

## 24. N. Zelinsky und P. Borisoff: Über die katalytische Hydrogenisation von Pyridin.

[Aus d. Organ. Laborat. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 16. November 1923.)

Schon 1907 versuchte Padoa<sup>1)</sup>, Pyridin mit Hilfe von Nickel zu hydrogenisieren, vermochte aber in den Hydrogenisationsprodukten so gut wie kein Piperidin nachzuweisen. Sabatier und Mailhe<sup>2)</sup> verwandten ebenfalls Nickel zur Reduktion von Pyridin, konnten aber, in den Temperaturgrenzen von 120—220°, nur die Aufspaltung des Pyridin-Ringes feststellen unter Bildung von Amylamin; bei höheren Temperaturen ging der Zerfall bis zu Ammoniak und Pentan. Sabatier bemerkte dann<sup>3)</sup>, daß die von Ciamician beobachtete leichte Dehydrogenisation von Piperidin unter dem Einfluß von Nickel umso verständlicher erscheint, als das Pyridin selbst durch direkte Hydrogenisation nicht zu reduzieren ist.

Skita und Meyer<sup>4)</sup> versuchten nunmehr, da die heterocyclischen Systeme im allgemeinen, und das Pyridin im besonderen, sich nach der Methode von Sabatier und Senderens, sowie nach Ipatiew unter erhöhtem Druck nicht reduzieren lassen, die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen, zu welchem Zweck kolloidale Lösungen von Platin und Palladium notwendig sind. Sie vermochten so, das Pyridin fast quantitativ zu hydrieren. Weiterhin haben Skita und Brunner<sup>5)</sup> dann mit Hilfe von kolloidalen Platinlösungen mit Erfolg auch die Homologen des Pyridins hydriert. Diese schöne Methode, die auf den Arbeiten von Paal basiert und allgemein zur Hydrogenisation von ungesättigten Verbindungen geeignet ist, kann jedoch bei Anwendung größerer Mengen Material nicht in Frage kommen. Wir unternahmen es nun, die katalytische Wirkung von Platin und Palladium unter solchen Bedingungen zu studieren, bei welchen die Dämpfe von Pyridin über den Katalysator in einer Wasserstoff-Atmosphäre hinweg geleitet werden.

### Beschreibung der Versuche.

Das von uns benötigte Platin- bzw. Palladiumschwarz haben wir nach den Angaben von Löw<sup>6)</sup> dargestellt, jedoch die Abscheidung der Metalle auf reinen, ausgeglühten Asbestfäden bewirkt. Das so auf eine große Oberfläche verteilte Metall besitzt, wie wir bei vielen Versuchen feststellen konnten, einen sehr hohen Grad von Aktivität.

Um solchen platinieren oder palladierten Asbest zu erhalten, von dessen Eigenschaften wir seit langem bei unseren Reduktionsversuchen ausgiebigen Gebrauch machen, verfahren wir wie folgt: Ganz reiner, mit Säure gewaschener und dann ausgeglühter Asbest wird mit konzentrierten, schwach sauren Lösungen von Platin- bzw. Palladiumchlorid durchtränkt. Die Aufsaugung der Flüssigkeit durch die Asbestfäden wird durch Erwärmen im Wasserbade befördert. Dazu werden die Fäden in der Kälte mit (35—40-proz.) Formalin behandelt, wobei auf 1g Metall bei Anwendung von Platinchlorid je 2.5—3, beim Arbeiten mit Palladiumchlorid jedoch je 4.5—5 ccm Formalin in Anwendung kommen, die von den Asbestfäden ebenfalls noch aufgenommen werden. Für die gleichmäßige Verteilung des Metalls

<sup>1)</sup> R. A. L. 16, I 818 [1907].      <sup>2)</sup> C. r. 144, 784 [1907].

<sup>3)</sup> B. 44, 1984 [1911].

<sup>4)</sup> B. 49, 1597 [1916].

<sup>5)</sup> B. 49, 1597 [1916].

