

257. C. Kelber: Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur: Der Einfluß der Art und Stellung der Halogene in organischen Halogenverbindungen auf die Entfernung des Halogens durch katalytische Hydrogenisation.

[5. Mitteilung, aus dem Labor. von Krämer & Flammer, Heilbronn.]

(Eingegangen am 27. Juli 1921.)

Bei der Bestimmung des Halogens in organischen Halogenverbindungen durch katalytische Hydrogenisation¹⁾ mit Nickel und Wasserstoff fällt es auf, daß im allgemeinen die Chlorverbindungen das Halogen wesentlich schwerer entfernen lassen als die Bromderivate, und, daß der Ersatz des Halogens durch Wasserstoff in Jodverbindungen am schnellsten vor sich geht.

Es war für mich aus verschiedenen Gründen von Interesse, diesen Vorgang zu studieren. Außer halogenhaltigen aliphatischen Substanzen habe ich auch solche der aromatischen Reihe herangezogen, um zu erfahren, in welcher Weise neben der Art des Halogens die Stellung im Kern und die übrigen Substituenten einen Einfluß bei der Hydrogenisation ausüben.

Bei den bis jetzt untersuchten Halogenverbindungen hat sich gezeigt, daß die Schnelligkeit der Entfernung des Halogens durch Katalyse mit dem Atomgewicht des Halogens wächst und Halogen in aromatischen Verbindungen meist leichter eliminiert wird, als in aliphatischen. Mit Zunahme der Atomgewichte der Halogene nimmt dieser Unterschied zwischen den aromatischen und aliphatischen Halogenverbindungen ab; so verläuft der Ersatz des Jods durch Wasserstoff bei beiden mit ungefähr der gleichen Geschwindigkeit.

Bei aromatischen Verbindungen, in welchen neben dem Halogen noch ein anderer Substituent vorhanden ist, wird das in 1.2-Stellung befindliche Halogen am schwersten, das in 1.4-Stellung vorhandene am leichtesten durch Wasserstoff ersetzt.

Vorläufig habe ich die Versuche auf die Halogen-essigsäuren, Alkyl- und Aryl-halogen-essigsäuren, Halogen-benzoesäuren, Halogen-phenole und Halogen-kresole beschränkt — Verbindungen, welche wegen ihrer Löslichkeit in wäßrigen²⁾ Alkalien sich besonders für diese Studien eignen.

Zur Ausführung der Katalyse wird je ein Gramm-Millimol der Substanz in überschüssiger, wäßriger Kalilauge gelöst und in die

¹⁾ B. 50, 305 [1917].

²⁾ Vergl. dazu den Einfluß nicht-wäßriger Lösungsmittel (B. 49, 55 [1916]).

Schüttel-Ente¹⁾ gebracht, in welcher vorher 3 g Nickel²⁾, in Wasser suspendiert, mit Wasserstoff bis zur Sättigung geschüttelt wurden. Die beim Schütteln einsetzende Wasserstoff-Aufnahme wurde alle 30—60 Sek. kontrolliert und die Werte, reduziert auf 0° und 760 mm, festgestellt. Der berechnete Wert für Wasserstoff war für alle Verbindungen 22.4 ccm (0°, 760 mm).

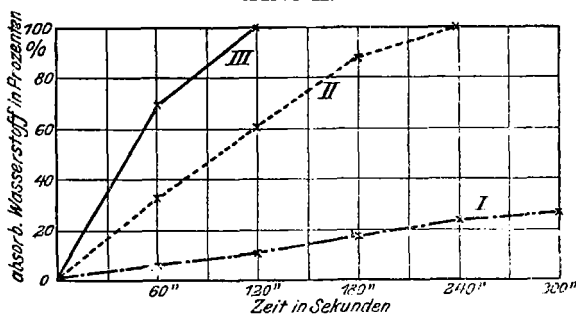
Halogen-essigsäuren.

Beim Vergleich der Halogen-essigsäuren fällt die außerordentlich langsame Eliminierung des Chlors in der Chlor-essigsäure und die rapide Aufnahme von Wasserstoff durch die Jod-essigsäure auf. Die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Aufnahme bei der Brom-essigsäure liegt zwischen den beiden anderen. (Kurve A.)

Halogen-essigsäuren.

Monohalogen-essigsäuren	Gewicht g	Wasserstoff-Aufnahme in Sekunden, ccm (0°, 760 mm)				
		60"	120"	180"	240"	300"
Chlorsäure	0.0945	1.2	2.5	3.8	5.0	5.6
Bromsäure	0.1390	7	13	19	22.4	—
Jodsäure	0.1859	15	22.4	—	—	—

Kurve A.



Chlor (I)-, Brom (II)-, Jod (III)-essigsäure.

Der Wert 22.4 ccm Wasserstoff ist in allen Kurven gleich 100 % gesetzt.

