

228. Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche: Über die Beeinflussung der Wirksamkeit von Katalysatoren, V. Mitteilung: Karl W. Rosenmund und F. Heise: Zur Kenntnis der katalytischen Reduktion von Estern und Aldehyden.

[Ans d. Pharmazent. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Mai 1921.)

Wie in einer früheren Abhandlung¹⁾ mitgeteilt wurde, konnten bei Versuchen, Benzoylchlorid zum Benzylalkohol zu reduzieren, Abweichungen von dem erwarteten Reaktionsverlauf beobachtet werden, zu deren Ausschaltung besondere Versuche erforderlich waren.

Es handelte sich einmal um die reduktive Spaltung des Benzoesäure-benzylesters, der sich aus dem entstehenden Benzylalkohol und noch nicht in Reaktion getretenen Benzoylchlorid bildet, in Benzoesäure und Toluol. Zweitens um den bei geringen Chinolin-Zusätzen aus Säurechlorid entstehenden Dibenzyläther, dessen Menge bei größerem Chinolin-Zusatz zurückging, um einer Mehrbildung von Benzylalkohol Platz zu machen.

Bezüglich der ersten Reaktion haben wir die Esterspaltung quantitativ unter verschiedenen Bedingungen mit und ohne Katalysator-Beeinflussung untersucht. Wir stellten fest, daß die Reaktion vornehmlich in Xylol sowohl bei den Estern des Benzylalkohols, als auch bei denen des Benzhydrols stattfindet, daß sie in Toluol sehr langsam verläuft und durch Chinolin-Zusatz fast völlig unterdrückt werden kann.

Die Entstehung des Dibenzyläthers führten wir auf eine Reaktion zurück, die sekundär an dem zunächst entstehenden Benzaldehyd verläuft. Wir untersuchten infolgedessen die Reaktion des letzteren in Xylol mit Palladium und Wasserstoff und fanden, daß das hierbei hauptsächlich entstehende Produkt in der Tat nicht Benzylalkohol, sondern Dibenzyläther war. Mit steigendem Zusatz von Chinolin nahm dessen Menge ab zugunsten des Benzylalkohols und war nicht mehr nachweisbar bei Verwendung stark wirkender Regulatoren, wie geschwefeltem Chinolin²⁾.

Der nicht beeinflusste Palladium-Katalysator schien also befähigt, neben einer reduzierenden Wirkung eine kondensierende auszuüben, indem er zunächst Benzaldehyd in Benzylalkohol überführte und aus diesem durch Wasserabspaltung Dibenzyläther bildete, ähnlich den Sabatierschen Metalloxyden, die bekanntlich die gleiche Reaktion bei höheren Temperaturen hervorrufen³⁾. Ein Versuch, bei dem Benzyl-

¹⁾ B. 54, 638 [1921].

²⁾ B. 54, 436 [1921].

³⁾ Siehe auch die Anmerkung 3 auf S. 2033.

alkohol in Xylol mit Palladium bei Abwesenheit von Wasserstoff erhitzt wurde, bestätigte diese Annahme, da hierbei Bildung des Äthers beobachtet wurde.

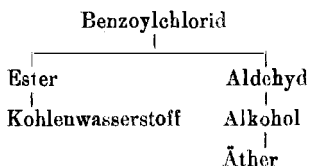
Zusammenfassung.

1. Ester des Phenyl- und Diphenyl-methanols erleiden in Xylol bei der katalytischen Reduktion eine Spaltung in Säure und Kohlenwasserstoff. Die Reaktion ist beeinflussbar.

2. Benzaldehyd wird unter gleichen Bedingungen in der Hauptsache in Dibenzyläther umgewandelt. Chinolin drückt diese Reaktion zugunsten der Benzylalkohol-Bildung zurück.

3. Benzylalkohol wird durch Palladium in Dibenzyläther übergeführt.

4. Unter Berücksichtigung dieser, wie der früheren Ergebnisse kann der Verlauf der Reduktion von Benzoylchlorid folgendermaßen veranschaulicht werden:



Durch Katalysator-Beeinflussung gelingt es, jedes dieser Glieder als Hauptprodukt zu erzeugen.

Versuche.

Hydrierung von Benzoesäure-benzylester.