<sup>6)</sup> B. 23, 289 [1890]; vergl. auch Willstätter, B. 45, 1472 [1912] und Feulgen, C. 1921, I 782.

ist es vorteilhaft, die Asbestfäden direkt mit dem konzentrierten Metallchlorid-Lösungen und dem Formalin zu durchtränken. Nach dem Abkühlen (Schnee und Wasser) gibt man langsam das — auf Formalin bezogen — anderthalbfache Gewicht konzentrierter (40—50-proz.) Ätznatronlauge hinzu. Das Metall schlägt sich schon in der Kälte unter gleichmäßiger Schwärzung der Masse nieder, jedoch wird die Reaktion durch Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt. Man gibt nun reichlich Wasser hinzu und wäscht die Asbestmasse aus, bis sie möglichst frei von Salzen und Alkali ist; hierauf bringt man die schwarzen Asbestfäden in eine schwache Essigsäure-Lösung, um die letzten Spuren von Alkali zu entfernen; schließlich wird abgesaugt und bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Der so behandelte, bei 110° im Trockenschrank kurze Zeit getrocknete, schwarz gefärbte Asbest stellt einen sehr brauchbaren, hochaktiven, sowohl Hydro- als auch Dehydrogenisations-Reaktionen vermittelnden Katalysator dar, dessen Wirkungsgrad den der käuflichen platinieren bzw. palladierten Asbestpräparate bei weitem übertrifft.

Bei der Reduktion von Pyridin gingen wir von einem käuflichen (Kahlbaum-)Präparat aus, das vor dem Versuch frisch destilliert wurde. Der platinierter 40-proz. Asbest wurde in einer Menge von 8 g in gleichmäßiger Schicht auf 70 cm in einem 1 m langen Rohre von 14 mm Weite verteilt und im elektrischen Ofen in einer Wasserstoff-Atmosphäre auf 150° erhitzt; hierauf wurde langsam — 10 Tropfen in der Minute — mittels Tropftrichters mit der Zuführung von Pyridin bei der erwähnten Temperatur begonnen. Nach dem ersten Überleiten der Pyridin-Dämpfe über den Katalysator ging das Kondensat zwischen 104—106° über; sein Brechungsindex betrug  $n_{17} = 1.4610$ , während der des Ausgangs-Pyridins zu 1.5092 ermittelt worden war. Es genügte demnach ein 1-maliges Überleiten des Pyridins in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas über den platinieren Asbest, um reines Piperidin zu erhalten (das frisch von Kahlbaum bezogene Piperidin zeigte  $n_{13} = 1.4602$ ).

Um zu sehen, ob der für die Reduktion von Pyridin bereits gebrauchte Katalysator seine Aktivität gegenüber anderen Substanzen beibehält, haben wir gleich hinter dem Pyridin eine gewisse Menge Benzol durch das Rohr getrieben. Schon nach 1-maligem Durchleiten der Benzoldämpfe fiel der Brechungsindex des Kondensats auf  $n_{17} = 1.4336$ ; der Wert für Cyclohexan beträgt  $n_{17} = 1.4246$ . Demnach wird Platinschwarz bei 150° durch Pyridin nicht vergiftet. Wir erwähnen diesen Umstand, da, wie wir weiter unten sehen werden, beim Palladiumschwarz die Verhältnisse etwas anders liegen.

Gebraucht man den zur Reduktion von Pyridin benutzten platinieren Asbest zur Dehydrogenation von Piperidin, welche Reaktion schon bei ca. 250° außerordentlich glatt verläuft, so büßt der Katalysator die Fähigkeit, Hydrogenisationsprozesse zu vermitteln, gänzlich ein, und zwar gilt dies nicht nur gegenüber Pyridin, sondern auch gegenüber Benzol. Er ist nun nicht mehr imstande, die Dehydrogenation von Cyclohexan zu bewirken, behält aber weiter die Fähigkeit, Piperidin zu dehydrogenisieren.