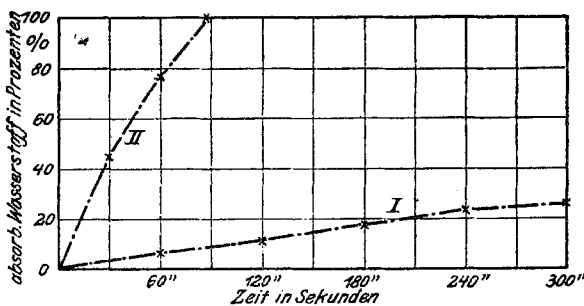
Ersetzt man in den Halogen-essigsäuren einen Wasserstoff durch die Methyl- oder Phenyl-Gruppe, so wird die Schnelligkeit der Katalyse bedeutend erhöht. Ein Gramm-Millimol Chlor-essigsäure nimmt in 2700 Sek. den berechneten Wasserstoff auf, Phenyl-chlor-

¹⁾ B. 50, 307 [1917].

²⁾ Die Herstellung geschah nach der in den B. 49, 59 [1916] gegebenen Vorschrift.

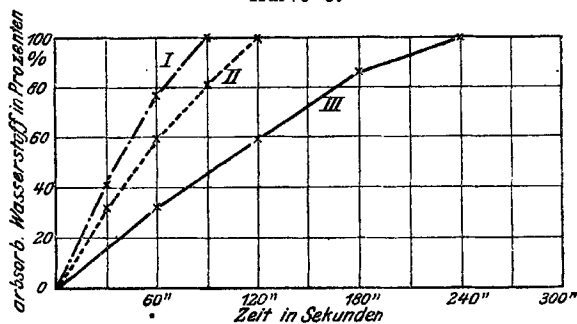
essigsäure dagegen benötigt hierzu nur 90 Sek. (Kurve B). Bei der Brom-essigsäure ist die Katalyse in 240 Sek. beendet, gegen 120 Sek. bei der α -Brom-propionsäure und 90 Sek. bei der Phenyl-brom-essigsäure. (Kurve C.)

Kurve B.



Chlor-essigsäure (I), Phenyl-chlor-essigsäure (II).

Kurve C.

Phenyl-brom-essigsäure (I), α -Brom-propionsäure (II), Brom-essigsäure (III).

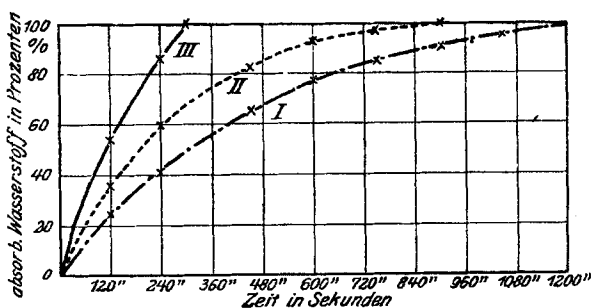
Halogen-benzoesäuren.

Ebenso wie bei den Halogen-essigsäuren steigt bei der Hydrogenisation der Halogen-benzoesäuren die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Aufnahme mit der Zunahme des Atomgewichts des Halogens.

Die Chlor-benzoesäuren werden je nach Stellung des Halogens zur Carboxylgruppe verschieden schnell entchlort. Die Chlor-2-benzoesäure nimmt in 1200 Sek., die Chlor-3-benzoesäure in 900 Sek., die Chlor-4-benzoesäure in 300 Sek. die berechnete Menge Wasserstoff auf. (Kurve D.)

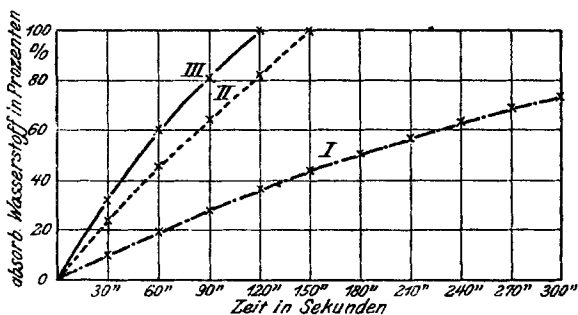
Ähnlich verhalten sich die Brom-benzoesäuren, die Hydrogenisationszeiten der Brom-2-, Brom-3-, Brom-4-benzoesäure sind 600, 150 und 120 Sek. (Kurve E.)

Kurve D.



Chlor-2-benzoessäure (I), Chlor-3-benzoessäure (II), Chlor-4-benzoessäure (III).

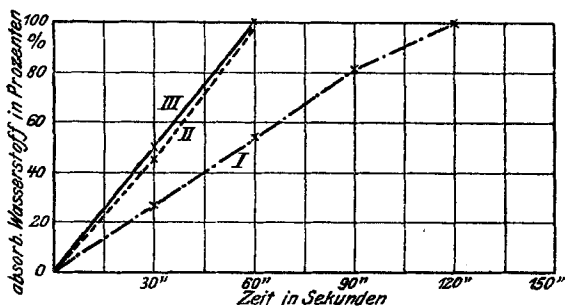
Kurve E.



Brom-2-benzoessäure (I), Brom-3-benzoessäure (II), Brom-4-benzoessäure (III).

