, das vorteilhaft am unteren Ende etwas schräg abgeschnitten ist, bis auf den Boden des Einschlußrohres. Nachdem der Katalysator zugegeben ist, leitet man einen lebhaften Wasserstoffstrom, so daß man die Blasen gerade noch zählen kann, durch die Flüssigkeit. Hierdurch wird der Katalysator aufgewirbelt und in der Flüssigkeit gleichmäßig verteilt. Gleichzeitig erhitzt man das Gemisch auf die geeignete Temperatur.

Hat man eine Substanz oder eine Lösung zu reduzieren, die Halogenwasserstoff wenig oder fast gar nicht löst, so kann man durch Prüfen der aus dem Kühlrohr entweichenden Gase mit Ammoniak die Gegenwart von Halogenwasserstoff feststellen und damit das Ende der Reaktion erkennen. Man fährt dann noch mit dem Durchleiten von Wasserstoff ca. 10 Minuten fort und kann dann den Rohrinhalt heiß oder kalt vom Katalysator abfiltrieren. **Besonders bewährt hat sich diese Anordnung bei der Reduktion von Säurechloriden zu Aldehyden**, über die auf S. 585 und 594 dieses Heftes berichtet wird.

Auch für die quantitative Halogenbestimmung läßt sich diese Apparatur gut verwenden, und man erhält damit schneller und bequemer gute Resultate, als nach der von Busch und Stöwe oder C. Kelber angegebenen Arbeitsweise.

Die Ausführung ist dann etwa folgende:

Die abgewogene Analysenmenge ca. 0.1—0.2 g in 20 ccm Lösungsmittel (Alkohol, Alkohol-Wasser) meist unter Zusatz von Alkali gelöst, wird in das Rohr oder auch in einen kleinen Rundkolben von ca. 100 ccm Fassungsvermögen, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist, durch dessen eine Öffnung ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr bis kurz über den Boden geht, und dessen andere Öffnung mit einem kurzen, oberhalb zur Capillare ausgezogenen Glasrohr versehen ist, um einen geringen Überdruck zu erzeugen und einen Substanzverlust durch den lebhaften Gasstrom zu vermeiden, und dazu ca. 0.5 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator oder Nickel aus Nickelcarbonat gegeben. Man spült mit wenigen ccm nach und leitet einen mäßig schnellen Wasserstoffstrom unter Schütteln hindurch. Nach 15—20 Minuten ist bei den meisten Verbindungen die Reaktion beendet, und man kann nach dem Abfiltrieren vom Katalysator, Auswaschen und eventuellem Ansäthern auf eine der üblichen Methoden das Halogen bestimmen.

Einige nach dieser Methode ausgeführte Analysen seien hier angeführt:

o-Chlor-benzoesäure: angewandte Substanz: 0.1744 g. Lösungsmittel: $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge. Dauer 14 Min. Gef. 0.1604 g AgCl.

Ber. Cl 22.66. Gef. Cl 22.75.

Dibrom-bernsteinsäure: 0.1520 g Subst. in $\frac{1}{2}$ -n. alkoholischer Kalilauge gaben nach 10 Minuten 0.2064 g AgBr.

Ber. Br 57.94. Gef. Br 57.79.

Brom-nitro-malonsäure-methylester: statt des hier ungünstig wirkenden Alkalis wurde Calciumcarbonat zugegeben. 0.2280 g Subst., in Alkohol gelöst, geben 0.1678 g AgBr. Dauer der Reaktion 24 Min.

Ber. Br 31.22. Gef. Br 31.27.

Versuchs-Teil.

Benzol aus Brom-benzol.