#### Hydrogenisation von Pyridin unter dem Einfluß von Palladiumschwarz.

Ein 90 cm langes, 20 mm weites Rohr wurde mit einer 60 cm langen Schicht von 18 g 45-proz. Palladiumasbest beschickt. Dies Rohr diente zuerst zur Hydrogenisation von Benzol, wobei in 4 Tagen einige hundert Gramm Cyclohexan erhalten wurden. Nachdem bei 150° durch einen

trocknen Wasserstoff-Strom die letzten Spuren von Cyclohexan verdrängt worden waren, wurde das Rohr unmittelbar zur Hydrogenisation von Pyridin (8 Tropfen in 1 Min.) verwandt. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde., in welcher Zeit 10 g Pyridin im Wasserstoff-Strom durch das Rohr hindurch gingen, sammelten sich in der gut gekühlten Vorlage 10.6 g des Kondensates, welches sich als reines Piperidin erwies. Es ging restlos zwischen  $105^{\circ}$  und  $106^{\circ}$  über;  $n_{15} = 1.4564$ . Die Dampfdichte der Substanz wurde nach V. Meyer ermittelt. 0.0951 g Sbst. verdrängten 27.1 ccm Stickstoff ( $15^{\circ}$ , 736 mm), woraus das Mol.-Gew. sich zu 86.4 berechnet; die Theorie verlangt 85.

Für die folgenden Operationen wurden viel größere Pyridinmengen (frisch destilliert) verwendet. Geht das Pyridin durch das Rohr etwas rascher, als oben angegeben, so weist der Brechungsindex der Kondensate auf die Anwesenheit von gewissen Mengen an nicht reduziertem Pyridin hin; es wurden z. B. Werte von  $n_{15} = 1.4729, 1.4782, 1.4690$  ermittelt; in diesem Falle muß das Kondensat erneut durch das Rohr geschickt werden. Beim Arbeiten in demselben Rohr vermochten wir im Laufe von 3 Tagen eine Menge von Kondensat zu erhalten, welche uns bei der ersten Fraktionierung 500 g reines Piperidin mit den oben angeführten Konstanten ergab.

Wie ersichtlich, ist Platin und in noch höherem Maße Palladium unter den von uns ermittelten Bedingungen in ausgezeichneter Weise für die katalytische Hydrogenisation von Pyridin, und zwar ohne Anwendung von Druck, geeignet. Bei dieser Arbeitsweise findet keine tiefgreifende Zersetzung oder Spaltung des Pyridin-Ringes statt, wie das beim Arbeiten mit Nickel der Fall ist. Ferner ist klar, daß die beschriebene Methode der von Skita und seinen Mitarbeitern, welche nur für kleine Substanzmengen geeignet erscheint, überlegen ist.

Das mit dem palladierten Asbest beschickte Rohr, welches uns  $\frac{1}{2}$  kg Piperidin ergeben hat, wird von uns aufbewahrt, da wir gelegentlich mit neuen Pyridinmengen feststellen wollen, wie lange der Katalysator seine Aktivität überhaupt beizubehalten vermag bzw. wie derselbe am einfachsten zu regenerieren ist.

Ein anderes Rohr mit palladiertem Asbest, welches bereits zur Reduktion von Benzol gedient hatte, wurde mit dem gleichen befriedigenden Erfolge (wie oben bereits erwähnt) zur Hydrogenisation von Pyridin verwandt. Nachdem 10 g Pyridin beim Durchleiten der Dämpfe durch das Rohr in Piperidin verwandelt worden waren, wurden durch längeres Durchleiten von Wasserstoffgas bei  $150^{\circ}$  die letzten Spuren von Piperidin verdrängt und darauf mit einer Geschwindigkeit von 8—10 Tropfen in 1 Min. Benzol durchgeleitet. Die Hydrogenisation von Benzol blieb nun fast gänzlich aus: Die verschiedenen Anteile des Kondensates zeigten:  $n_{15} = 1.4986, 1.4956, 1.4932$ . Das Benzol wurde demnach kaum angegriffen, was darauf schließen läßt, daß der Palladium-Katalysator nach der geleisteten Reduktion von Pyridin für das Benzol nunmehr vergiftet ist und seine Reduktionswirkungen gegenüber diesem Kohlenwasserstoff eingebüßt hat. Dagegen bleibt seine Aktivität gegenüber Pyridin erhalten, da letzteres von ihm mit der gleichen Leichtigkeit wie vorher zu Piperidin reduziert wird.

Wir ersehen hieraus, daß Palladium sich anders verhält als Platin, da es nach der Reduktion von Pyridin gegenüber Benzol als unbrauchbar angesehen werden muß.