10 g Benzoesäure-benzylester, in 40 g Xylol gelöst, wurden mit 3 g Katalysator in das Hydrierrohr gebracht und bei Siedetemperatur Wasserstoff hindurchgeleitet. Da ein äußerliches Merkmal weder den Verlauf noch das Ende der Reaktion zu erkennen gestattet, wurde der Versuch willkürlich nach 6½ Stdn. abgebrochen. Aus der noch heißen, vom Katalysator abfiltrierten Flüssigkeit schieden sich, bevor noch mit Äther nachgewaschen war, Krystallnadeln von Benzoesäure in reichlicher Menge ab. Durch Ausschütteln mit Sodalösung und zweckentsprechende Verarbeitung wurden 5.4 g Benzoesäure (94 %) erhalten. Nach Abdestillieren des Äthers und Xylols blieb kein Rückstand. Es war daher nur die Annahme möglich, daß der Ester in Benzoesäure und Toluol gespalten und letzteres unbemerkt mit den Lösungsmitteln überdestilliert war. Der Versuch wurde daher wiederholt, wobei das Augenmerk hauptsächlich auf das Toluol gerichtet war. Auch hier wurden 94 % Benzoesäure gefunden, aber keine ausgesprochene Toluol-Fraktion beobachtet, da das Thermometer vom Siedepunkt des Äthers stetig bis zu dem des Xylols stieg. Durch Destilla-

tion von Gemischen aus 10 ccm Äther, 3 g Toluol und 20 g Xylol stellten wir fest, daß mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln eine Trennung nicht zu erzielen war.

Um die theoretisch angenommene und bereits früher mitgeteilte merkwürdige Spaltung experimentell festzustellen, versuchten wir die

Hydrierung des Benzoesäure-benzhydylesters.

5 g der Verbindung $C_6H_5.CO.O.CH(C_6H_5)_2$, gelöst in 20 g Xylol, wurden mit 15 g Bariumsulfat-Palladium-Katalysator 6 Stdn. hydriert. Es wurden 2 g Benzoesäure (94 %) erhalten. Die bei 18 mm Druck vorgenommene Vakuum-Destillation ergab eine bei 144° übergehende, nach Orangen riechende Flüssigkeit, die bald krystallinisch erstarrte. Sie erwies sich durch ihren Schmelzpunkt (26°) und ihren Siedepunkt (261°) als das erwartete Diphenylmethan. Seine Menge betrug 3 g (94 %).

Hydrierung von Phenyl-benzoat.

Um festzustellen, ob die erwähnte Spaltung auch bei Phenol-estern erfolgt, wurden 5 g Phenyl-benzoat wie oben behandelt.

Im Reaktionsprodukt fand sich keine Benzoesäure, es ließen sich 4.9 g Phenyl-benzoat (98 %) unverändert zurückerhalten.

Beeinflussung der Hydrierung von Benzoesäure-benzylester.

Um festzustellen, in welcher Weise obige Spaltung verhindert werden könne, wurde Benzoesäure-benzylester unter Zugabe kleiner Mengen Chinolin hydriert.

Wegen der oben beschriebenen Schwierigkeit, das Toluol zu erfassen, wurden zur Feststellung, in welchem Umfange die Spaltung erfolgt war, die Benzoesäure und die Menge des unveränderten Ausgangsmaterials bestimmt. Bei Anwendung von 5 g Benzoesäure-benzylester in 20 g Xylol und 1.5 g Katalysator ergaben sich bei 5-stündiger Wasserstoff-Einwirkung folgende Resultate:

1. Mit 0.2 mg Chinolin 2.7 g Benzoesäure (94 %), kein Ester.
2. Mit 0.4 mg Chinolin 2.4 g Benzoesäure (84 %), 0.5 g Ester (10 %).
3. Mit 1 mg Chinolin 2.1 g Benzoesäure (73 %), 1 g Ester (20 %).

Demnach war mit steigendem Chinolin-Zusatz eine wachsende Behinderung der Esterspaltung zu beobachten.

Toluol als Lösungsmittel.

5 g Benzoesäure-benzylester wurden in 20 g Toluol gelöst und mit 1.5 g Katalysator 5 Stdn. hydriert. Die Aufarbeitung des Versuchs

ergab keine Benzoesäure, es wurden 4.6 g (92 %) des Ausgangsmaterials zurückerhalten. Eine merkliche Esterspaltung war mithin nicht erfolgt.

Die Resultate sind in folgender Zusammenstellung übersichtlich.