2 g Monobrom-benzol (1 Mol.) wurden zu 50 ccm 2-prozentiger Natronlauge (2 Mol.) in die Schüttel-Ente gebracht und dazu eine kolloide Palladiumlösung, bereitet aus 30 mg Palladiumchlorür und ebensoviel Gummi arabicum gegeben und unter Überdruck geschüttelt. Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgte sehr rasch und blieb nach einem Verbrauch von 126 ccm — ber. 124 ccm — stehen. Durch verdünnte Säuren wurde das Kolloid ausgeflockt und das Gemisch ausgeäthert, die ätherische Lösung über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Äther aus einem Reagensglase verdunstet. Die zurückbleibende klare Flüssigkeit war halogenfrei und zeigte den Siedepunkt von Benzol, nämlich 80°.

Benzoessäure aus *o*-Brom-benzoessäure.

1. In der Ente wurden in wäßriger Lösung 0.5 g *o*-Brom-benzoessäure (1 Mol.), 0.2 g Natronlauge (2 Mol.) und eine kolloidale Palladiumlösung aus 0.03 g Palladiumchlorür mit Gummi arabicum unter Überdruck geschüttelt. Nach dem Verbrauch von 64 ccm Wasserstoff (ber. 61 ccm für 23° und 760 mm Druck) unterblieb eine weitere Aufnahme von Wasserstoff. Der Lösung wurde nun das Palladium durch Ausfällen mit absolutem Alkohol entzogen und von diesem abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, mit Alkali aufgenommen und die Benzoessäure mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, abfiltriert, ausgewaschen und mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt von 120° stimmte mit dem der Benzoessäure überein. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0.1274 g Sbst.: 0.3220 g CO₂, 0.0569 g H₂O.
 Ber. C 68.93, H 4.96.
 Gef. » 68.82, » 5.01.

2. Dieselben Mengen, in dem vorher beschriebenen Apparat unter Durchleiten von Wasserstoff reduziert, ergaben nach einer Viertelstunde ebenfalls fast quantitativ Benzoessäure.

Anilin aus *p*-Nitro-brom-benzol.

1 g *p*-Nitro-brom-benzol wurde in der Schüttel-Ente bei Überdruck in 25 ccm 7-prozentiger, alkoholischer Ammoniaklösung mit 0.5 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator in kurzer Zeit reduziert. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Ammoniaks wurde der dunkle Rückstand der Wasserdampf-Destillation unterworfen und das übergehende Produkt durch die Chlorkalk-Reaktion nach Überführung in das Acetylderivat vom Schmp. 113–114° als Anilin charakterisiert.

Kaffein aus Chlor-kaffein.

0.6 g Chlor-kaffein wurden in 50 ccm einer wäßrigen Lösung von 0.1 g Natronlauge suspendiert und eine kolloidale Palladium-Gummi-arabicum-Lösung, aus 30 mg Palladiumchlorür bereitet, dazu gegeben. Anfangs war bei lebhaftem Schütteln keine Einwirkung zu beobachten, dann trat nach ca. 10 Minuten ein rascher Wasserstoff-Verbrauch unter allmählichem Verschwinden des Chlor-kaffeins ein. Nachdem 75 ccm Wasserstoff verbraucht waren, unterblieb eine weitere Wasserstoff-Aufnahme (berechnet waren für 20° und 760 mm Druck 73.2 ccm). Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, mit Alkohol extrahiert, filtriert und wieder eingedampft; der Rückstand mit Chloroform

aufgenommen, dieses verdunstet und die weiße Krystallmasse aus Wasser umkrystallisiert. Die langen, weißen Nadeln schmolzen bei 230°.

0.1966 g Sbst.: 0.3248 g CO₂, 0.0843 g H₂O.

Ber. C 45.25, H 4.75.

Gef. » 45.06, » 4.80.

Crotonsäure aus Chlorcrotonsäure.