#### Dehydrogenisation von Piperidin.

Platinierter, wie auch palladierter Asbest vermag bei einer Erhöhung der Temperatur auf etwa  $250^{\circ}$  Piperidin mit Leichtigkeit zu dehydrogeni-

sieren. Schon nach einem 1-maligen Durchgang wächst der Brechungsindex beträchtlich ( $n_{15} = 1.4908$ ), und es wird fast vollständige Dehydrogenisation erreicht. Dieses Dehydrogenisationsvermögen bleibt für das Piperidin erhalten, geht aber für das Cyclohexan gänzlich verloren, da hier auch nicht einmal Spuren von Wasserstoff entbunden werden. Nach dem Abkühlen des Rohres im Wasserstoff-Strom bei  $150^{\circ}$  zeigen beide Katalysatoren überhaupt kein Reduktionsvermögen mehr, behalten jedoch ihre Dehydrogenisationswirkung für Piperidin bei.

In bezug auf weniger stark metallisierte Asbestfäden zeigte sich, daß auch nur 10-proz. Palladiumasbest noch gute Reduktionswirkungen gegenüber Pyridin besitzt; denn schon nach 1-maligem Durchleiten beobachteten wir in zwei Versuchen, die mit einem kleinen Rohr ausgeführt wurden, welches 8 g 10-proz. Palladiumasbest, d. h. nur 0.8 g Palladiumschwarz, enthielt, für das Kondensat:  $n_{15} = 1.4646$  und  $1.4604$ .

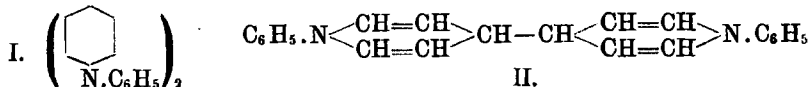
**25. E. Weitz, Th. König und L. v. Wistinghausen: Über freie Ammonium-Radikale, V.: Vergleich von *N,N'*-Dibenzyl- und *N,N'*-Diphenyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridinium<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1923.)

In unseren vorhergehenden Mitteilungen<sup>2)</sup> über freie Pyridinium-Radikale sind hauptsächlich *N*-benzyl-haltige Produkte behandelt worden. Während nun die entsprechenden *N*-Alkyl-Verbindungen sich anscheinend im Verhalten kaum von den benzyl-substituierten unterscheiden, hat die genauere Untersuchung der *N*-Phenyl-Körper jetzt verschiedene neue Gesichtspunkte ergeben.

Schon die Reduktion des *N*-Phenyl-pyridiniumchlorids verläuft recht merkwürdig: Reduziert man nach der von A. W. Hofmann<sup>3)</sup> angewandten Methode in wäßriger Lösung mit Na-Amalgam, so entsteht die erwartete »Leukoverbindung«<sup>4)</sup> Bis-*N*-phenyl-pyridinium (I) bzw. *N,N'*-Diphenyl-tetrahydro-dipyridyl (II) nur in kleiner



Menge, weit überwiegend bildet sich ein monomolekulares Produkt, *N*-Phenyl-(1.4- oder 1.2-)dihydro-pyridin (III oder IV), dessen Natur sich aus seiner Zusammensetzung, dem Mol.-Gew. und der Umwandlung (durch Jod) in *N*-Phenyl-pyridiniumjodid ergibt. Arbeitet man hingegen in dauernd neutraler (bzw. eben saurer) Lösung, z. B. mit Na-Amalgam + Al-Salz, so bildet sich nur die Leukoverbindung; hält man andererseits die Reduktionsflüssigkeit von vornherein alkalisch, so entsteht fast ausschließlich das Dihydroprodukt.

<sup>1)</sup> Die hier mitgeteilten Dinge sind größtenteils am 19. Januar d. J. im Bezirksverein Braunschweig des »Vereins Deutscher Chemiker« (s. Z. Ang. 36, 172 [1923]) und am 12. Mai d. J. in Hannover auf der Hauptversammlung der »Deutschen Bunsen-Gesellschaft« (s. Ch. Z. 47, 442 [1923]) von mir vorgetragen worden. Weitz.

<sup>2)</sup> B. 55, 395, 2864 [1922]. <sup>3)</sup> B. 14, 1503 [1881].

<sup>4)</sup> Über die Formulierung und Bezeichnung s. B. 55, 402, 2867 [1922].