Benzoesäure-benzylester:
in Xylol:

Nr.	Besondere Umstände, Zusätze usw.	Angewandte Menge			Dauer Stdn.	Prozentuale Ergebnisse an		Unverändertes Ausgangsmaterial %
		Ester	Xylol	Katalysator		Benzoesäure	Toluol	
1	—	10	40	3	6½	94	nicht faßbar	—
2	0.2 mg Chinolin	5	20	1.5	5	94	»	—
3	0.4 » »	5	20	1.5	5	84	»	10
4	1.0 » »	5	20	1.5	5	78	»	20

in Toluol:

5	—	5	Toluol 20	1.5	5	—	—	92
---	---	---	--------------	-----	---	---	---	----

Benzoesäure-benzhydylester:

6	—	5	Xylol 20	1.5	6	94	Diphenyl- methan 94	—
---	---	---	-------------	-----	---	----	---------------------------	---

Phenyl-benzoat:

7	—	5	20	1.5	4	—	Benzol —	98
---	---	---	----	-----	---	---	-------------	----

Hydrierung von Benzaldehyd.

A. Lösungsmittel Toluol.

Der anzuwendende Benzaldehyd wurde frisch destilliert und in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt.

5 g Benzaldehyd wurden in 20 g Toluol gelöst und mit 1.5 g Katalysator der Wasserstoff-Einwirkung ausgesetzt. Wie bei den Ester-Reduktionen konnte auch hier das Ende der Reaktion nicht ermittelt werden, sondern der Versuch mußte zu einer willkürlich gewählten Zeit abgebrochen werden. Nach 3½ Stdn. wurde der Katalysator abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und mit Sodalösung geschüttelt. Benzoesäure war nicht entstanden. Mittels Natriumbisulfits konnten 3.5 g Aldehyd (70 %) zurückgewonnen werden. Durch Destillation wurden 0.5 g (11 %) Dibenzyläther vom Sdp. 293° gewonnen.

B. Lösungsmittel Xylol.

Bei einer Versuchsanordnung wie oben wurden 0.3 g (6 %) Benzaldehyd nach 6½ Stdn. erhalten. Die Vakuum-Destillation gab zwei

Fraktionen. Bei 105° 0.4 g (8 %) Benzylalkohol identifiziert als Diphenylbenzyl-urethan, bei 167–168° 2.4 g (52 %) Dibenzyläther (Sdp 295°). Seine Identität wurde durch Elementaranalyse festgestellt.

Hydrierung von Benzaldehyd unter Katalysator-Beeinflussung.

1. 5 g Benzaldehyd in 15 g Xylol wurden mit 1.5 g Katalysator unter Zugabe von 2 mg Chinolin, das in weiteren 5 g Xylol gelöst war, 6½ Stdn. hydriert. Es blieben 1.8 g (36 %) Aldehyd unverändert.

Die Vakuum-Destillation ergab 1.5 g Benzylalkohol (30 %) und 0.85 g Dibenzyläther (18 %).

2. Mit 5 mg Chinolin, 6½ Stdn. Dauer: 2 g Aldehyd (40 %), 1.6 g Alkohol (32 %), 0.73 g Dibenzyläther (16 %).

3. 5 mg Chinolin, 7 Stdn. Dauer: 2.2 g Aldehyd (44 %), 1.52 g Alkohol (30 %), 0.5 g Dibenzyläther (11 %).

4. 10 mg Chinolin, 6 Stdn. Dauer: 1.25 g Aldehyd (25 %), 2.3 g Alkohol (45 %), 0.36 g Benzyläther (8 %).

5. 10 mg geschwefeltes Chinolin, 7 Stdn. Dauer: 2.5 g Aldehyd (52 %), 1.62 g Alkohol (32 %), kein Benzyläther.

Berücksichtigt man, daß die Menge des umgesetzten Aldehyds von der Dauer der Reaktion abhängt und berechnet die Ausbeuten auf die umgesetzte Menge, so ergeben sich folgende Prozentzahlen:

Versuch	Benzylalkohol	Benzyläther
1	47	28
2	53	26
3	54	20
4	60	11
5	64	—

Benzylalkohol und Palladium.

5 g Benzylalkohol, in 10 ccm Xylol gelöst, werden mit 2 g Palladium-Bariumsulfat 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Es wurden gefunden:

5 % Benzaldehyd, 50 % Benzylalkohol,
12 » Dibenzyläther, 2 » nicht Destillierbares.

Der Benzaldehyd ist auf dem Wege der normalen Dehydrierung entstanden zu denken, der Dibenzyläther durch Kondensationswirkung des Katalysators. Um zu entscheiden, ob hierbei das Palladium oder das Bariumsulfat die Hauptrolle spielte, wurde der gleiche Versuch mit reinem Bariumsulfat wiederholt. Hierbei konnte lediglich unveränderter Benzylalkohol zurückgewonnen werden. Nebenprodukte, außer ca. 0.1 g Undestillierbares, wurden nicht beobachtet.