Genau 1 g reine Chlor-crotonsäure wurde in 25 ccm 2.5-prozentiger Natronlauge mit 0.5 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator unter Überdruck in der Schüttel-Ente reduziert. Nach 40 Minuten waren 210 ccm Wasserstoff absorbiert (ber. für $t = 20^\circ$ und $b = 756$ mm 210 ccm). Der Versuch wurde deshalb unterbrochen, der Katalysator abfiltriert, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, mit viel Äther wiederholt ausgeschüttelt, der ätherische Anteil über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und durch Abdunsten des Äthers feste Crotonsäure vom Schmp. 71° gewonnen. Im wäßrigen Anteil wurde durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniumrhodanid das abgespaltene Halogen ermittelt. Es wurden verbraucht 82.2 ccm statt der berechneten 82 ccm.

Derselbe Versuch wurde mit 0.5 g Chlor-crotonsäure wiederholt, nur mit der Abänderung, daß ohne Zusatz von Alkali reduziert wurde. Nach 38 Minuten waren die berechneten 105 ccm ($t = 26^\circ$, $b = 756$ mm) Wasserstoff verbraucht. Der Inhalt hatte den Geruch von Buttersäure; er wurde vom Katalysator abfiltriert, wiederholt ausgeäthert und der wäßrige Teil nach Zusatz von Salpetersäure mit $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃-Lösung titriert. Verbraucht wurden 39.6 ccm statt der berechneten 42 ccm.

Hydro-zimtsäure aus *o*-Chlor-zimtsäure.

1.0 g *o*-Chlor-zimtsäure (1 Mol.) wird mit 0.6 g Natronlauge (2½ Mol.) in 50 ccm Wasser gelöst und in die Ente gegeben. Nachdem in dieser die Luft verdrängt ist, wird frisch dargestellte kolloidale Palladium-Gummi-arabicum-Lösung aus 30 mg Palladiumchlorür dazu gegeben und lebhaft geschüttelt. Unterbricht man nach der Absorption von 134 ccm Wasserstoff ($t = 21^\circ$, $b = 764$ mm) die Reaktion, so erhält man nach dem Ansäuern, Ausäthern, Verdunsten des Äthers eine weiße Krystallmasse. Behandelt man diese mit konzentriertem Ätzkali, so fällt das Kaliumsalz der Chlor-zimtsäure aus. Die freie Säure zeigte den Schmp. 200°. Säuert man das alkalische Filtrat an, so fällt *o*-Chlor-hydrozimtsäure vom Schmp. 96° aus.

Reduziert man die Lösung weiter, so erhält man schließlich ein Produkt, das nach dem Aufarbeiten aus reiner Hydrozimtsäure vom Schmp. 47° besteht.

Hydrierung von ω -Brom-styrol.

1. 0.5 g Brom-styrol wurden in 25.0 ccm 7-prozentigem, alkoholischem Ammoniak mit 0.5 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator in der Ente geschüttelt. Es wurden 115 ccm (ber. 123 ccm) Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren, Verdunsten des Alkohols und Ammoniaks und Lösen des Bromammoniums in Wasser wurde ausgeäthert. Der getrocknete Äther wurde verdampft. Der Rückstand war halogenfrei. Er wurde jedoch nicht näher untersucht. Nach Kelber¹⁾ dürfte er aus Äthyl-benzol bestehen.

2. 4.5 g Brom-styrol wurden in ca. 15–20 ccm Bromwasserstoff-haltigem Eisessig gelöst und in der eingangs beschriebenen Apparatur ungefähr 8 Stunden nach Zugabe von 2 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator ein lebhafter Wasserstoffstrom durchgeleitet. Es sollte auf diese Weise versucht werden, durch die Gegenwart von Bromwasserstoff die Halogen-Abspaltung zugunsten der Aufhebung der Doppelbindung zurückzudrängen oder ganz zu unterdrücken. Doch der Versuch hatte nicht das gewünschte Ergebnis; denn als nach dem Abfiltrieren vom Katalysator der Röhreninhalt in Wasser gegossen wurde, und das sich abscheidende Öl mit Äther aufgenommen und durch Schütteln mit wenig Sodalösung gänzlich von der Essigsäure befreit war und nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers fraktioniert wurde, zeigte es sich, daß es vollständig bei 108° (22 mm) überging, demnach also aus der unveränderten Ausgangssubstanz bestand.