Die Unterschiede bei den Jod-benzoessäuren sind wesentlich geringer. Während die Jod-2-benzoessäure 120 Sek. zur Hydrogenisation benötigt, ist bei der Jod-3- und Jod-4-benzoessäure die Wasserstoff-Aufnahme in der gleichen Zeit beendet. (Kurve F.)

Kurve F.



Jod-2-benzoessäure (I), Jod-3-benzoessäure (II), Jod-4-benzoessäure (III).

Halogen-benzoesäuren.

Halogen- benzoesäure	Gewicht g	Wasserstoff-Aufnahme in Sekunden, ccm (0°, 760 mm)															
		30"	60"	90"	120"	150"	180"	210"	240"	270"	300"	450"	600"	750"	900"	1050"	1200"
Chlor-2-	0.1565	2	4	5	6	7	7.5	8	9	10	11	15	17	18.5	20	21.5	22.4
Chlor-3-	0.1565	2	4	6	8	9.5	11	12.5	14	15	16	18	20	21.5	22.4	—	—
Chlor-4-	0.1565	4	7	9.5	12	14	16	17.5	19	20.9	22.4	—	—	—	—	—	—
Brom-2-	0.2010	2	4	6	8	9.5	11	12.5	14	15	16	20	22.4	—	—	—	—
Brom-3-	0.2010	5	10	14	18	22.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Brom-4-	0.2010	7	13	18	22.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Jod-2-	0.2480	6	12	18	22.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Jod-3-	0.2480	10	22.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Jod-4-	0.2480	11	22.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Halogen-phenole.

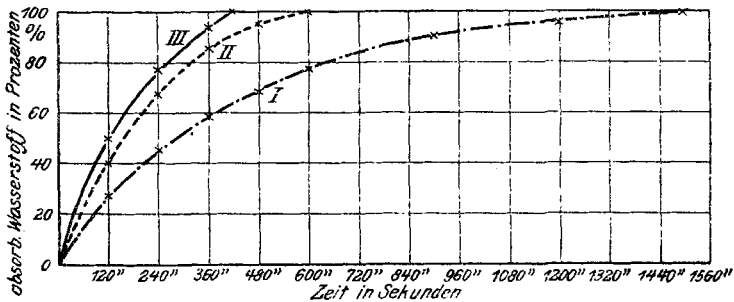
Verbindung	Gewicht g	Wasserstoff-Aufnahme in Sekunden, ccm (0°, 760 mm)														
		60"	120"	180"	240"	300"	360"	420"	480"	540"	600"	900"	1200"	1500"		
Chlor-2-phenol	0.1285	3	6	8	10	11.5	13	14	15	16	17	20	21	22	21	22
Chlor-3-phenol	0.1285	5	9	12	15	17	19	20	21	21.5	22	—	—	—	—	—
Chlor-4-phenol	0.1285	6	11	14	17	19	21	22	—	—	—	—	—	—	—	—
Brom-2-phenol	0.1780	9	15	19	20	21	22	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Brom-4-phenol	0.1780	12	22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Jod-4-phenol	0.2200	22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Methyl-2-chlor-4-phenol	0.1425	3	5	7	9	11	13	15	16	17	18	22	—	—	—	—
Methyl-3-chlor-6-phenol	0.1425	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	15	18	22	—	—
Methyl-3-chlor-4-phenol	0.1425	3	6	8	10	12	14	15	16	17	18	22	—	—	—	—
Methyl-4-chlor-6-phenol	0.1425	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	15	18	22	—	—

Halogen-phenole und Halogen-kresole.

In gleicher Weise wie bei den Halogen-benzoesäuren ist bei den Halogen-phenolen die Art des Halogens und die Stellung zur Hydroxylgruppe auf die Geschwindigkeit der Entfernung des Halogens von großem Einfluß. So verhalten sich die Hydrogenisations-Zahlen von Chlor-4-, Brom-4- und Jod-4-phenole wie 420 zu 120 zu 60. Bei den Chlor-phenolen ist Chlor-2-phenol in 1500, Chlor-3-phenol in 600, Chlor-4-phenol in 420 Sek. hydriert (Kurve G). Brom-2- und Brom-4-phenol weisen Hydrogenisations-Zeiten von 360 bzw. 120 Sek. auf.

Die Prüfung einiger Methyl-chlor-phenole ergab Beschleunigung der Hydrierung bei den Methyl-chlor-4-phenolen gegenüber den Methyl-chlor-6-phenolen; im Vergleich zu den Chlor-phenolen verlief die Wasserstoff-Aufnahme bei den Methyl-chlor-phenolen erheblich langsamer.

Kurve G.



Chlor-2-phenol (I), Chlor-3-phenol (II), Chlor-4-phenol (III).

Frl. H. Rheinheimer, die mich bei dieser Arbeit vorzüglich unterstützte, spreche ich meinen besten Dank aus, Frl. L. zur Linden danke ich für die Nachprüfung einiger Versuche.

Die Versuche werden fortgesetzt.