Bernsteinsäure aus Dibrom-bernsteinsäure.

1. 0.5 g Dibrom-bernsteinsäure wurden in 50 ccm Wasser gelöst und in der Schüttel-Ente mit 0.5 g 5-prozentigem palladiertem Bariumsulfat kräftig geschüttelt. Nach 42 Minuten unterblieb nach einem Verbrauch von 94 ccm Wasserstoff (ber. 92.2 ccm für $t = 25^\circ$, $b = 746$ mm) eine weitere Wasserstoff-Aufnahme. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurde die sauer reagierende Flüssigkeit wiederholt ausgeäthert und der beim Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand wiederholt aus Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 182–183°. Ein Mischschmelzpunkt mit reiner Bernsteinsäure zeigte keine Depression.

2. Ein Versuch, durch partielle Reduktion von der Dibrom-bernsteinsäure zur Monobrom-bernsteinsäure zu gelangen, hatte nicht das gewünschte Ergebnis, vielmehr wurde nur Bernsteinsäure und unveränderte Dibrom-bernsteinsäure aufgefunden.

¹⁾ B. 48, 456 [1915].

Zu diesem Zwecke wurde 1 g Dibrom-bernsteinsäure in 75 ccm Wasser gelöst und wie oben beschrieben, reduziert. Als nach ca. 40 Minuten die Hälfte des berechneten Wasserstoffs, nämlich 92 ccm, verbraucht waren, wurde vom Katalysator abfiltriert und wiederholt ausgeäthert. Der nach dem Verdunsten des Äthers verbleibende Rückstand wurde einige Male mit wenig lauem Wasser verrieben und abgesaugt. Es blieb Dibrom-bernsteinsäure im Gewicht von ca. 0.5 g ungelöst, während Bernsteinsäure in Lösung gegangen war und daraus nach dem Umkrystallisieren durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

61. Karl W. Rosenmund:

Über eine neue Methode zur Darstellung von Aldehyden.

1. Mitteilung.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1917.)

Während Carbonsäuren im allgemeinen leicht zugängliche Verbindungen sind, ist die Darstellung der weit reaktionsfähigeren und daher wissenschaftlich wie technisch interessanten Aldehyde meist weit schwieriger. Von vielen Seiten sind daher Anstrengungen gemacht worden, Säuren in Aldehyde umzuwandeln. Jedoch sind bisher Methoden von allgemeiner Anwendungsfähigkeit kaum gefunden worden. Vor allem lassen sie an Bequemlichkeit und Ausbeute oft sehr zu wünschen übrig.

Die noch erfolgreichste Methode, nämlich die Destillation von Carbonsäure-Salzen mit Formiaten, findet ihre Grenze bei der Darstellung nicht unzersetzt destillierbarer Aldehyde.

Lange bekannt sind schon Versuche, direkt von den Säurechloriden zu Aldehyden, durch Reduktion mit nascentem Wasserstoff, zu gelangen. Kolbe¹⁾ versuchte, durch Überleiten von Benzoylchlorid-Dämpfen mit Wasserstoff über Platin, Benzaldehyd zu erhalten. Im Reaktionsgemisch fand er letzteren jedoch nur in geringer Menge, vermischt mit Benzylalkohol und Benzoylchlorid, so daß dieser Versuch als gescheitert zu betrachten ist. Nicht viel erfolgreicher waren Versuche von Baeyer²⁾ und Saytzeff³⁾ verlaufen.

Manchmal erreicht man — wenn auch in schlechter Ausbeute — durch Reduktion⁴⁾ von Säurechloriden mit Natrium oder Natrium-

1) Kolbe, J. pr. [2] 4, 418 [1871]. 2) Baeyer, B. 2, 98 [1869].

3) A. Saytzeff, A. 171, 258; B. 9, 312 [1876].

4) Perkin und Sudborough, P. Ch. S. 1894, 216.